



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 337 936**

51 Int. Cl.:
C09J 123/08 (2006.01)
C08F 210/02 (2006.01)
C08L 23/08 (2006.01)
C08F 2/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07022008 .2**
96 Fecha de presentación : **17.09.2004**
97 Número de publicación de la solicitud: **1905807**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **02.04.2008**

54 Título: **Interpolímeros adecuados para usar en colas termoplásticas y procesos para prepararlos.**

30 Prioridad: **19.09.2003 US 504412 P**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
30.04.2010

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
30.04.2010

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

72 Inventor/es: **Karjaoa, Teresa y**
Kolthanner, Brian

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 337 936 T3

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

DESCRIPCIÓN

Interpolímeros adecuados para usar en colas termoplásticas y procesos para prepararlos.

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a un producto interpolímero de etileno caracterizado en al menos un aspecto, por tener propiedades mejoradas cuando se utiliza en una formulación de cola termoplástica. Los productos interpolímeros son útiles, por ejemplo, en aplicaciones tales como colas termoplásticas y también para impactos, modificación de betún y asfalto, adhesivos, dispersiones o látexes y artículos fabricados tales como, pero sin limitarse a ellos, espumas, películas, hojas, molduras, termoformas, perfiles y fibras.

Antecedentes de la invención

Los copolímeros y homopolímeros de etileno son una clase de polímeros olefínicos bien conocidos a partir de los cuales se producen diversos productos plásticos. Tales productos incluyen colas termoplásticas. Los polímeros usados para obtener tales adhesivos se pueden preparar a partir de etileno, opcionalmente con uno o más monómeros copolimerizables. Un proceso usado para producir copolímeros y homopolímeros de etileno implica el uso de un catalizador de coordinación, tal como un catalizador Ziegler-Natta catalyst, a bajas presiones. Los catalizadores Ziegler-Natta convencionales están compuestos típicamente de muchos tipos de especies catalíticas, teniendo cada una diferentes estados de oxidación del metal y diferentes entornos de coordinación con los ligandos. Los ejemplos de tales sistemas heterogéneos son conocidos e incluyen haluros metálicos activados mediante un cocatalizador organometálico, tal como cloruro de titanio soportado sobre cloruro de magnesio, activado con compuestos de trialkilaluminio. Debido a que estos sistemas contienen más de una especie catalítica, tienen sitios de polimerización con diferentes actividades y distintas capacidades para incorporar comonómero en una cadena de polímero. La consecuencia de tal química con múltiples sitios es un producto con bajo control de la arquitectura de la cadena de polímero, cuando se compara con una cadena próxima. Además, las diferencias en el sitio del catalizador individual producen polímeros de peso molecular elevado en algunos sitios y peso molecular bajo en otros, dando como resultado un polímero con una composición heterogénea. La distribución de pesos moleculares (dada por M_w/M_n , denominado también índice de polidispersidad o "PDI" o "MWD") de tales polímeros puede ser bastante ancha. Para algunas combinaciones de heterogeneidad y MWD ancha, las propiedades mecánicas y otras de los polímeros, son en ocasiones menos deseables en ciertas aplicaciones que en otras.

Otra tecnología catalítica útil en la polimerización de olefinas se basa en la química de catalizadores homogéneos de sitio único, incluyendo metalocenos que son compuestos organometálicos que contienen uno o más ligandos ciclopentadienilo unidos a un metal, tal como hafnio, titanio, vanadio o zirconio. También se usa a menudo un cocatalizador, tal como metilaluminoxano oligomérico (denominado también metilalumoxano), para potenciar la actividad catalítica del catalizador.

La singularidad de catalizadores de sitio único, incluyendo metalocenos, reside en parte en la equivalencia estérica y electrónica de cada sitio activo del catalizador. Específicamente, estos catalizadores se caracterizan por tener un solo sitio químico, estable en lugar de una mezcla de sitios como se ha discutido anteriormente para los catalizadores Ziegler-Natta convencionales. El sistema resultante está compuesto de especies catalíticas que tienen una actividad y selectividad singular. Los polímeros producidos mediante tales catalizadores se denominan a menudo en la técnica resinas homogéneas o de sitio único.

Una consecuencia de tal reactividad singular es que por la variación en el componente metálico y/o en los ligandos y sustituyentes de ligandos del componente complejo de metal de transición del catalizador de sitio único, se puede obtener un millar de productos poliméricos. Estos incluyen oligómeros y polímeros con pesos moleculares (M_n) en el intervalo de 200 a más de 1.000.000. Además, variando el componente metálico y/o los ligandos y los sustituyentes de los ligandos del catalizador de sitio único, también es posible en interpolimerizaciones de etileno y alfa-olefina, variar la reactividad del comonómero del catalizador, tal que se incorporan niveles de comonómero muy diferentes a una concentración de comonómero dada. Por lo tanto, también es posible variar la densidad del producto a partir de productos con elevada incorporación de comonómero (dando como resultado densidades mayores que $0,900 \text{ g/cm}^3$), a productos con apenas incorporación de comonómero (dando como resultado densidades mayores que $0,950 \text{ g/cm}^3$), ambas con la misma concentración de comonómero en el reactor.

Un método para utilizar esta variación en la reactividad de catalizadores de sitio único, es emplear dos o más de tales catalizadores junto con una configuración de múltiples reactores, para producir las denominadas mezclas de resina en reactor, que son una combinación de productos obtenidos para cada catalizador. En este caso, existe la capacidad de: i) controlar las condiciones de polimerización en cada reactor independientemente, ii) controlar la contribución de cada producto del reactor a la composición polimérica final (la denominada razón de reparto en el reactor) y iii) proporcionar a cada reactor un catalizador de sitio único, permite a tal proceso producir un amplio intervalo de productos poliméricos que son combinaciones de cada producto del reactor. La capacidad de producir tales mezclas en el reactor en oposición a la mezcla posterior al reactor de los componentes preparados de manera separada tiene claras ventajas económicas, de flexibilidad del producto y del proceso en aplicaciones que buscan un producto que no se puede obtener en una configuración de un solo catalizador en un solo reactor o un solo catalizador en dos reactores.

ES 2 337 936 T3

Además, la compatibilidad mutua de mezclas de catalizadores de sitio único (en oposición a una mezcla de un catalizador de sitio único y uno Ziegler tradicional) también permite la posibilidad de producir un amplio intervalo de productos de mezcla en el reactor en un único reactor, incluso bajo las mismas condiciones de polimerización, introduciendo en el reactor catalizadores de sitio único con distintas reactividades del comonomero y/o cinéticas de terminación, y variando sus cantidades reactivas para dar las propiedades finales del polímero deseadas. De este modo, también se pueden preparar mezclas en el reactor, las cuales, de nuevo no se pueden obtener si no es por mezcla posterior al reactor de los componentes preparados por separado.

Hay una serie de ejemplos de ambos tipos de productos y procesos en la técnica anterior. Por ejemplo, la patente de EE.UU. nº 5.530.065 (Farley *et al.*) describe artículos termosoldados y películas termosoldables que comprenden una mezcla de polímero de un primer polímero que tiene una distribución de peso molecular y distribución de composición estrecha, y un segundo polímero que tienen una distribución de peso molecular y distribución de composición ancha.

Las patentes de EE.UU. nº. 5.382.630 y 5.382.631 (Stehling *et al.*) describen mezclas de interpolímeros de etileno lineal con propiedades mejoradas, obtenidas a partir de componentes que tienen una distribución de peso molecular estrecha ($M_w/M_n \leq 3$) y una distribución de composición ancha (CDBI > 50%).

La patente de EE.UU. nº 6.545.088 B1 (Kolthammer *et al.*) describe un proceso para polimerizar etileno, una alfa-olefina y opcionalmente un dieno, catalizado por un catalizador metaloceno en un solo reactor o en múltiples reactores.

La patente de EE.UU. nº 6.566.446 B1 (Kolthammer *et al.*) describe un proceso que comprende interpolimerizar un primer interpolímero homogéneo de etileno/alfa-olefina y al menos un segundo interpolímero homogéneo de etileno/alfa-olefina, usando al menos dos catalizadores con geometría restringida. Los catalizadores tienen diferentes reactividades tal que el primer interpolímero tiene una distribución de peso molecular estrecha y un contenido de comonomero muy elevado y peso molecular relativamente elevado, y el segundo interpolímero de etileno/alfa-olefina tiene una distribución de peso molecular estrecha y un contenido de comonomero bajo y un peso molecular inferior al del primer interpolímero. Los interpolímeros se pueden polimerizar en un solo reactor o diferentes reactores que funcionan en paralelo de series.

El documento WO 97/48735 (Canich *et al.*) describe un sistema catalizador de polimerización de olefinas, de metal de transición, mixto que comprende un catalizador de metal de transición de los últimos grupos y al menos un sistema catalizador diferente, seleccionado del grupo que consiste en sistemas catalizadores de metales de transición de los últimos grupos, sistemas catalizadores de metaloceno de metal de transición o sistemas catalizadores Ziegler-Natta.

La patente de EE.UU. nº 4.939.217 (Stricklen) describe un proceso para producir una poliolefina que tiene una distribución de peso molecular multimodal, en el que la polimerización se lleva a cabo en presencia de hidrógeno y un sistema catalizador que contiene alumoxano y al menos dos metalocenos diferentes teniendo cada uno diferentes constantes de velocidad de terminación de polimerización de olefinas.

La patente de EE.UU. nº 4.937.299 (Ewen *et al.*) describe mezclas en reactor de poliolefinas obtenidas por polimerización de etileno y alfa-olefinas superiores en presencia de un sistema catalizador que comprende dos o más metalocenos y alumoxano.

El documento WO 02/074816 A2 (deGroot *et al.*) describe una composición de polímero (y un proceso para obtenerla) que comprende: (a) un componente ramificado, de peso molecular elevado; y (b) un componente ramificado, de peso molecular bajo.

El documento WO 02/074817 A2 (Stevens *et al.*) describe un proceso de polimerización que comprende poner en contacto uno o más comonomeros olefínicos en presencia de al menos un catalizador de peso molecular elevado y al menos un catalizador de peso molecular bajo en un solo reactor; y llevar a cabo la polimerización de los comonomeros olefínicos en el reactor para obtener un polímero olefínico, por la que ambos catalizadores tienen la capacidad de incorporar una cantidad sustancialmente similares de comonomeros en el polímero olefínico.

Tal flexibilidad en la preparación de polímero es sumamente deseable en ciertas aplicaciones, que requieren una combinación especial y única de propiedades del polímero. Un ejemplo tal, es una formulación de polímero empleadas en formulaciones de colas termoplásticas ("HMA", del inglés Hot Melt Adhesive). La mayoría de las colas termoplásticas son mezclas de tres componentes de una resina polimérica, una cera y un agente de pegajosidad. Aunque cada componente se encuentra presente generalmente en proporciones aproximadamente iguales en una formulación HMA, a menudo, su razón relativa se "ajusta finamente" para una necesidad particular de una aplicación. Típicamente, el componente polímero proporciona la resistencia a la fuerza adhesiva, mientras que la cera reduce la viscosidad total del sistema, simplificando la aplicación del adhesivo al sustrato que se va a pegar.

La resina polimérica de un HMA puede ser homopolímeros e interpolímeros de etileno de una densidad y peso molecular seleccionados. Tales interpolímeros pueden ser un solo polímero o una composición de mezcla. Por ejemplo, la patente de EE.UU. nº 5.530.054, expedida el 25 de junio de 1996 a Tse *et al.*, reivindica una composición de cola termoplástica que consiste esencialmente en: (a) 30 por ciento a 70 por ciento en peso de un copolímero de etileno y 6 por ciento a 30 por ciento en peso de una α -olefina C_3 a C_{20} producida en presencia de una composición catalítica que

ES 2 337 936 T3

comprende un metaloceno y un alumoxano y que tiene un M_w de 20.000 a 100.000; y (b) un agente de pegajosidad hidrocarbonado que se selecciona de una lista indicada.

La patente de EE.UU. n° 5.548.014, expedida el 20 de agosto de 1996 a Tse *et al.*, reivindica una composición de cola termoplástica que comprende una mezcla de copolímeros de etileno/alfa-olefina, donde el primer copolímero tiene un M_w de 20.000 a 39.000 y el segundo copolímero tiene un M_w de 40.000 a 100.000. Cada una de las colas termoplásticas ejemplificadas comprende una mezcla de copolímeros, teniendo al menos uno de los copolímeros una polidispersidad mayor que 2,5. Además, el copolímero de menor densidad ejemplificado tiene una gravedad específica de 0,894 g/cm³.

Sin embargo, sería sumamente ventajoso en tales aplicaciones de HMA tener acceso a un polímero sintético con propiedades tales que se pueda sustituir tanto por la cera como por el polímero de una formulación de cola termoplástica.

También sería sumamente ventajoso tener un proceso para preparar tal composición de polímero que comprende un mínimo de etapas de mezcla, minimizando así el coste y la variabilidad de la formulación.

También sería sumamente ventajoso tener una composición de polímero para usar en una formulación de HMA, y un proceso para su preparación que invalide el requisito de incorporar ceras de petróleo costosas en formulaciones de colas termoplásticas que fundamentalmente, se importan y o derivan de materias primas basadas en aceite importadas.

Finalmente, sería sumamente ventajoso tener acceso a un polímero sintético: i) con propiedades tal que se puede sustituir tanto por la cera como por el polímero de una formulación de cola termoplástica; ii) que se puede preparar mediante un proceso que comprende un mínimo de etapas de mezcla, minimizando así el coste y la variabilidad de la formulación; iii) que cuando se incorpora en una formulación de cola termoplástica, invalida la necesidad de ceras de petróleo costosas (fundamentalmente importadas y o derivadas de materias primas basadas en aceite importadas) en formulaciones de colas termoplásticas; y iv) que cuando se incorpora en formulaciones HMA, dichas formulaciones pueden presentar las características de resistencia y adhesión de HMAs comerciales, a la vez que también presentan estabilidades oxidativa y térmica mejoradas.

Sumario de la invención

La presente invención es un interpolímero de etileno que tiene las siguientes propiedades:

- i) un peso molecular promedio en número (M_n) de 1.000 a 9.000; y
- ii) una viscosidad Brookfield (medida a 149°C (300°F) de 500 a 7.000 cP);

y donde el interpolímero comprende un componente polimérico de peso molecular medio ponderal elevado (M_{wH}) y un componente polimérico de peso molecular medio ponderal bajo (M_{wL}), y donde la razón, M_{wH}/M_{wL} , es de 1,5 a 20.

En una realización preferida, un interpolímero de etileno/alfa-olefina puede tener una densidad de 0,88 a 1,06 g/cm³, preferiblemente de 0,88 a 0,93 g/cm³, más preferiblemente de 0,89 a 0,92 g/cm³, e incluso más preferiblemente de 0,895 a 0,915 g/cm³. Cuando el interpolímero de etileno y alfa-olefina comprende comonomero de estireno, la densidad se encuentra adecuadamente dentro del intervalo de 0,931 a 1,06 g/cm³, preferiblemente de 0,931 a 1,03 g/cm³, y también preferiblemente de 0,931 a 0,96 g/cm³.

El interpolímero de etileno y alfa-olefina tiene un peso molecular promedio en número (M_n , medido por GPC) de 1.000, preferiblemente de 1.250, más preferiblemente 1.500 e incluso más preferiblemente de 2.000 hasta 9.000, preferiblemente hasta 7.000, y más preferiblemente hasta 6.000.

El interpolímero de etileno y alfa-olefina tiene una viscosidad Brookfield (medida a 149°C (300°F) de 500, preferiblemente 1.000, y más preferiblemente de 1.500 hasta 7.000 cP, preferiblemente hasta 6.000 cP, más preferiblemente hasta 5.000 cP.

El interpolímero de etileno y alfa-olefina cuando se mezcla con un agente de pegajosidad da como resultado una composición adhesiva que tiene una viscosidad Brookfield (medida a 177°C (350°F)) de 400, preferiblemente 500 y más preferiblemente de 750 hasta 2.000 cP, preferiblemente hasta 1.400 cP, más preferiblemente hasta 1.200 cP.

El interpolímero de etileno y alfa-olefina, cuando se mezcla con un agente de pegajosidad da como resultado una composición adhesiva que tiene una temperatura de fallo de adherencia (PAFT) mayor que o igual a 43,3°C (110°F), preferiblemente mayor que o igual a 46,1°C (115°F), más preferiblemente mayor que o igual a 48,8°C (120°F).

El interpolímero de etileno y alfa-olefina, cuando se mezcla con un agente de pegajosidad da como resultado una composición adhesiva que tiene una temperatura de fallo de adherencia por cizalla (SAFT) mayor que o igual a 60°C (140°F), mayor que o igual a 65,5°C (150°F), más preferiblemente mayor que o igual a 76,7°C (170°F).

ES 2 337 936 T3

El interpolímero de etileno y alfa-olefina, cuando se mezcla con un agente de pegajosidad da como resultado una composición adhesiva que presenta 100% de desgarro del papel de 25° a 60°C (77 a 140°F), preferiblemente 100% de desgarro de papel de 1,7 a 60°C (35 a 140°F), y lo más preferiblemente 100% de desgarro de papel de -17,7°C a 60°C (0 a 140°F),

5

Las composiciones adhesivas resultantes indicadas anteriormente, sirven adecuadamente como colas termoplásticas, cuando se formulan apropiadamente, para diversas aplicaciones finales en las que se emplean típicamente tales HMAS.

10

Un interpolímero de etileno y alfa-olefina, se puede obtener (a) poniendo en contacto uno o más monómeros olefínicos en presencia de al menos dos catalizadores; y (b) llevando a cabo la polimerización de los monómeros olefínicos en uno o más reactores para obtener un polímero de olefina, donde cada catalizador tiene la capacidad de incorporar una cantidad de comonómero diferente en el polímero, y/o donde cada catalizador puede producir un polímero con pesos moleculares sustancialmente diferentes a partir de los monómeros bajo condiciones de polimerización seleccionadas.

15

Un catalizador produce un polímero que tiene un peso molecular M_{WH} y el segundo catalizador produce un polímero con un peso molecular M_{WL} . El proceso implica producir un homopolímero o interpolímero de olefina C_{2-20} , que comprende (a) proporcionar una adición controlada de un primer catalizador a un reactor, (b) proporcionar una adición controlada de un segundo catalizador al reactor, teniendo cada catalizador diferente capacidad de incorporación de comonómeros, (c) alimentar de manera continua una o más olefinas C_{2-20} a un reactor, (d) alimentar de manera continua cada catalizador a un reactor a una velocidad suficiente para producir un polímero, donde i) la razón del peso molecular (M_w medido por GPC) del polímero producido por un catalizador al peso molecular del polímero producido por el otro catalizador, M_{WH}/M_{WL} es de 1,5, preferiblemente de 2 y hasta 20, preferiblemente hasta 15, más preferiblemente hasta 10; y/o ii) la reactividad hacia el comonómero de cada catalizador, descrita por la razón, r_1^H / r_1^L , debe encontrarse entre 0,03, preferiblemente entre 0,05 y más preferiblemente entre 0,1 y 30, preferiblemente 20, y más preferiblemente 10.

20
25

En algunas realizaciones del proceso, la polimerización se lleva a cabo en un solo reactor. En otras realizaciones, la polimerización se lleva a cabo en dos o más reactores, donde el primer reactor está conectado al segundo reactor en paralelo de modo que la mezcla tiene lugar en un tercer reactor. En otra realización, el primer reactor se conecta al segundo reactor en serie, mientras que en otras los contenidos del primer reactor se introducen secuencialmente en el segundo reactor.

30

En algunas realizaciones, tales procesos se llevan a cabo en condiciones de polimerización en disolución continua. En algunas realizaciones, el segundo reactor funciona en condiciones de polimerización en disolución continua. En algunas realizaciones preferidas, el etileno tiene una concentración en estado estacionario de 3,5% o menos, en peso de los contenidos del primer reactor, 2,5% o menos en peso del contenido del reactor o 2,0% o menos, en peso de los contenidos del primer reactor. En ciertos procesos, el primer reactor tiene un polímero con una concentración en estado estacionario de 10% o más, en peso de los contenidos del primer reactor, 18% o más, en peso del contenido del reactor o 20% o más, en peso del contenido del reactor.

35
40

Descripción detallada de la invención

45

La presente invención proporciona un interpolímero de etileno y alfa-olefina con características físicas y de procesabilidad deseadas. El interpolímero se puede obtener poniendo en contacto uno o más monómeros o comonómeros olefínicos en presencia de dos o más catalizadores de sitio único (cuando se emplea un solo reactor) o uno o más catalizadores de sitio único (cuando se emplea un proceso con múltiples reactores); y efectuando la polimerización de los comonómeros olefínicos en dicho reactor(es) para obtener un polímero olefínico. Preferiblemente, los catalizadores tienen la capacidad de incorporar una cantidad sustancialmente diferente de comonómero en el polímero producido, y/o producir un polímero de peso molecular sustancialmente diferente bajo condiciones de polimerización seleccionadas.

50

En la siguiente descripción, todos los números descritos son valores aproximados, sin importar si la palabra “alrededor de” o “aproximadamente” se usa en relación con ellos. Pueden variar hasta 1%, 2%, 5%, o en algunas ocasiones 10 a 20%. Siempre que se describe un intervalo numérico con un límite inferior R_L , y un límite superior R_U , cualquier número R que se encuentra dentro del intervalo se describe específicamente. En particular, los siguientes números R dentro del intervalo se describen específicamente: $R=R_L+k*(R_U-R_L)$, donde k es un valor variable que abarca desde 1% a 100% con un incremento de 1%, es decir, k es 1%, 2%, 3%, 4%, 5%, ..., 50%, 51%, 52%, ..., 95%, 96%, 97%, 98%, 99%, o 100%. Además, para cualquier intervalo numérico definido por dos números, entonces R , como se define en el texto anteriormente, también está descrito específicamente.

55
60

El término “polímero”, tal como se usa en la presente memoria, se refiere a un compuesto macromolecular preparado polimerizando monómeros, ya sean del mismo o de diferente tipo. Un polímero se refiere a homopolímeros, copolímeros, terpolímeros, interpolímeros, etcétera.

65

El término “interpolímero”, tal como se usa en la presente memoria, se refiere a un polímero preparado por la polimerización de al menos dos tipos de monómeros o comonómeros. Incluye, pero no se limita a ellos, copolímeros

ES 2 337 936 T3

(que usualmente se refiere a polímeros preparados a partir de dos monómeros o comonómeros diferentes), terpolímeros (que usualmente se refiere a polímeros preparados a partir de tres tipos diferentes de monómeros o comonómeros) y tetrapolímeros (que usualmente se refiere a polímeros preparados a partir de cuatro tipos diferentes de monómeros o comonómeros), y similares.

5 El término “distribución de composición estrecha” usada en esta memoria describe la distribución de comonómeros para interpolímeros homogéneos. Los interpolímeros homogéneos con distribución de composición estrecha también se pueden caracterizar por su SCBDI (índice de distribución de ramificaciones de cadena corta, del inglés Short Chain Branch Distribution Index) o CDBI (índice de ramificación de distribución de la composición, del inglés Composition
10 Distribution Branch Index). El SCBDI o CDBI se define como el porcentaje en peso de las moléculas de polímero que tiene un contenido de comonómero dentro del 50 por ciento del contenido de comonómero molar total medio.

El CDBI de un polímero se calcula fácilmente a partir de los datos obtenidos de técnicas conocidas en el campo, tales como, por ejemplo, fraccionamiento por incremento de la temperatura de elución (abreviado en la presente
15 memoria como “TREF”) según se describe, por ejemplo, en Wild *et al*, Journal of Polymer Science, Poly. Phys. Ed. Vol. 20 p. 441 (1982), o en la patente de EE.UU. n° 5.548.014, Así, se puede usar el siguiente procedimiento para calcular el CDBI:

- 20 (1) Generar una gráfica de distribución acumulativa, normalizada de concentración de copolímero frente a temperatura de elución, obtenida a partir de TREF.
- (2) Determinar la temperatura de elución a la que el 50% en peso del copolímero disuelto se ha eluido.
- 25 (3) Determinar el contenido molar de comonómero dentro de la fracción de copolímero que eluye a esa temperatura de elución media.
- (4) Calcular los valores de fracción molar límite de 0,5 veces y 1,5 veces el contenido molar de comonómero dentro de la fracción de copolímero que eluye a esa temperatura media.
- 30 (5) Determinar los valores de temperatura de elución límite, asociados con los valores de fracción molar límite.
- (6) Integrar parcialmente la porción de la distribución de temperatura de elución acumulativa entre los valores de temperatura de elución límite.
- 35 (7) Expresar el resultado de tal integración parcial, CDBI, como un porcentaje de la gráfica de distribución acumulativa normalizada original.

La expresión “sistemas catalizadores diferentes” se usa en esta memoria en referencia a sistemas catalizadores, que incorporan monómeros en diferentes cantidades durante la interpolimerización. Mientras que la expresión se refiere
40 principalmente a sistemas catalizadores que tienen diferentes composiciones químicas en relación unos a otros, la expresión se refiere generalmente a cualquier diferencia que da como resultado diferente incorporación de monómeros o diferentes reactividades o velocidades de polimerización. Como tal, la expresión también se refiere a diferencias en concentraciones, condiciones de funcionamiento, métodos de inyección o temporización y similares, donde los sistemas catalizadores tienen la misma composición química.

45 Un factor que influyen en el MWD global es la diferencia entre los pesos moleculares del componente HMW y el componente LMW. La razón de los pesos moleculares del polímero producido por un catalizador al peso molecular del polímero producido por el otro catalizador, M_{WH}/M_{WL} es de 1,5 a 20, preferiblemente de 1,5 a 15, más preferiblemente de 2 a 10.

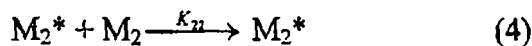
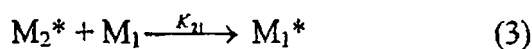
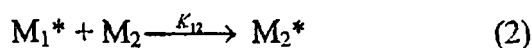
50 Otro factor que puede tener un efecto sustancial en el MWD global es el “reparto del polímero” de la composición. Un “reparto del polímero” se define como la fracción en peso del componente polímero de elevado peso molecular en una composición de polímero. Las fracciones relativas de los componentes de peso molecular elevado y bajo se determinan a partir del pico GPC desconvolucionado. La composición de polímero de la presente invención tiene un
55 reparto de 30% a 70%, preferiblemente de 40% a 60%, más preferiblemente de 45 % a 55%.

En el proceso, un catalizador de peso molecular elevado se define en relación a un catalizador de peso molecular bajo. Un catalizador de peso molecular en peso elevado se refiere a un catalizador que produce un polímero con un peso molecular medio ponderal elevado M_{WH} a partir de los monómeros y cualesquiera comonómeros a elegir bajo un conjunto de unas condiciones de polimerización dadas, mientras que un catalizador de peso molecular bajo se refiere a un catalizador que produce un polímero con un peso molecular medio ponderal bajo M_{WL} a partir de los mismos monómeros y comonómeros bajo condiciones de polimerización sustancialmente iguales. Por lo tanto, las expresiones “catalizador de peso molecular bajo” y “catalizador de peso molecular elevado” usadas en esta memoria no se refieren al peso molecular de un catalizador; más bien, se refieren a una capacidad del catalizador para producir un polímero
65 con un peso molecular elevado o bajo. Las diferencias intrínsecas de peso molecular en el polímero producido por los catalizadores elegidos de peso molecular elevado y bajo producen el “reparto del polímero” de la composición.

Así, un catalizador de peso molecular elevado y un catalizador de peso molecular bajo se determinan con referencia entre ellos. No se sabe si un catalizador es un catalizador de peso molecular elevado o un catalizador de peso molecular bajo hasta que no se haya seleccionado después también otro catalizador. Por lo tanto, las expresiones “peso molecular elevado” y “peso molecular bajo” usadas en esta memoria, cuando se refieren a un catalizador, son expresiones meramente relativas y no engloban ningún valor absoluto con respecto al peso molecular de un polímero. Tras haberse seleccionado un par de catalizadores, se puede determinar fácilmente el catalizador de peso molecular elevado, mediante el siguiente procedimiento: 1) seleccionar al menos un monómero que se puede polimerizar con los catalizadores elegidos; 2) obtener un polímero a partir del(los) monómero(s) seleccionados, en un solo reactor que contiene uno de los catalizadores seleccionados bajo condiciones de polimerización seleccionadas previamente; 3) obtener otro polímero a partir del(los) mismo(s) monómero(s), en un solo reactor que contiene el otro catalizador bajo condiciones de polimerización sustancialmente iguales; y 4) medir el peso molecular de los respectivos interpolímeros. El catalizador que da un Mw superior es el catalizador de mayor peso molecular. A la inversa, el catalizador que da un Mw menor es el catalizador de menor peso molecular. Usando esta metodología, es posible clasificar una pluralidad de catalizadores basados en el peso molecular de los polímeros que pueden producir bajo condiciones sustancialmente iguales. Como tal, se pueden seleccionar tres, cuatro, cinco, seis o más catalizadores según su capacidad de peso molecular y usar estos catalizadores simultáneamente en un solo reactor de polimerización para producir polímeros con estructuras y propiedades adaptadas.

La incorporación de comonómeros se puede medir mediante muchas técnicas que son conocidas en la técnica. Una técnica que se puede emplear es espectroscopía RMN de ^{13}C , un ejemplo de la cual, se describe para la determinación del contenido de comonómero para copolímeros de etileno/alfa-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 RMN de ^{13}C 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 modelo, o mediante el uso de comonómero marcado isotópicamente. El % de moles de comonómero se puede determinar por la razón de las integrales que corresponden al número de moles de comonómero a las integrales que corresponden al número de moles de todos los monómeros en el interpolímero, como se describe en Randall, por ejemplo.

Las razones de reactividad de catalizadores de sitio único, se obtienen en general por métodos conocidos, por ejemplo, como se describe en “Linear Method for Determining Monomer Reactivity Ratios in Copolymerization”, M. Fineman y S. D. Ross, J. Polymer Science 5, 259 (1950) o “Copolymerization”, F. R. Mayo y C. Walling, Chem. Rev. 46, 191 (1950). Por ejemplo, para determinar las razones de reactividad, el modelo de copolimerización usado más ampliamente está basado en las siguientes ecuaciones:



donde M_i se refiere a una molécula de monómero que se designa arbitrariamente como “i” donde $i=1,2$; y M_i^* se refiere a una cadena de polímero en crecimiento a la que el monómero i se ha unido muy recientemente.

Los valores k_{ij} son las constantes de velocidad para las reacciones indicadas. Por ejemplo, en copolimerización de etileno/propileno, k_{11} representa la velocidad a la que una unidad de etileno se inserta en una cadena de polímero en crecimiento en la que la unidad de monómero insertada previamente también era etileno. Las razones de reactividad son como sigue: $r_1=k_{11}/k_{12}$ y $r_2=k_{22}/k_{21}$ donde k_{11} , k_{12} , k_{22} y k_{21} son las constantes de velocidad para la adición de etileno (1) o propileno (2) a un sitio de un catalizador, donde el último monómero polimerizado es un etileno (k_{1X}) o propileno (k_{2X}).

Como el cambio de r_1 con la temperatura puede variar de catalizador a catalizador, se debe apreciar que la expresión “diferente incorporación de comonómero” se refiere a catalizadores que se comparan a las mismas o sustancialmente las mismas condiciones de polimerización, especialmente con respecto a la temperatura de polimerización. Así, un par de catalizadores no puede tener “diferente incorporación de comonómero” a una temperatura de polimerización baja, pero puede tener “diferente incorporación de monómero” a una temperatura superior y viceversa. Para los fines de esta invención, “diferente incorporación de comonómero” se refiere a catalizadores, que se comparan a la misma o sustancialmente la misma temperatura de polimerización. Como también se sabe que diferentes cocatalizadores o

ES 2 337 936 T3

activadores pueden tener un efecto sobre la cantidad de incorporación de comonomero en una copolimerización de olefinas, se debe hacer notar que “diferente incorporación de comonomero” se refiere a catalizadores que se comparan usando el mismo o sustancialmente el mismo cocatalizador(es) o activador(es). Así, para los fines de esta invención, se debe llevar a cabo un ensayo con cada catalizador para determinar si dos o más catalizadores tienen o no “diferente incorporación de comonomero” usando el mismo método de activación para cada catalizador, y el ensayo se debe llevar a cabo a la misma presión y temperatura de polimerización y mismo contenido de monómero (incluyendo concentración de comonomero) como se usa en el proceso de la presente invención cuando los catalizadores individuales se usan juntos.

10 Cuando se seleccionan un catalizador de peso molecular bajo con r_1^L y un catalizador de peso molecular elevado con r_1^H , la razón r_1^H / r_1^L , es otra manera de definir la cantidad de incorporación de comonomero por los catalizadores de peso molecular bajo y elevado. La razón, r_1^H / r_1^L se encuentra preferiblemente entre 0,03 a 30, más preferiblemente entre 0,05 a 20, y lo más preferiblemente entre 0,1 a 10. Los conocimientos convencionales habrían hecho suponer a algunos que un interpolímero obtenido a partir de pares de catalizadores que tienen una razón r_1^H / r_1^L menor que la unidad, podría impartir propiedades adhesivas sustancialmente mejores que un interpolímero donde esa razón sea mayor que 1. Se ha encontrado que se puede obtener un comportamiento adhesivo excelente con interpolímeros de la invención que caen en cualquier categoría. Véanse los datos de comportamiento recogidos en la tabla 5 para formulaciones adhesivas obtenidas a partir de los diez ejemplos de interpolímeros preparados como se recoge en la tabla 3. Estos datos sugieren que las formulaciones basadas en los polímeros número 1-4 y 8 obtenidos a partir de pares de catalizadores que tienen una razón r_1^H / r_1^L mayor que la unidad, sorprendentemente presentan propiedades adhesivas igual de buenas que cuando se comparan con formulaciones basadas en los polímeros números 5-7, 9 y 10, que se obtuvieron con pares de catalizadores que tienen una razón r_1^H / r_1^L menor que la unidad.

25 Generalmente un r_1 más bajo indica una mayor capacidad de incorporación de comonomero para el catalizador. A la inversa, un r_1 más alto generalmente indica una menor capacidad de incorporación de comonomero para el catalizador (es decir, una mayor reactividad hacia el etileno que hacia el comonomero y, por tanto, una tendencia a obtenerse un homopolímero de etileno). Por lo tanto, si se desea obtener un copolímero con un reparto de densidad mínima, sería preferible usar al menos dos catalizadores con r_1 sustancialmente similar o idéntico, por otro lado, cuando se desea obtener una mezcla de homopolímeros y copolímeros con un reparto de densidad significativa, sería preferible emplear al menos dos catalizadores con r_1 sustancialmente distinto.

30 Los catalizadores de peso molecular elevado y los catalizadores de peso molecular bajo se pueden seleccionar de forma que tengan la capacidad de incorporar en el polímero una cantidad de comonomeros diferente. En otras palabras, bajo condiciones sustancialmente iguales de temperatura, presión y contenido de monómero (incluyendo concentración de comonomero), cada catalizador incorpora un porcentaje de moles de comonomeros diferente en el interpolímero resultante. Una manera de cuantificar “diferente” porcentaje de moles de comonomeros es la siguiente: cuando existe una diferencia entre la incorporación de comonomero del primer catalizador y el segundo catalizador de al menos un 10 por ciento delta; p.ej., para un primer catalizador que incorpora 20% de moles de comonomero, un segundo catalizador incorporará 18% de moles o menos, o 22% de moles o más, del comonomero.

35 Preferiblemente, para todos los homopolímeros e interpolímeros de etileno descritos justo antes, al menos dos de los catalizadores usados en un solo reactor tienen diferente incorporación de comonomeros, y el proceso usado es un proceso en fase gaseosa, suspensión o disolución. Más preferiblemente, para todos los homopolímeros e interpolímeros de etileno descritos justo antes, al menos dos de los catalizadores usados en un solo reactor tienen diferente incorporación de comonomero, y M_w^H / M_w^L es de 1,5 a 20, preferiblemente de 1,5 a 15, más preferiblemente de 2 a 10.

40 Preferiblemente, el proceso usado es un proceso en disolución continuo, especialmente un proceso en disolución continuo, en el que la concentración de polímero en el reactor en estado estacionario es al menos 10% en peso de los contenidos del reactor y la concentración de etileno es 3,5% en peso o menos de los contenidos del reactor.

45 Aún más preferiblemente, el proceso usado es un proceso en disolución continuo, en el que la concentración de polímero en el reactor en estado estacionario es al menos 18% en peso de los contenidos del reactor y la concentración de etileno es 2,5% en peso o menos de los contenidos del reactor.

50 Lo más preferiblemente, para todos los homopolímeros e interpolímeros de etileno descritos justo antes, al menos dos de los catalizadores usados en un solo reactor tienen una incorporación de comonomero diferente, y el proceso usado es un proceso en disolución continuo, en el que la concentración de polímero en el reactor en estado estacionario es al menos 20% en peso de los contenidos del reactor y la concentración de etileno es 2,0% en peso o menos de los contenidos del reactor.

55 Los catalizadores usados en el proceso de la presente invención, cuando se usan individualmente producen interpolímeros de etileno/ α -olefina homogéneos. La expresión “interpolímero homogéneo” se usa en esta memoria para indicar un interpolímero de etileno lineal o sustancialmente lineal, preparado usando una geometría restringida o un catalizador de metalloceno de sitio único. Por el término homogéneo, se entiende que cualquier comonomero está distribuido al azar dentro de una molécula de interpolímero dada y sustancialmente todas las moléculas del interpolímero tienen la misma razón de etileno/comonomero dentro de ese interpolímero. El pico de fusión de los polímeros de etileno lineales y sustancialmente lineales homogéneos, determinado mediante calorimetría diferencial de barrido

ES 2 337 936 T3

(DSC, del inglés Differential Scanning Calorimetry), se ampliará mientras la densidad disminuye y/o mientras el peso molecular medio numérico disminuye.

5 Los polímeros de etileno lineales o sustancialmente lineales homogéneos, se caracterizan por tener una distribución de pesos moleculares (Mw/Mn) estrecha. Para los polímeros de etileno lineales y sustancialmente lineales, el Mw/Mn es preferiblemente 1,5 o mayor, preferiblemente 1,8 o mayor a 2,6 o menor, preferiblemente a 2,4 o menor.

10 Ciertas composiciones de interpolímero de la presente invención, cuando se producen usando múltiples catalizadores de sitio único, pueden, dependiendo de las contribuciones relativas de cada producto derivado del catalizador, presentar valores mucho más grandes. En tal caso, los valores de la distribución de pesos moleculares (Mw/Mn) pueden ser de 2 hasta 20, preferiblemente hasta 15 y más preferiblemente hasta 12.

15 Se pueden preparar interpolímeros lineales de etileno/ α -olefina ramificados homogéneamente usando procesos de polimerización (tal como se describe por Elston en la patente de EE.UU. n° 3.645.992) que proporciona una distribución homogénea de ramificación de cadenas cortas. En su proceso de polimerización, Elston usa sistemas catalizadores de vanadio solubles para obtener tales polímeros. Sin embargo, otros tales como Mitsui Petrochemical Company y Exxon Chemical Company han usado los llamados sistemas catalizadores de metaloceno de sitio único para obtener polímeros que tienen una estructura lineal homogénea. Los interpolímeros de etileno/ α -olefina lineales homogéneos, normalmente están disponibles en Mitsui Petrochemical Company bajo la marca registrada "TAFMERTM" y en Exxon Chemical Company bajo la marca registrada "EXACTTM".

20 Los polímeros de etileno sustancialmente lineales son polímeros homogéneos que tienen ramificación de cadena larga. Las ramificaciones de cadena larga presentan la misma distribución de comonómeros que la cadena principal de polímero y pueden tener aproximadamente la misma longitud que la longitud de la cadena principal de polímero. Cuando un polímero de etileno sustancialmente lineal se emplea en la práctica de la invención, tal polímero se puede caracterizar por tener una cadena principal de polímero sustituida con de 0,01 a 3 ramificaciones de cadena larga por 1.000 átomos de carbono.

30 Para métodos cuantitativos de determinación, véase, por ejemplo las patentes de EE.UU. n°s. 5.272.236 y 5.278.272; Randall (Rev. Macromol. Chem. Phys., C29 (2&3), p. 285-297), que discute la medida de ramificaciones de cadena larga usando espectroscopía de resonancia magnética nuclear ¹³C, Zimm, G.H. y Stockmayer, W.H., J. Chem. Phys., 17.1301 (1949); y Rudin, A., Modern Methods of Polymer Characterization, John Wiley & Sons, New York (1991) pp. 103-112, que discute el uso de cromatografía de permeación sobre gel acoplado con un detector de dispersión de luz láser de ángulo bajo (GPC-LALLS) y cromatografía de permeación sobre gel acoplado con un detector viscosímetro diferencial (GPC-DV).

40 Los más preferidos son los interpolímeros de etileno con al menos una α -olefina C₃-C₃₀, (por ejemplo, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno y 1-octeno), siendo los más preferidos los interpolímeros de etileno con al menos una α -olefina C₄-C₂₀, particularmente al menos una α -olefina C₆-C₁₀. Otra clase preferida de interpolímeros de etileno son aquellos preparados siendo al menos uno de los comonómeros estireno.

45 Los interpolímeros de etileno/ α -olefina sustancialmente lineales están disponibles en The Dow Chemical Company como plastómeros de poliolefina AffinityTM. Los interpolímeros de etileno/ α -olefina sustancialmente lineales se pueden preparar de acuerdo con las técnicas descritas en la patente de EE.UU. n° 5.272.236 y en la patente de EE.UU. n° 5.278.272.

50 Se puede usar una composición de polímero, derivada a partir de etileno y alfa olefina, como una alternativa a las colas termoplásticas convencionales que se usan posteriormente para unir artículos, composición que además confiere propiedades adhesivas similares a los adhesivos que contienen polímero, cera y agente de pegajosidad.

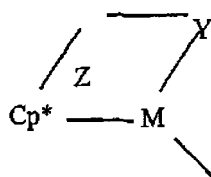
55 La presente invención ha descubierto que el uso de un tipo específico de interpolímero homogéneo se puede usar inesperadamente por sí mismo o en combinación con un agente de pegajosidad para producir colas termoplásticas aceptables comercialmente. La presente invención es una cola termoplástica que comprende un interpolímero sintético específico que, cuando se combina con un agente de pegajosidad adecuado, se puede usar como una alternativa a formulaciones de colas termoplásticas que incorporan una mezcla de tres componentes, cera, polímero y agente de pegajosidad.

60 El interpolímero homogéneo de la presente invención se puede preparar usando una mezcla de los catalizadores de geometría restringida. Tales catalizadores se describen en las patentes de EE.UU. n° 5.064.802, n° 5.132.380, n° 5.703.187, n° 6.034.021, EP 0 468 651, EP 0 514 828, WO 93/19104, y WO 95/00526. Otra clase adecuada de catalizadores son los catalizadores de metaloceno descritos en las patentes de EE.UU. n° 5.044.438; n° 5.057.475; n° 5.096.867; y n° 5.324.800. Es de mencionar que los catalizadores de geometría restringida pueden considerarse como catalizadores de metaloceno, y ambos se denominan a veces en la técnica catalizadores de sitio único.

65

ES 2 337 936 T3

Por ejemplo, los catalizadores se pueden seleccionar entre los complejos metálicos de coordinación correspondientes a la fórmula:

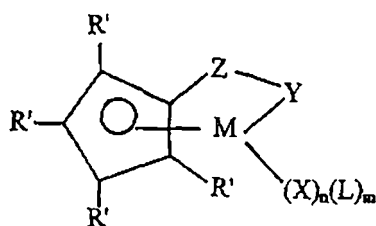


Formula I



en la que: M es un metal del grupo 3,4-10, o la serie lantánida de la tabla periódica de los elementos; Cp* es un grupo ciclopentadienilo o ciclopentadienilo sustituido enlazado a M en un modo de enlace η^5 ; Z es un resto que comprende boro, o un miembro del grupo 14 de la tabla periódica de los elementos, y opcionalmente azufre u oxígeno, teniendo el resto hasta 40 átomos distintos al hidrógeno, y opcionalmente Cp* y Z forman entre sí un sistema de anillos condensados; X, independientemente en cada caso, es un grupo ligando aniónico, teniendo dicho X hasta 30 átomos distintos al hidrógeno; n es 2 menos que la valencia de M cuando Y es aniónico, o 1 menos que la valencia de M cuando Y es neutro; L, independientemente en cada caso, es un grupo ligando base de Lewis neutro, teniendo dicho L hasta 30 átomos distintos al hidrógeno; m es 0, 1, 2, 3, ó 4; e Y es un grupo ligando aniónico o neutro enlazado a Z y M que comprende nitrógeno, fósforo, oxígeno o azufre y que tiene hasta 40 átomos distintos al hidrógeno, opcionalmente Y y Z forman entre sí un sistema de anillos condensados.

Se pueden seleccionar también catalizadores adecuados entre los complejos metálicos de coordinación que corresponden a la fórmula:



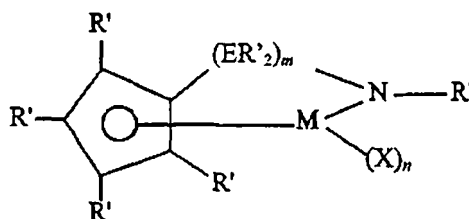
Fórmula II

en la que R' en cada caso se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo, arilo, sililo, germilo, ciano, halo y sus combinaciones, teniendo hasta 20 átomos distintos al hidrógeno; X, independientemente en cada caso, se selecciona del grupo que consiste en hidruro, halo, alquilo, arilo, sililo, germilo, ariloxi, alcoxi, amida, siloxi, y sus combinaciones, teniendo hasta 20 átomos distintos al hidrógeno; L, independientemente en cada caso, es un ligando base de Lewis neutro que tiene hasta 30 átomos distintos al hidrógeno; Y es -O-, -S-, -NR*, -PR*, o un ligando neutro dador de dos electrones seleccionado del grupo que consiste en OR*, SR*, NR*₂, PR*₂; M, n, y m son como se definió anteriormente; y Z es SIR*₂, CR*₂, SiR*₂SiR*₂, CR*₂CR*₂, CR*=CR*, CR*₂SiR*₂, GeR*₂, BR*, BR*₂; en la que: R* en cada caso se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, grupos alquilo, arilo, sililo, alquilo halogenado, arilo halogenado que tienen hasta 20 átomos distintos al hidrógeno, y sus mezclas, o dos o más grupos R* de Y, Z, o ambos Y y Z forman un sistema de anillos condensados.

Debe hacerse notar que aunque la fórmula I y las fórmulas siguientes indican una estructura monomérica para los catalizadores, el complejo puede existir como un dímero u oligómero superior.

Más preferiblemente, al menos uno de R', Z, ó R* es un resto donador de electrones. Por tanto, muy preferiblemente Y es un grupo que contiene nitrógeno o fósforo correspondiente a la fórmula -N(R''')- o -P(R''')-, en la que R''' es alquilo C₁₋₁₀ o arilo, esto es, un grupo amido o fosfido.

Se pueden seleccionar catalizadores adicionales entre los compuestos de amidosilano o amidoalcanodiilo correspondientes a la fórmula:



Fórmula III

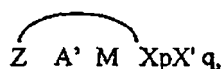
en la que: M es titanio, zirconio o hafnio, enlazado en un modo de enlace η^5 al grupo ciclopentadienilo; R' en cada caso se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, sililo, alquilo, arilo y sus combinaciones, teniendo hasta 10 átomos de carbono o silicio; E es silicio o carbono, X, independientemente en cada caso, es hidruro, halo, alquilo, arilo, ariloxi o alcoxi de hasta 10 átomos de carbono; m es 1 ó 2; y n es 1 ó 2 dependiendo de la valencia de M.

Los ejemplos de los compuestos metálicos de coordinación anteriores incluyen, pero no están limitados a ellos, compuestos en los que el R' en el grupo amido es metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, (incluyendo isómeros), norbornilo, bencilo, fenilo, etc.; el grupo ciclopentadienilo es ciclopentadienilo, indenilo, tetrahidroindenilo, fluorenilo, octahidrofluorenilo, etc.; R' en los grupos ciclopentadienilo precedentes es en cada caso hidrógeno, metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, (incluyendo isómeros), norbornilo, bencilo, fenilo, etc.; y X es cloro, bromo, yodo, metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, (incluyendo isómeros), norbornilo, bencilo, fenilo, etc.

Los compuestos específicos incluyen, pero no se limitan a ellos, (terc-butilamido)(tetrametil- η^5 -ciclopentadienil)-1,2-etanodiilzirconio dimetilo, (terc-butilamido)(tetrametil- η^5 -ciclopentadienil)-1,2-etanodiiltitanio dimetilo, dicloruro de (metilamido)(tetrametil- η^5 -ciclopentadienil)-1,2-etanodiilzirconio, dicloruro de (metilamido)(tetrametil- η^5 -ciclopentadienil)-1,2-etanodiiltitanio, dicloruro de (etilamido)(tetrametil- η^5 -ciclopentadienil)metilentitanio, (terc-butilamido)difenil(tetrametil- η^5 -ciclopentadienil)silanozirconio dibencilo, dicloruro de (bencilamido)dimetil(tetrametil- η^5 -ciclopentadienil)silanotitanio, (fenilfosfido)dimetil(tetrametil- η^5 -ciclopentadienil)silanozirconio dibencilo y similares.

Otra clase adecuada de catalizadores son complejos metálicos que contienen indenilo sustituido, como los descritos en las patentes de EE.UU. n° 5.965.756 y n° 6.015.868. Se describen otros catalizadores en las aplicaciones en trámite junto a la presente, US-A-6.268.444; US-A-6.515.155; US-A-6.613.921 y WO 01/042315A1. Estos catalizadores tienden a tener una capacidad para pesos moleculares más altos.

Una clase de los catalizadores anteriores es el complejo metálico que contiene indenilo, en el que:



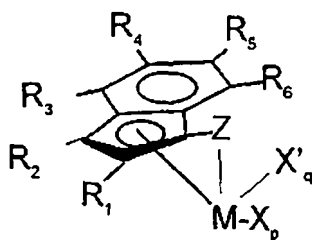
Fórmula IV

M es titanio, zirconio o hafnio en el estado de oxidación formal +2, +3 ó +4;

A' es un grupo indenilo sustituido, sustituido en al menos la posición 2 ó 3 con un grupo seleccionado entre hidrocarbilo, hidrocarbilo sustituido con flúor, hidrocarbilo sustituido con hidrocarbilo, hidrocarbilo sustituido con dialquilamina, sililo, germilo y sus mezclas, conteniendo el grupo hasta 40 átomos distintos al hidrógeno, y estando además el A' unido covalentemente a M por medio de un grupo Z divalente; Z es un resto divalente unido tanto a A' como a M mediante enlaces σ , comprendiendo el Z boro, o un miembro del Grupo 14 de la Tabla Periódica de los Elementos, y comprendiendo también nitrógeno, fósforo, azufre u oxígeno; X es un grupo ligando aniónico o dianiónico que tiene hasta 60 átomos fuera de la clase de ligandos que son grupos ligandos cíclicos unidos por enlace π deslocalizado; X', independientemente en cada caso, es una base de Lewis neutra, que tiene hasta 20 átomos; p es 0,1 ó 2, y es dos menos que el estado de oxidación formal de M, con la condición de que cuando X es un grupo ligando dianiónico, p es 1; y q es 0,1 ó 2.

Los complejos anteriores pueden existir como cristales aislados, opcionalmente en forma pura, o como mezcla con otros complejos, en forma de un aducto solvatado, opcionalmente en un disolvente, especialmente un líquido orgánico, así como en forma de un dímero o derivado quelatado del mismo, donde el agente quelatante es un material orgánico, preferiblemente una base de Lewis neutra, especialmente una trihidrocarbamilamina, trihidrocarbilsilfosfina, o un derivado halogenado del mismo.

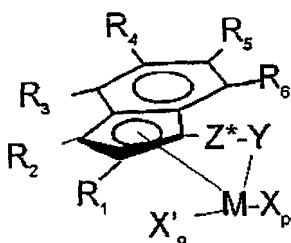
Otros catalizadores preferidos son los complejos correspondientes a la fórmula:



Fórmula V

en la que R_1 y R_2 independientemente son grupos seleccionados entre hidrógeno, hidrocarbilo, hidrocarbilo sustituido con perfluoro, sililo, germilo y sus mezclas, conteniendo el grupo hasta 20 átomos distintos al hidrógeno, a condición de que al menos uno de R_1 o R_2 no sea hidrógeno; R_3 , R_4 , R_5 , y R_6 son independientemente grupos seleccionados entre hidrógeno, hidrocarbilo, hidrocarbilo sustituido con perfluoro, sililo, germilo y sus mezclas, conteniendo el grupo hasta 20 átomos distintos al hidrógeno; M es titanio, zirconio o hafnio; Z es un resto divalente que comprende boro, o un miembro del Grupo 14 de la Tabla Periódica de los Elementos, y que comprende también nitrógeno, fósforo, azufre u oxígeno, teniendo el resto hasta 60 átomos distintos al hidrógeno; p es 0, 1 ó 2; q es cero o uno; con la condición de que: cuando p es 2, q es cero, M está en el estado de oxidación formal +4, y X es un ligando aniónico seleccionado del grupo que consiste en grupos haluro, hidrocarbilo, hidrocarbilo, di(hidrocarbilo)amido, di(hidrocarbilo)fosfido, hidrocarbilsulfido y sililo, así como sus derivados sustituidos con halo, di(hidrocarbilo)amino, hidrocarbilo y di(hidrocarbilo)fosfino, teniendo el grupo X hasta 20 átomos distintos al hidrógeno, cuando p es 1, q es cero, M está en el estado de oxidación formal +3, y X es un grupo ligando aniónico estabilizante seleccionado del grupo que consiste en alilo, 2-(N,N-dimetilaminometil)fenilo, y 2-(N,N-dimetil)aminobencilo, ó M está en el estado de oxidación formal +4, y X es un derivado divalente de un dieno conjugado, formando M y X entre sí un grupo metalociclopenteno, y cuando p es 0, q es 1, M está en el estado de oxidación formal +2, y X' es un dieno neutro, conjugado o no conjugado, sustituido opcionalmente con uno o más grupos hidrocarbilo, teniendo el X' hasta 40 átomos de carbono y formando un complejo π con M.

Los catalizadores más preferidos son los complejos correspondientes a la fórmula:



Fórmula VI

en la que: R_1 y R_2 son hidrógeno o alquilo C_{1-6} , con la condición de que al menos uno de R_1 ó R_2 no sea hidrógeno; R_3 , R_4 , R_5 y R_6 son independientemente hidrógeno o alquilo C_{1-6} ; M es titanio; Y es -O-, -S-, -NR*- o -PR*-; Z* es SiR^*_2 , CR^*_2 , $SiR^*_2SiR^*_2$, $CR^*_2CR^*_2$, $CR^*=CR^*$, $CR^*_2SiR^*_2$, ó GeR^*_2 ; R* en cada caso es independientemente hidrógeno, o un miembro seleccionado entre hidrocarbilo, hidrocarbilo, sililo, alquilo halogenado, arilo halogenado, y sus combinaciones, teniendo el R* hasta 20 átomos distintos al hidrógeno, y, opcionalmente, dos grupos R* de Z (cuando R* no es hidrógeno), o un grupo R* de Z y un grupo R* de Y forman un sistema anular; p es 0, 1 ó 2; q es cero o uno; con la condición de que: cuando p es 2, q es cero, M está en el estado de oxidación formal +4, y X es independientemente en cada caso metilo o bencilo, cuando p es 1, q es cero, M está en el estado de oxidación formal +3, y X es 2-(N,N-dimetil)aminobencilo; ó M está en el estado de oxidación formal +4 y X es 1,4-butadienilo, y cuando p es 0, q es 1, M está en el estado de oxidación formal +2, y X' es 1,4-difenil-1,3-butadieno ó 1,3-pentadieno. El último dieno es ilustrativo de grupos dieno no simétricos que dan como resultado la producción de complejos metálicos que son realmente mezclas de los isómeros geométricos respectivos.

Otros catalizadores, cocatalizadores, sistemas catalizadores, y técnicas de activación que se pueden usar en la práctica de la invención pueden incluir los descritos en; patente de EE.UU. n° 5.616.664, documento WO 96/23010, publicado el 1 de agosto de 1996, documento WO 99/14250, publicado el 25 de marzo de 1999, documento WO 98/41529, publicado el 24 de septiembre de 1998, documento WO 97/42241, publicado el 13 de noviembre de 1997, documento WO 97/42241, publicado el 13 de noviembre de 1997, los descritos por Scollard, *et al.*, en J. Am. Chem.

Soc 1996, 118, 10008-10009, solicitud de patente europea EP 0 468 537 B1, publicada el 13 de noviembre de 1996, documento WO 97/22635, publicado el 26 de junio de 1997, solicitud de patente europea EP 0 949 278 A2, publicada el 13 de octubre de 1999; solicitud de patente europea EP 0 949 279 A2, publicada el 13 de octubre de 1999; solicitud de patente europea EP 1 063 244 A2, publicada el 27 de diciembre de 2000; patente de EE.UU. n.º 5.408.017; patente de EE.UU. n.º 5.767.208; patente de EE.UU. n.º 5.907.021; documento WO 88/05792, publicado el 11 de agosto de 1988; documento WO88/05793, publicado el 11 de agosto de 1988; documento WO 93/25590, publicado el 23 de diciembre de 1993; Patente de EE.UU. n.º 5.599.761; patente de EE.UU. n.º 5.218.071; documento WO 90/07526, publicado el 12 de julio de 1990; patente de EE.UU. n.º 5.972.822; patente de EE.UU. n.º 6.074.977; patente de EE.UU. n.º 6.013.819; patente de EE.UU. n.º 5.296.433; patente de EE.UU. n.º 4.874.880; patente de EE.UU. n.º 5.198.401; patente de EE.UU. n.º 5.621.127; patente de EE.UU. n.º 5.703.257; patente de EE.UU. n.º 5.728.855; patente de EE.UU. n.º 5.731.253; patente de EE.UU. n.º 5.710.224; patente de EE.UU. n.º 5.883.204; patente de EE.UU. n.º 5.504.049; patente de EE.UU. n.º 5.962.714; patente de EE.UU. n.º 6.150.297, patente de EE.UU. n.º 5.965.677; patente de EE.UU. n.º 427.991; documento WO 93/21238, publicado el 28 de octubre de 1993; documento WO 94/03506, publicado el 17 de febrero de 1994; documento WO 93/21242, publicado el 28 de octubre de 1993; documento WO 94/00500, publicado el 6 de Enero de 1994, documento WO 96/00244, publicado el 4 de Enero de 1996, documento WO 98/50392, publicado el 12 de noviembre de 1998; Wang, *et al.*, *Organometallics* 1998,17, 3149-3151; Younkin, *et al.*, *Science* 2000,287,460-462, Chen and Marks, *Chem. Rev.* 2000,100,1391-1434, Alt and Koppl, *Chem. Rev.* 2000, 100,1205-1221; Resconi, *et al.*, *Chem. Rev.* 2000,100,1253-1345; Ittel, *et al.*, *ChemRev.* 2000,100,1169-1203; Coates, *Chem. Rev.*, 2000,100,1223-1251; documento WO 96/13530, publicado el 9 de mayo de 1996. También son útiles los catalizadores, cocatalizadores y sistemas catalizadores descritos en la patente de EE.UU. n.º 5.965.756; n.º. 6.150.297; y las publicaciones US-A-6.268.444 y US-A-6.515.155. Además, se describen métodos para preparar los catalizadores mencionados anteriormente en, por ejemplo, en la patente de EE.UU. n.º 6.015.868.

Cocatalizadores

Los catalizadores descritos anteriormente pueden hacerse catalíticamente activos por combinación con un cocatalizador activador o mediante el uso de una técnica de activación. Los cocatalizadores activadores adecuados para uso en esta invención incluyen, pero no están limitados a ellos, alumoxanos poliméricos u oligoméricos, especialmente metilalumoxano, metilalumoxano modificado con triisobutilaluminio, o isobutilalumoxano; ácidos de Lewis neutros, tales como compuestos del Grupo 13 sustituidos con hidrocarbilo C₁₋₃₀, especialmente compuestos de tri(hidrocarbilo)aluminio o tri(hidrocarbilo)boro y sus derivados halogenados (incluyendo perhalogenados), que tienen de 1 a 30 átomos de carbono en cada grupo hidrocarbilo o hidrocarbilo halogenado, más especialmente compuestos de tri(aril)boro perfluorados y de tri(aril)aluminio perfluorados, mezclas de compuestos de (aril)boro sustituidos con flúor con compuestos de aluminio que contienen alquilo, especialmente mezclas de tris(pentafluorofenil)borano con trialkilaluminio o mezclas de tris(pentafluorofenil)borano con alquilalumoxanos, más especialmente mezclas de tris(pentafluorofenil)borano con metilalumoxano y mezclas de tris(pentafluorofenil)borano con metilalumoxano modificado con un porcentaje de grupos alquilo superiores (MMAO), y lo más especialmente tris(pentafluorofenil)borano y tris(pentafluorofenil)aluminio; 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; electrolisis en volumen y combinaciones de los cocatalizadores y técnicas de activación anteriores. Se han enseñado previamente los cocatalizadores activadores y técnicas de activación anteriores con relación a diferentes complejos metálicos en las siguientes referencias: documentos EP-A-277.003, US-A-5.153.157, US-A-5.064.802, EP-A-468.651 (equivalente al documento de EE.UU con el número de serie 07/547.718), EP-A-520.732 (equivalente al documento de Estados Unidos con el número de serie 07/876.268), y EP-A-520.732 (equivalente al documento de Estados Unidos con el número de serie 07/884.966, presentado el 1 de mayo de 1992).

Las combinaciones de ácidos de Lewis neutros, especialmente la combinación de un compuesto de trialkilaluminio que tiene de 1 a 4 átomos de carbono en cada grupo alquilo y un compuesto de tri(hidrocarbilo)boro halogenado que tiene de 1 a 20 átomos de carbono en cada grupo hidrocarbilo, especialmente tris(pentafluorofenil)borano, combinaciones adicionales de tales mezclas de ácidos de Lewis neutros con un alumoxano polimérico u oligomérico, y combinaciones de un solo ácido de Lewis neutro, especialmente tris(pentafluorofenil)borano con un alumoxano polimérico u oligomérico son cocatalizadores activadores especialmente deseables. Se ha observado que la activación catalítica más eficaz usando tal combinación de la mezcla tris(pentafluoro-fenil)borano/alumoxano se produce a niveles reducidos de alumoxano. Las razones molares preferidas de complejo metálico del Grupo 4:tris(pentafluorofenil)borano:alumoxano son de 1:1:1 a 1:5:10, más preferiblemente de 1:1:1 a 1:3:5. Tal uso eficaz de niveles más bajos de alumoxano permite la producción de polímeros olefínicos con altas eficacias catalíticas usando menos cantidad del costoso cocatalizador de alumoxano. Adicionalmente, se obtienen polímeros con niveles inferiores de resto de aluminio, y por consiguiente de mayor transparencia.

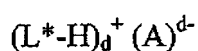
Los compuestos formadores de iones adecuados y útiles como cocatalizadores en algunas realizaciones de la invención comprenden un catión que es un ácido de Bronsted capaz de donar un protón, y un anión no coordinante, compatible, A⁻. Tal como se usa en la presente memoria, el término "no coordinante" significa un anión o sustancia que no coordina con el complejo precursor que contiene un metal del Grupo 4 y el derivado catalítico derivado del mismo, o que sólo 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, de manera específica, a un anión que, cuando actúa como un anión que equilibra la carga en un complejo metálico catiónico, no transfiere un sustituyente aniónico o fragmento del mismo al catión, formando de este modo complejos neutros durante el tiempo que interferiría

ES 2 337 936 T3

sustancialmente con el uso destinado del complejo metálico catiónico como catalizador. 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.

5 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, el 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 ellos, aluminio, oro y platino. Los metaloides adecuados incluyen, pero no se limitan a ellos, 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, conocidos en la técnica, y muchos, particularmente los compuestos que contienen un solo átomo de boro en la parte aniónica, están disponibles comercialmente.

15 Preferiblemente, tales cocatalizadores pueden representarse por la siguiente fórmula general:



20 **Fórmula VII**

en la que L* es una base de Lewis neutra; (L*-H)+ es un ácido de Bronsted; A^{d-} es un anión que tiene una carga de d-, y d es un número entero de 1 a 3. Más preferiblemente, A^{d-} corresponde a la fórmula: [M'Q₄]⁻, en la que M' es boro o aluminio en el estado de oxidación formal +3; y Q se selecciona independientemente, en cada caso, entre hidruro, dialquilamido, haluro, hidrocarbilo, hidrocarbiloxi, hidrocarbilo halo-sustituido, hidrocarbiloxi halo-sustituido y radicales sililhidrocarbilo halo-sustituidos (incluyendo radicales hidrocarbilo perhalogenado, hidrocarbiloxi 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. En la patente de EE.UU. n° 5.296.433 se describen ejemplos de grupos hidrocarbiloxi Q adecuados.

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



40 **Fórmula VIII**

en la que L* es como se ha definido previamente; M' es boro o aluminio en un estado de oxidación formal de 3; y Q es un grupo hidrocarbilo, hidrocarbiloxi, hidrocarbilo fluorado, hidrocarbiloxi 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. Los cationes (L*-H)⁺ preferidos son N,N-dimetilanilinio, N,N-di(octadecil)anilinio, di(octadecil)metilamonio, metilbis (sebo hidrogenado)amonio, y tributilamonio.

Ejemplos ilustrativos pero no limitantes de compuestos de boro que se pueden usar como un cocatalizador activador son sales de amonio tri-sustituido tales como: tetrakis(pentafluorofenil)borato de trimetilamonio; tetrakis(pentafluorofenil)borato de trietilamonio; tetrakis(pentafluorofenil)borato de tripropilamonio; tetrakis(pentafluorofenil)borato de tri(n-butil)amonio; tetrakis(pentafluorofenil)borato de tri(sec-butil)amonio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio, n-butiltris(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio; benciltris(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetrakis(4-(t-butildimetilsilil)-2,3,5,6-tetrafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio; tetrakis(4-(triisopropilsilil)-2,3,5,6-tetrafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio; pentafluorofenoxitris(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio; tetrakis(pentafluorofenil)borato de N,N-dietilanilinio; tetrakis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetil-2,4,6-trimetilanilinio; tetrakis(2,3,4,6-tetrafluorofenil)borato de trimetilamonio; tetrakis(2,3,4,6-tetrafluorofenil)borato de trietilamonio; tetrakis(2,3,4,6-tetrafluorofenil)borato de tripropilamonio; tetrakis(2,3,4,6-tetrafluorofenil)borato de tri(n-butil)amonio; tetrakis(2,3,4,6-tetrafluorofenil)borato de dimetil(t-butil)amonio; tetrakis(2,3,4,6-tetrafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio; tetrakis(2,3,4,6-tetrafluorofenil)borato de N,N-dietilanilinio y tetrakis(2,3,4,6-tetrafluorofenil)borato de N,N-dimetil-2,4,6-trimetilanilinio; sales de dialquilamonio tales como: tetrakis(pentafluorofenil)borato de di(i-propil)amonio, y tetrakis(pentafluorofenil)borato de diciclohexilamonio; sales de fosfonio trisustituido tales como: tetrakis(pentafluorofenil)borato de trifenilfosfonio; tetrakis(pentafluorofenil)borato de tri(o-tolil)fosfonio y tetrakis(pentafluorofenil)borato de tri(2,6-dimetilfenil)fosfonio; sales de oxonio disustituido tales como: tetrakis(pentafluorofenil)borato de difeniloxonio; tetrakis(pentafluorofenil)borato de di(o-tolil)oxonio y tetrakis(pentafluorofenil)borato de di(2,6-dimetilfenil)oxonio; sales de sulfonio disustituido tales como: tetrakis(pentafluorofenil)borato de difenilsulfonio; tetrakis(pentafluorofenil)borato de di(o-tolil)sulfonio y tetrakis(pentafluorofenil)borato de bis(2,6-dimetilfenil)sulfonio.

ES 2 337 936 T3

Los cocatalizadores activadores preferidos de sal de sililio incluyen, pero no están limitados a ellos, tetrakis(pentafluorofenil)borato de trimetilsililio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de trietilsililio y sus aductos sustituidos con éter. Las sales de sililio han sido descritas genéricamente con anterioridad en J. Chem. Soc. Chem. Comm., 1993, 383-384, así como Lambert, J. B., *et al.*, Organometallics, 1994, 13, 2430-2443. El uso de las sales de sililio anteriores como cocatalizadores activadores para catalizadores de polimerización por adición se describe en la patente de EE.UU. n° 5.625.087. Ciertos complejos de alcoholes, mercaptanos, silanoles, y oximas con tris(pentafluorofenil)borano son también eficaces activadores de los catalizadores y se pueden usar en realizaciones de la invención. Tales cocatalizadores se describen en la patente de EE.UU. n° 5.296.433.

El sistema catalizador 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 catalizador 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.

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

La razón molar de complejo metálico: cocatalizador activador empleado oscila preferiblemente de 1:1000 a 2:1, más preferiblemente de 1:5 a 1,5:1, lo más preferiblemente de 1:2 a 1:1. En el caso preferido en el que un complejo metálico se activa por trispentafluorofenilborano y metilalumoxano modificado con triisobutilaluminio, la razón molar metal de transición:boro:aluminio es típicamente de 1:10:50 a 1:0,5:0,1, y lo más típicamente de aproximadamente 1:3:5.

En general, la polimerización se puede llevar a cabo en condiciones de reacciones de polimerización de tipo Ziegler-Natta o de metaloceno, esto es, con presiones de reactor que oscilan desde la presión atmosférica hasta 354,6 MPa (3500 atmósferas). La temperatura del reactor debería ser mayor que 80°C, típicamente de 100°C a 250°C, y preferiblemente de 100°C a 180°C, siendo generalmente las temperaturas del reactor más elevadas, es decir temperaturas del reactor mayores que 100°C, las que favorecen la formación de polímeros de menor peso molecular.

En la mayoría de las reacciones de polimerización, la razón molar de catalizador:compuestos polimerizables empleada es de 10^{-12} :1 a 10^{-1} :1, más preferiblemente de 10^{-9} :1 a 10^{-5} :1.

Las condiciones de polimerización en disolución utilizan un disolvente para los componentes respectivos de la reacción. Los disolventes preferidos incluyen aceites minerales y los diversos hidrocarburos que son líquidos a las temperaturas de reacción. Ejemplos ilustrativos de disolventes útiles incluyen alcanos tales como pentano, isopentano, hexano, heptano, octano y nonano, así como mezclas de alcanos que incluyen queroseno e Isopar ETM, disponible en Exxon Chemicals Inc.; cicloalcanos tales como ciclopentano y ciclohexano; y compuestos aromáticos tales como benceno, tolueno, xilenos, etilbenceno y dietilbenceno.

El disolvente estará presente en una cantidad suficiente para impedir la separación de fases en el reactor. Como el disolvente funciona para absorber calor, menos disolvente conduce a un reactor menos adiabático. La razón disolvente:etileno (en base a peso) será típicamente de 2,5:1 a 12:1, más allá de este punto la eficacia del catalizador se resiente. La razón disolvente:etileno (en base a peso) más típica está en el intervalo de 3,5:1 a 7:1.

La polimerización puede llevarse a cabo como un proceso de polimerización discontinuo o continuo, necesiándose procesos de polimerización continuos para la preparación de polímeros sustancialmente lineales. En un proceso continuo se suministran continuamente etileno, comonomero y opcionalmente disolvente y dieno, a la zona de reacción y se separa continuamente el producto polímero.

Otros aditivos

Los interpolímeros de la presente invención también pueden contener una serie de componentes adicionales, tal como un estabilizante, plastificante, carga o antioxidante. Entre los estabilizantes o antioxidantes que se pueden incluir en la composición adhesiva de la presente invención se encuentran los fenoles impedidos de elevado peso molecular y fenoles multifuncionales, tales como fenoles que contienen azufre y que contienen fósforo. Los fenoles impedidos, conocidos por los expertos en la técnica, se pueden describir como compuestos fenólicos, que también contienen radicales estéricamente voluminosos muy próximos al grupo hidroxilo fenólico. Específicamente, los grupos de butilo terciario se sustituyen generalmente en el anillo de benceno en al menos una de las posiciones orto relativas al grupo hidroxilo fenólico. La presencia de estos radicales sustituidos, estéricamente voluminosos cerca del grupo hidroxilo sirve para retardar su frecuencia de estiramiento y, por tanto, su reactividad. Es este el obstáculo que proporciona las propiedades estabilizantes de estos compuestos fenólicos.

Los fenoles impedidos representativos incluyen; pero sin limitarse a ellos: fenoles monohidroxilados 2,4,6-trialquilados; 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil)-benceno; tetrakis-3(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)-

ES 2 337 936 T3

propionato de pentaeritritol, disponible comercialmente bajo la marca registrada IRGANOX® 1010; 3(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)-propionato de n-octadecilo; 4,4'-metilbis(4-metil-6-terc-butil-fenol); 4,4'-tiobis(6-terc-butil-o-cresol); 2,6-di-tercbutilfenol; 6-(4-hidroxifenoxi)-2,4-bis(n-octil-tio)-1,3,5 triazina; 3,5-di-terc-butil-4-hidroxi-benzoato de 2-(n-octiltio)etilo; 3,5-di-terc-butil-4-hidroxi-bencilfosfonato de di-n-octadecilo; y hexa(3,3,5-di-terc-butil-4-hidroxi-fenil)-propionato de sorbitol.

Los antioxidantes incluyen, pero sin limitarse a ellos, hidroxianisol butilado ("BHA") o hidroxitolueno butilado ("BHT") que también se puede utilizar para hacer la formulación más estable térmicamente. Estos estabilizantes y antioxidantes se añaden en cantidades que abarcan de 0,01% a 5% en peso de la formulación.

Utilizar compuestos sinérgicos conocidos junto con los antioxidantes puede potenciar más el comportamiento de estos antioxidantes. Algunos de estos compuestos sinérgicos conocidos son, por ejemplo, ésteres tiodipropionato y fosfatos. También se pueden usar agentes quelantes y desactivadores metálicos. Los ejemplos de estos compuestos incluyen ácido etilendiaminotetraacético ("EDTA"), y más preferiblemente, sus sales y disalicilalpropilendiamina. El tiodipropionato de diestearilo es particularmente útil. Cuando se añaden a la composición adhesiva, estos estabilizantes, si se usan, se encuentran presentes generalmente en cantidades de 0,1 a 1,5 por ciento en peso, y más preferiblemente en el intervalo de 0,25 a 1,0 por ciento en peso.

La presente invención también contempla la adición de un aditivo polimérico al adhesivo. El aditivo polimérico se puede seleccionar del grupo que consiste en polímeros de etileno y acrilato de metilo que contienen 10 a 28 por ciento en peso, en peso de acrilato de metilo; copolímeros de ácido acrílico y etileno que tienen un índice de acidez de 25 a 150; polímeros de polietileno; polipropileno; poli(buteno-1-co-etileno) y copolímeros de peso molecular bajo y/o copolímeros de etileno y acrilato de n-butilo de bajo índice de fusión. Cuando se añade tal aditivo polimérico, está presente en cantidades hasta 15 por ciento en peso, por peso de la composición.

Dependiendo de los usos específicos finales contemplados para formulaciones de los interpolímeros, se pueden incluir otros aditivos tales como plastificantes, pigmentos y colorantes. Se puede usar un plastificante en lugar de, o en combinación con un agente de pegajosidad secundario para modificar la viscosidad y mejorar las propiedades de pegajosidad de una composición adhesiva.

También se puede añadir un dispersante a estas composiciones. El dispersante puede ser un producto químico que puede, por sí mismo, hacer que la composición se disperse desde la superficie a la que se ha aplicado, por ejemplo, bajo condiciones acuosas. El dispersante también puede ser un agente que cuando se modifica químicamente, hace que la composición se disperse desde la superficie a la que se ha aplicado. Como saben los expertos en la técnica, los ejemplos de estos dispersantes incluyen tensioactivos, agentes emulsionantes y diversos dispersantes catiónicos, aniónicos o no iónicos. Los compuestos tales como aminas, amidas y sus derivados son ejemplos de dispersantes catiónicos. Los jabones, ácidos, ésteres y alcoholes se encuentran entre los dispersantes aniónicos conocidos. La adición de un dispersante puede afectar a la reciclabilidad de productos a los que se puede haber aplicado una cola termoplástica.

Los tensioactivos se pueden elegir entre una variedad de agentes activos superficialmente conocidos. Estos pueden incluir compuestos no iónicos tales como etoxilatos disponibles en proveedores comerciales. Los ejemplos incluyen etoxilatos de alcohol, etoxilatos de alquilamina, etoxilatos de alquilfenol, etoxilatos de octilfenol y similares. Se pueden emplear otros tensioactivos, tal como una serie de ésteres de ácidos grasos; por ejemplo, pero sin limitarse a ellos, ésteres de glicerol, ésteres de polietilenglicol y ésteres de sorbitan.

Agentes de pegajosidad

Para formular colas termoplásticas a partir de los polímeros de la presente invención, la adición de un agente de pegajosidad es deseable para permitir la unión antes de solidificarse o fijarse el adhesivo. Un ejemplo de esto se encuentra en las operaciones de cierre hermético de cajas de cereales a alta velocidad, donde las solapas que se superponen en la caja, necesitan adherirse una a otra mientras se solidifica la cola termoplástica.

Tales resinas pegajosas incluyen hidrocarburos alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos e hidrocarburos modificados y versiones hidrogenadas; terpenos y terpenos modificados y versiones hidrogenadas; y colofonias y derivados de colofonia y versiones hidrogenadas; y sus mezclas. Estas resinas pegajosas tienen un punto de reblandecimiento, por anillo y por bola, de 70°C a 150°C, y tendrán típicamente una viscosidad a 177°C (350°F), medida usando un viscosímetro Brookfield, de no más de 2,0 Pa.s (2000 centipoise).

También están disponibles con diferentes niveles de hidrogenación o saturación, que es otro término usado comúnmente. Ejemplos útiles incluyen Eastotac™ H-100, H-115, H-130 y H-142 de Eastman Chemical Co. en Kingsport, Tenn., que son resinas hidrocarbonadas de petróleo cicloalifáticas parcialmente hidrogenadas con puntos de reblandecimiento de 100°C, 115°C y 130°C, respectivamente. Estas están disponibles en grado E, grado R, grado L y grado W, que indican diferentes niveles de hidrogenación siendo E el menos hidrogenado y W el más hidrogenado. El grado E tiene un índice de bromo de 15, el grado R tiene un índice de bromo de 5, el grado L tiene un índice de bromo de 3 y el grado W tiene un índice de bromo de 1. Eastotac™ H-142R de Eastman Chemical Co. tiene una temperatura de reblandecimiento de aproximadamente 140°C. Otras resinas pegajosas útiles incluyen Escorz™ 5300, 5400, y 5637, resinas

ES 2 337 936 T3

hidrocarbonadas de petróleo alifáticas parcialmente hidrogenadas, y Escorez™ 5600, una resina hidrocarbonada de petróleo modificada, aromática parcialmente hidrogenada, todas disponibles en Exxon Chemical Co. en Houston, Tex.; Wingtack™ Extra, que es una resina hidrocarbonada de petróleo aromática alifática disponible en Goodyear Chemical Co. en Akron, Ohio; Herculite™ 2100, una resina hidrocarbonada de petróleo cicloalifática parcialmente hidrogenada disponible en Hercules, Inc. en Wilmington, Del.

Hay numerosos tipos de colofonias y colofonias modificadas disponibles con diferentes niveles de hidrogenación incluyendo gomorresinas, colofonias de madera, colofonias de aceite de resina, colofonias destiladas, colofonias dimerizadas y colofonias polimerizadas. Algunas colofonias modificadas específicas incluyen ésteres de pentaeritritol y glicerol de colofonias de madera y colofonias de aceite de resina. Los grados disponibles comercialmente incluyen, pero sin limitarse a ellos, Sylvatac™ 1103, un éster de colofonia de pentaeritritol disponible en Arizona Chemical Co., Unitac™ R-100 Lite, un éster de colofonia de pentaeritritol de Union Camp en Wayne, N.J., Permalyn™ 305, una colofonia de madera modificada de eritritol disponible en Hercules y Foral 105 que es un éster de colofonia de pentaeritritol muy hidrogenado, disponible también en Hercules. Sylvatac™ R-85 y 295 son ácidos de colofonia con puntos de fusión 85°C y 95°C disponibles en Arizona Chemical Co. y Foral AX es un ácido de colofonia hidrogenado con punto de fusión 70°C disponible en Hercules, Inc. Nirez V-2040 es una resina de terpeno modificada fenólica de Arizona Chemical Co.

Otro ejemplo de agente de pegajosidad, Piccotac 115, tiene una viscosidad a 177°C (350°F) de aproximadamente 1,6 Pa.s (1600 centipoise). Otros agentes de pegajosidad típicos tienen viscosidades a 177°C (350°F) mucho menores que 1,6 Pa.s (1600 centipoise), por ejemplo, de 0,05 a 0,3 Pa.s (50 a 300 centipoise).

Los ejemplos de resinas alifáticas incluyen las disponibles bajo las designaciones comerciales Eastotac™, Escorez™, Piccotac™, Mercurus™, Wingtack™, Hi-Rez™, Quintone™, Tackirol™, etc. Los ejemplos de resinas de politerpeno incluyen las disponibles bajo las designaciones comerciales Nirez™, Piccolyte™, Wingtack™, Zonarez™, etc. Los ejemplos de resinas hidrogenadas incluyen las disponibles bajo las designaciones comerciales Escorez™, Arkon™, Clearon™, etc. Los ejemplos de resinas mixtas alifáticas-aromáticas incluyen las disponibles bajo las designaciones comerciales Escorez™, Regalite™, Hercures™, AR™, Imprez™, Norsolene™ M, Marukarez™, Arkon™ M, Quintone™, etc. Se pueden emplear otros agentes de pegajosidad, con la condición de que sean compatibles con el interpolímero de etileno/alfa-olefina homogéneo lineal o sustancialmente lineal.

Aunque la presente invención se ha descrito con un cierto grado de particularidad, es de entender que los ejemplos que siguen son meramente con fines ilustrativos de la presente invención, no se pretende definir el alcance de la presente invención por las reivindicaciones.

Preparación de ejemplos

A no ser que se indique de otra manera, se emplean los siguientes métodos de ensayo y los porcentajes o partes son en peso.

La densidad se mide según la norma ASTM D-792. Las muestras se recoció en condiciones ambientales durante 24 horas antes de que se realizase la medida.

El contenido de comonomero del polímero de la invención se determina mediante análisis de Resonancia Magnética Nuclear (NMR). La muestra de análisis se prepara añadiendo aproximadamente 3 g de una mezcla 50/50 de tetracloroetano-d²/orto-diclorobenceno (a la que se añade suficiente acetilacetato de cromo, de manera que la mezcla es 0,025M en el compuesto de cromo) a una muestra de 0,4 g del polímero en un tubo de NMR de 10 mm. Las muestras se disuelven y se homogeneizan en el tubo calentándolo con sus contenidos a 150°C (302°F). Los datos se recogen usando un espectrómetro Varian UNITY Plus de 400 MHz, correspondiente a una frecuencia de resonancia de ¹³C de 100,6 MHz. Los parámetros de adquisición se seleccionan para asegurar una adquisición de datos de ¹³C cuantitativa en presencia del acetilacetato de cromo que actúa como un agente de relajación. Los datos se adquieren usando desacoplamiento selectivo ¹H, 4000 transiciones por fichero de datos, un retardo de repetición de pulso de 6 s, anchura espectral de 24.200 Hz y un tamaño de fichero de puntos de datos 64K, con el cabezal de la sonda calentado hasta 130°C (266°F).

Los pesos moleculares se determinan mediante cromatografía de permeación en gel (GPC). El sistema cromatográfico consiste en un Polymer Laboratories Modelo PL-210 o un Polymer Laboratories Modelo PL-220. Los compartimentos de columna y carrusel funcionan a 140°C. Se usan tres columnas Mixed-B de Polymer Laboratories de 10 μm (micrómetros), con un disolvente de 1,2,4 tricloobenceno. Las muestras se preparan a una concentración de 0,1 g de polímero en 50 ml de disolvente. El disolvente usado para preparar las muestras contiene 200 ppm de hidroxitolueno butilado (BHT). Las muestras se preparan agitando ligeramente durante 2 horas, a 160°C. El volumen de inyección usado es 100 microlitros y el caudal es 1,0 ml/min. La calibración del conjunto de columna de GPC se lleva a cabo con patrones de poliestireno de estrecha distribución de pesos moleculares, disponibles en Polymer Laboratories. Los pesos moleculares del pico de los patrones de poliestireno se convierten en pesos moleculares de polietileno usando coeficientes Mark-Houwink apropiados para polietileno y poliestireno (según lo descrito por Williams y Ward en Journal of Polymer Science, Polymer Letters, Vol. 6, (621) 1968) en la ecuación:

ES 2 337 936 T3

$$M_{\text{polietileno}} = A (M_{\text{poliestireno}})^B$$

5 donde M es el peso molecular, A presenta un valor de 0,4316 y B es igual a 1,0. Se llevan a cabo cálculos de peso molecular equivalente de polietileno usando software Viscotek TriSEC Versión 3.0.

El peso molecular medio ponderal, M_w , se calcula de la manera habitual de acuerdo con la siguiente fórmula:
10 $M_i = (\sum w_i (M_i^j))^j$; donde w_i es la fracción en peso de las moléculas con peso molecular M_i , eluyendo de la columna GPC en la fracción i y $j = 1$ cuando se calcula M_w y $j = -1$ cuando se calcula M_n .

La viscosidad del fundido se determina de acuerdo con el siguiente procedimiento: La viscosidad se midió según el método ASTM D 3236, usando un viscosímetro de Brookfield Laboratories DVII+ provisto de cámaras de muestra de aluminio desechables. El huso utilizado es un huso termofusible SC-31, adecuado para medir viscosidades en el intervalo de 0,03 a 100 a Pa.s (30 a 100.000 centipoise). Se emplea una cuchilla de corte para cortar las muestras en trozos lo bastante pequeños para caber en la cámara de muestras de 2,54 cm (1 pulgada) de ancho y 12,7 cm (5 pulgadas) de largo. La muestra se coloca en la cámara, que a su vez se inserta en un Thermosel Brookfield y se bloquea en su lugar con pinzas terminadas en punta. La cámara de muestras tiene una muesca en el fondo que se ajusta al fondo del Thermosel Brookfield para asegurar que la cámara no puede girar cuando el huso está insertado y girando. La muestra se calienta hasta la temperatura deseada 149°C (300°F) o 177°C (350°F), añadiéndose muestra adicional hasta que la muestra fundida está aproximadamente 2,54 cm (1 pulgada) por debajo de la parte superior de la cámara de muestras. El aparato del viscosímetro se baja y el huso se sumerge en la cámara de muestras. Se sigue bajando hasta que los brazos del viscosímetro se alinean en el Thermosel. Se enciende el viscosímetro y se fija una velocidad de cizalla que conduce a un torque en el intervalo de 30 a 60 por ciento. Se toman lecturas cada minuto durante aproximadamente 15 minutos, o hasta que los valores se estabilizan, lectura final que es registrada.

El punto de goteo se mide usando la norma ASTM D 3954 en un procesador central Mettler Toledo FP90 con célula de punto de goteo FP83HT.

El porcentaje de cristalinidad se determina mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC, del inglés Differential Scanning Calorimetry) usando un cromatógrafo diferencial de barrido modelo Q1000 suministrado por TA Instruments. Se corta una muestra de tamaño aproximadamente 5 a 8 mg del material que se va a ensayar y se coloca directamente en una cubeta para DSC para análisis. Para materiales con pesos moleculares más elevados, normalmente se presiona una película delgada de la muestra, pero para las muestras de la presente invención esta preparación, normalmente, no es necesaria pues son demasiado pegajosas o fluyen muy fácilmente durante la presión. Las muestras que se van a ensayar se pueden, sin embargo, cortar a partir de placas que se preparan y se usan para ensayos de densidad. Primero, la muestra se calienta a 180°C y se mantiene isotérmicamente durante 3 minutos a esa temperatura para asegurar una fusión completa (el primer calentamiento). Después, la muestra se enfría a una velocidad de 10°C por min hasta 60°C negativos y se mantiene isotérmicamente durante 3 minutos, tras los cuales se calienta de nuevo (el segundo calentamiento) a una velocidad de 10°C por min a 150°C y el termograma de este segundo calentamiento se denomina "curva del segundo calentamiento". Los termogramas se representan gráficamente como vatios/gramo (energía) frente a temperatura.

Usando los datos de calor de fusión generados en la curva del segundo calentamiento (el calor de fusión se recoge normalmente de forma automática por equipos comerciales de DSC mediante integración del área relevante bajo esa curva de calentamiento) se puede calcular el porcentaje de cristalinidad en una muestra, con la ecuación:

$$\text{Porcentaje de Crist.} = (H_f/292 \text{ J/g}) \times 100,$$

50 donde Porcentaje de Crist. representa el porcentaje de cristalinidad y "H_f" representa el calor de fusión de la muestra de interpolímero de etileno en Julios por gramo (J/g).

55 A no ser que se indique lo contrario, los puntos de fusión de las muestras de los interpolímeros y formulaciones adhesivas de la invención se determinan a partir de las curvas del segundo calentamiento obtenidas mediante DSC como se ha descrito anteriormente.

60 La evaluación de las propiedades adhesivas de las formulaciones de la invención se lleva a cabo revistiendo 18,1 kg (40 libras) de papel Kraft con ellas.

El ensayo de la temperatura de fallo de adherencia por cizalla ("SAFT") (un ensayo usado comúnmente para evaluar el comportamiento adhesivo, y bien conocido por los versados en la industria) se lleva a cabo usando un método de ensayo estándar SAFT (ASTM D 4498) usando pesos de 500 g. Los ensayos se comienzan a temperatura ambiente 25°C (77°F) y se aumenta la temperatura a una velocidad media de 0,5 grados C/min.

65 La temperatura de fallo de la adherencia ("PAFT") se lleva a cabo según la norma ASTM D-4498 modificada para el modo de adherencia y usando pesos de 100 gramos.

ES 2 337 936 T3

Las muestras para los ensayos de SAFT y PAFT se preparan usando dos hojas de papel Kraft de 18,1 kg (40 libras), cada una de dimensiones aproximadas 152 x 305 mm (6 x 12 pulgadas). En la hoja inferior, longitudinalmente y separadas por una distancia de 25 mm (1 pulgada), se adhieren de manera paralela dos tiras anchas de 45 o 51 mm (1,75 o 2 pulgadas) de una cinta sensible a la presión en una cara, tal como una cinta adhesiva. La muestra adhesiva que se va a ensayar se calienta a 177°C (350°F) y se dispersa de manera uniforme por debajo del centro de la separación formada entre las tiras adhesivas. Después, antes de que el adhesivo se pueda espesar demasiado, dos cilindros de vidrio, un cilindro que se desplaza inmediatamente sobre las cintas y ajustado a cada lado de la separación con una tira de la misma cinta, seguido por el segundo cilindro y (entre los dos cilindros) la segunda lámina de papel, se deslizan a lo largo de la longitud, y hacia abajo, de las láminas. Esto se hace de manera tal que el primer cilindro dispersa uniformemente el adhesivo en la separación entre las tiras adhesivas y el segundo cilindro comprime uniformemente la segunda hoja sobre la parte superior de la separación y sobre la parte superior de las tiras adhesivas. Así, se crea una sola tira ancha de 2,54 cm (1 pulgada) de muestra adhesiva, entre las dos tiras adhesivas, y uniendo las hojas de papel. Las tiras así unidas se cortan transversalmente en tiras de 2,54 cm (1 pulgada) de ancho y aproximadamente 7,62 cm (3 pulgadas) de largo, teniendo cada tira una muestra adhesiva de 25x25 mm (1 x 1 pulgada) unida en el centro. Las tiras se pueden emplear después en el SAFT o PAFT, según se desee.

El porcentaje de desgarro de la fibra en cartón Kraft ondulado se lleva a cabo según métodos de ensayo industriales estándar. El adhesivo se calienta a 177°C (350°F) y se aplica en el corte de cartón Kraft en hojas rectangulares de 25 x 76 mm (1 x 3 pulgadas) con los surcos longitudinales a lo largo de ellas. El adhesivo que se va a ensayar se aplica, de manera longitudinal, como una tira ancha de aproximadamente 5 mm (0,2 pulgadas) y se puede impregnar con una espátula o un aplicador de termoimpregnación. Después se aplica una segunda tira en 2 segundos, y se deja laminar durante 5 segundos a presión moderada. Las muestras laminadas se acondicionan durante al menos 24 horas a la temperatura seleccionada para el ensayo. Se mantiene una hoja laminada cerca de una esquina, y usando una espátula, una esquina de una de las hojas laminadas se dobla hacia atrás para formar un asa. Manteniendo el laminado tan cerca como sea posible de la fuente de calentamiento o enfriamiento para mantener la temperatura de acondicionamiento, se tira manualmente de la esquina doblada tan rápidamente como sea posible a aproximadamente un ángulo de 45 a 90 grados en relación a cada eje longitudinal de la hoja para desgarrar la unión adhesiva. El porcentaje de fibra desgarrada se estima (desgarro de fibra o FT, del inglés Fiber Tear) en incrementos de 25%; es decir, 0%, 25%, 50%, 75% y 100%. A no ser que se indique de otra manera, el ensayo de FT se repite normalmente en cinco muestras repetidas y se recoge el promedio de estos cinco experimentos.

TABLA 1

Materiales disponibles comercialmente usados en las evaluaciones

Ingrediente	Proveedor
Escorez 5637	ExxonMobil Chemical Company Houston, TX - resina pegajosa hidrocarbonada cicloalifática modificada aromática con punto de reblandecimiento 127-133°C
ADVANTRA® HL-9250	H.B. Fuller Company St. Paul, MN - adhesivo formulado para cartón Kraft y papel Kraft ondulado no revestido con una viscosidad a 177°C (350°F) de 0,86 Pa.s (860 cP) y gravedad específica de 0,929 g/cm ³ .
ADVANTRA® HL-9256	H.B. Fuller Company St. Paul, MN - adhesivo formulada para envoltorios y cartón Kraft revestido con una viscosidad a 177°C (350°F) de 0,75 Pa.s (750 cP) y gravedad específica de 0,943 g/cm ³ .
HL-7268	H.B. Fuller Company St. Paul, MN - adhesivo formulado para unir una variedad de substratos, con una viscosidad a 177°C (350°F) de 0,96 Pa.s (960 cP)
HL-2835	H.B. Fuller Company St. Paul, MN - adhesivo formulado con velocidad fijada moderada, buena flexibilidad, para unir una variedad de substratos, con una viscosidad a 177°C (350°F) de 1,07 Pa.s (1070 cP).
80-8488	Henkel Consumer Adhesives Inc. Avon, OH - adhesivo formulado para unir una variedad de substratos, con una viscosidad a 177°C (350°F) de 1,08 Pa.s (1.080 cP).
80-8368	Henkel Consumer Adhesives Inc. Avon, OH - adhesivo formulado para unir una variedad de substratos, con una viscosidad a 177°C (350°F) de 0,97 Pa.s (970 cP).

ES 2 337 936 T3

Preparación de Polímero

También se prepararon unas series de interpolímeros de etileno/ α -olefina en un reactor de tanque agitado continuamente de 1 galón (aprox 4 litros) con camisa de aceite. Un agitador acoplado magnéticamente con impulsores de descargas A-320 proporcionó el mezclado. El reactor funcionó lleno de líquido a 3.275 kPa (475 psig). El flujo del proceso fue de entrada en el fondo y salida por la parte superior. Se hizo circular un aceite para la transferencia de calor a través de la camisa del reactor para quitar algo de calor de la reacción. En la salida del reactor había un medidor de flujo Micro-Motion™ que midió el flujo y la densidad de la disolución. Todos las líneas en la salida del reactor se siguieron con vapor a 344,7 kPa (50 psi) y se aislaron.

Se suministró disolvente ISOPAR-E y comonomero al reactor a una presión de 206,8 kPa (30 psig). La alimentación de disolvente a los reactores se midió con un medidor de flujo de masas Micro-Motion™. Una bomba con diafragma de velocidad variable controló el caudal de disolvente y aumentó la presión del disolvente hasta la presión del reactor. El comonomero se midió con un medidor de flujo de masas Micro-Motion™ y su flujo se controló con una válvula de control Research. La corriente de comonomero se mezcló con la corriente de disolvente en la succión de la bomba del disolvente y se bombeó al reactor con el disolvente. El disolvente restante se combinó con etileno y (opcionalmente) hidrógeno y se envió al reactor. La corriente de etileno se midió con un medidor de flujo de masas Micro-Motion™ justo antes de la válvula de control de flujo Research. Se usaron tres medidores de flujo/controladores Brooks (1-200 y 2-100 centímetros cúbicos estándar por minuto, sccm) para enviar hidrógeno a la corriente de etileno en la salida de la válvula de control del etileno.

El etileno o la mezcla etileno/hidrógeno se combinó con la corriente disolvente/comonomero a temperatura ambiente. La temperatura del disolvente/monómero cuando entra en el reactor se controló con dos intercambiadores de calor. Esta corriente entra en el fondo del reactor de tanque agitado continuamente de 1 galón (aprox. 4 litros).

En una caja de atmósfera inerte, se preparó una disolución de los compuestos de metal de transición mezclando los volúmenes apropiados de disoluciones concentradas de cada uno de los dos componentes, con disolvente para proporcionar la disolución final de catalizador de composición y concentración conocidas. Esta disolución se transfirió en presencia de nitrógeno a un recipiente de presión unido a una bomba dosificadora de alta presión para transportarla al reactor de polimerización.

En la misma caja de atmósfera inerte, se prepararon disoluciones del cocatalizador principal, tetrakis(pentafluorofenil)borato de metilbis(alquilo de sebo hidrogenado)amonio y del cocatalizador secundario, MMAO Type 3A, en disolvente y se transfirieron a recipientes de presión distintos como se describe para la disolución de catalizador. La razón de A1 a metal de transición y B a metal de transición se estableció controlando la salida de flujo volumétrico si las bombas de dosificación individuales alcanzan las razones molares en el reactor de polimerización como se presenta en la tabla 2. El sistema catalizador con múltiples componente y su chorro de disolvente también entran al reactor a la parte inferior, pero a través de un conducto diferente al de la corriente de monómero.

La polimerización se detuvo con la adición de agua en la tubería del producto del reactor después del medidor que mide la densidad de la disolución. La corriente efluente del reactor entró después en un calentador posterior al reactor que proporciona energía adicional para la retirada del disolvente por evaporación instantánea. Esta evaporación instantánea tiene lugar a medida que el efluente sale del calentador posterior al reactor y la presión cae desde 3.275 kPa (475 psig) a 69 kPa (10) en la válvula de control de la presión del reactor.

Este polímero sometido a evaporación instantánea entró en un desvolatilizador con camisa de aceite caliente. Aproximadamente el 90% de los compuestos volátiles se separaron del polímero en el desvolatilizador. Los compuestos volátiles salen por la parte superior del desvolatilizador. La corriente restante se condensa con un intercambiador con camisa de agua fría y después entra en un recipiente de separación de disolvente/etileno con camisa de glicol. El disolvente se separa del fondo del recipiente y el etileno se purga de la parte superior. La corriente de etileno se mide con un medidor de flujo de masa Micro-Motion. Esta medida del etileno sin reaccionar se usó para calcular la conversión del etileno. El polímero se separó en el desvolatilizador y se bombeó hacia fuera con una bomba de engranajes. El producto se recoge en cubetas revestidas y se seca en un horno de vacío a 140°C durante 24 h.

ES 2 337 936 T3

La tabla 2 resume los parámetros cinéticos de los catalizadores usados, la tabla 3 resume las condiciones de polimerización y la tabla 4, las propiedades de los polímeros resultantes.

5

TABLA 2

Razones de reactividad de los catalizadores usados en la presente invención

10

Catalizador ^a	Razón de reactividad ^b
CAT-1	13
CAT-2	3
CAT-3	90
CAT-4	8

15

20

a

El CAT 1 era (C₅Me₄SiMe₂N^tBu)Ti(η⁴-1,3-pentadieno) preparado según el Ejemplo 17 de la patente de EE.UU. n° 5.556.928.

25

El CAT 2 era (1H-ciclopenta[1]-fenantreno-2-il)dimetil (t-butilamido) silanotitanio dimetilo preparado según los ejemplos 1 y 2 de la patente de EE.UU. n° 5.150.297.

30

El CAT 3 era (C₅Me₄SiMe₂N^tBu)ZrMe₂ preparado según los ejemplos 1 y 86 de la patente de EE.UU. n° 5.703.187.

35

El CAT 4 era [N-(1,1-dimetiletil)-1,1-dimetil-1-[1,2,3,4,5-η]-3,4-difenil-2,4-ciclopentadienil-1-il]silanaminato(2)-κN]-dimetil-titanil, preparado según los ejemplos 1 y 2 del documento WO 02/092610.

40

^bMedido a 150°C usando 1-octeno como comonómero

45

50

55

60

65

Tabla 3 - Condiciones de preparación de interpolímeros de etileno/ α -Olefina

Ej. N°	Temp reactor °C	Flujo del disolvente (lb/h)	Flujo de etileno kg/h (lb/h)	Flujo de octeno kg/h (lb/h)	Flujo de hidrógeno sccm	de conversión de C2 (%)	Razón molar B ^o /Tr ^c	Razón molar MMAO ^b /Tr ^c	Catalizadores	Razón moles catalizador	de r_1^H / r_1^L
1	150,32	11,43 (25,20)	1,22 (2,68)	0,57 (1,25)	174,48	89,47	1,21	10,07	CATS-1/2	1:1	13/3
2	150,50	11,68 (25,76)	1,2 (2,65)	0,39 (0,86)	111,75	89,69	1,47	6,01	CATS-1/2	1:3	13/3
3	150,38	11,70 (25,80)	1,2 (2,65)	0,34 (0,76)	113,80	90,37	1,51	6,04	CATS-1/2	1:3	13/3
4	149,88	11,69 (25,77)	1,2 (2,65)	0,39 (0,85)	150,35	80,15	1,37	5,96	CATS 1/2	1:3	13/3
5	129,73	9,46 (20,87)	1,2 (2,65)	0,47 (1,03)	97,77	90,46	1,47	5,99	CATS 1/3	1:1	13/90
6	130,03	9,44 (20,81)	1,2 (2,65)	0,48 (1,06)	69,90	90,13	1,48	5,83	CATS 1/3	1:20	13/90
7	119,13	9,42 (20,78)	1,2 (2,65)	0,53 (1,17)	47,98	90,03	1,49	5,93	CATS 1/3	1:20	13/90
8	149,65	11,57 (25,51)	1,2 (2,65)	0,45 (1,00)	83,20	90,40	1,06	4,95	CATS-1/4	1:1	13/8
9	120,28	11,43 (25,20)	1,2 (2,65)	0,73 (1,60)	13,45	90,44	1,08	4,91	CATS 1/3	1:10	13/90
10	150,20	11,61 (25,60)	1,2 (2,65)	0,33 (0,73)	121,97	90,35	1,08	4,95	CATS 2/4	2:1	3/8

^a El cocatalizador principal para todas las polimerizaciones fue borato de armenio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de metilbis(alquilo de sebo hidrogenado)amonio preparado como en la patente de EE.UU. n° 5.919.983, Ej. 2.

^b El cocatalizador secundario para todas las polimerizaciones fue un metilalumoxano modificado (MMAO) disponible en Akzo Nobel como MMAO-3A (CAS# 146905-79-10).

^c Para los ejemplos 1-4, 8 y 10 el término Tr se refiere al contenido de titanio total del sistema catalizador mixto. Para los ejemplos 5, -7 y 9 el término Tr se refiere solamente al contenido de Zr del sistema catalizador mixto.

^d Para los ejemplos 1-4 y 8 se puede apreciar que la razón r_1^H / r_1^L excede la unidad, y sorprendentemente (véase tabla 5), las propiedades de las formulaciones obtenidas a partir de tales interpolímeros son bastante buenas y comparables a las de los ejemplos 5-7 y 9-10.

Tabla 4- Propiedades de interpolímeros de etileno/1-octeno

Ej. N°	Viscosidad a 147,2°C (300 °F) (Pa.s) ((cP))	Densidad (g/cm ³)	M _w	M _n	M _w /M _n	% en peso Com.	% de moles de com.	Punto de goteo (°C)	T _{m1} (°C)	T _{m2} (°C)	T _{m3} (°C)	Calor de fusión (J/g)	% Crist	T _{c1} (°C)	T _{c2} (°C)	T _{c3} (°C)
1	1,600 (1.600)	0,8941	9,570	4,180	2,29	23,40	7,10	113,3	81,2	107,0	111,1	96,2	33	97,1	55,0	
2	2,879 (2.879)	0,9040	11,200	5,030	2,23	19,80	5,81	116,9	86,3	110,3	114,6	113,3	39	99,8	73,4	
3	2,859 (2.859)	0,9083	11,300	5,220	2,16	18,30	5,30	117,8	89,4	111,4	115,6	121,4	42	101,2	77,1	
4	2,744 (2.744)	0,9092	10,900	5,060	2,15	18,10	5,23	118,4	90,0	112,3	116,1	125,9	43	102,7	78,2	
5	2,804 (2.804)	0,9091	11,200	2,700	4,15	18,40	5,34	109,6	103,3			120,7	41	91,1	52,1	
6	2,889 (2.889)	0,9089	12,000	2,080	5,77	18,90	5,50	112,1	95,1	107,2		125,8	43	94,7		
7	2,684 (2.684)	0,9052	12,800	1,590	8,05	19,30	5,64	113,5	93,7	110,2		130,9	45	97,1	81,1	
8	3,047 (3.047)	0,9086	11,000	4,610	2,39	17,70	5,10	109,6	96,7	103,3		130,2	45	93,6	54,2	
9	3,113 (3.113)	0,9067	17,000	1,130	15,04	18,80	5,50	116,1	93,1	113,7		136,7	47	100,8		
10	2,855 (2.855)	0,9084	10,800	3,940	2,74	18,30	6,30	114,6	93,3	105,6	110,6	134,7	46	95,0	82,3	55,1

ES 2 337 936 T3

Preparación de formulaciones adhesivas con agente de pegajosidad

Se mezclaron los ingredientes en un recipiente metálico hasta un peso total de 100 g. La resina pegajosa se añadió al recipiente y se dejó calentar durante 10 minutos con una manta calefactora para controlar la temperatura. El polímero se añadió lentamente durante 3-5 minutos. Una vez fundidos, los ingredientes se mezclaron a mano usando una espátula metálica a una velocidad moderada. Tras completar la adición del polímero, se dejó mezclar el adhesivo durante 15 minutos adicionales para asegurar la uniformidad. La temperatura del adhesivo final en todos los casos fue 177-182°C (350-360°F). Las propiedades de los adhesivos resultantes se resumen en la tabla 5 y se pueden comparar con las propiedades de algunos adhesivos disponibles comercialmente que se resumen en la tabla 6.

(Tabla pasa a página siguiente)

Tabla 5 - Propiedades de colas termoplásticas obtenidas a partir de interpolímeros de etileno/octeno de la presente invención

Polímero Ej. Nº	Polímero % en peso)	Escorrez 5637 (% en peso)	Desgarro del papel (%) [*]					PAFT (°C) (°F)	SAFT (°C) (°F)	Viscosidad a 177°C (350 °F) (Pa s) (cP)
			-17,8°C (0°F)	1,7°C (35°F)	25°C (77°F)	48,9°C (120°F)	60,0°C (140°F)			
1	78	22	0	25		100	100	43,3 (110)	96,1 (205)	1,115 (1115)
1	73	27	0	0		100	100	48,3 (119)	95,0 (203)	1,05 (1050)
1	68	32	0	0		100	100	53,3 (128)	93,9 (201)	0,95 (950)
2	78	22	0	100	100	100	75	43,3 (110)	99,4 (211)	1,06 (1060)
2	73	27	0	100	100	100	100	47,8 (118)	97,8 (208)	0,935 (935)
2	68	32	0	0	100	100	100	55,0 (131)	97,8 (208)	0,820 (820)
3	78	22	0	50	100	100	100	43,3 (110)	102 (215)	1,08 (1080)
3	73	27	0	25	100	100	100	55,6 (132)	100 (212)	0,98 (980)
3	68	32	0	0	100	100	100	68,9 (156)	99,4 (211)	0,66 (660)
4	78	22	0	50	100	100	75	48,9 (120)	102 (215)	0,57 (570)
4	73	27	0	25	100	100	100	50,0 (122)	101 (213)	0,50 (500)
4	68	32	0	0	100	100	100	55,6 (132)	99,4 (211)	0,47 (470)
5	78	22	0	100	100	100	50	43,9 (111)	95 (203)	1,05 (1050)
5	73	27	0	25	100	100	100	46,1 (115)	94,4 (202)	0,96 (960)
5	68	32	0	0	100	100	100	47,8 (118)	93,3 (200)	0,86 (860)
6	78	22	0	50	100	100	100	40 (104)	95,0 (203)	1,0 (1.000)
6	73	27	0	0	100	100	100	46,1 (115)	94,4 (202)	0,945 (945)
6	68	32	0	0	100	100	100	51,1 (124)	93,3 (200)	0,850 (850)
7	78	22	25	25	NM	50	50	35 (95)	98,3 (209)	0,925 (925)
7	73	27	0	25	100	100	75	42,8 (109)	97,2 (207)	0,840 (840)
7	68	32	0	0	100	100	100	52,8 (127)	96,1 (205)	0,755 (755)
8	83	17	0	100	NM	100	100	52,2 (90)	101 (214)	1,30 (1300)
8	78	22	0	50	NM	100	100	42,8 (109)	97,8 (208)	1,205 (1205)
8	73	27	0	0	NM	100	100	52,2 (126)	97,2 (207)	1,10 (1100)
8	68	32	0	0	NM	100	100	53,3 (128)	97,2 (207)	1,035 (1035)
9	83	17	100	100	NM	50	0	32,2 (90)	100 (212)	1,14 (1140)
9	78	22	100	100	NM	100	0	32,2 (90)	98,9 (210)	1,07 (1070)
9	73	27	75	100	NM	100	75	32,2 (90)	97,8 (208)	0,93 (930)
9	68	32	0	100	NM	100	100	43,9 (111)	97,8 (208)	0,81 (810)
10	83	17	0	100	NM	100	100	40,6 (105)	96,1 (205)	1,175 (1175)
10	78	22	0	100	NM	100	100	44,4 (112)	95,6 (204)	1,115 (1115)
10	73	27	0	100	NM	100	100	52,2 (126)	90,4 (202)	1,04 (1040)
10	68	32	0	0	NM	100	100	55,0 (131)	95,0 (203)	0,92 (920)

* NM = no medido

Tabla 6 - Propiedades de colas termoplásticas comerciales

Ej. Comp. nº	Nombre comercial	Viscosidad a 177°C (350 °F) (Pa.s) ((cP))	Desgarro del papel (%)						PAFT (°C) (°F)	SAFT (°C) (°F)
			-17,8°C (0°F)	1,7°C (35°F)	25°C (77°F)	48,9°C (120°F)	60°C (140°F)			
1	ADVANTRAHL-9250	0,860 (860)	100	100	100	100	100	61,1 (142)	92,2 (198)	
2	ADVANTRAHL-9256	0,750 (750)	0	100	100	100	100	66,1 (151)	88,9 (192)	
3	HL-7268	0,960 (960)	--	--	100	100	100	62,2 (144)	88,9 (192)	
4	HL-2835	1,070 (1.070)	100	100	100	100	100	52,2 (126)	67,2 (153)	
5	80-8488	1,080 (1.080)	--	100	100	100	100	65,6 (150)	80,0 (176)	
6	80-8368	0,970 (970)	--	100	100	100	100	61,1 (142)	87,8 (190)	

ES 2 337 936 T3

REIVINDICACIONES

1. Un interpolímero de etileno que tiene las siguientes propiedades:

- i) un peso molecular promedio en número (M_n) de 1.000 a 9.000; y
- ii) una viscosidad Brookfield (medida a 149°C (300°F) de 500 a 7.000 cP; y

donde el interpolímero comprende un componente polimérico de peso molecular medio ponderal elevado (M_{wH}) y un componente polimérico de peso molecular medio ponderal bajo (M_{wL}), y donde la razón, M_{wH}/M_{wL} , es de 1,5 a 20.

2. El interpolímero de etileno de la reivindicación 1, en el que el interpolímero tiene un peso molecular promedio en número de 1.500 a 9.000.

3. El interpolímero de etileno de la reivindicación 2, en el que el interpolímero tiene un peso molecular promedio en número de 2.000 a 7.000.

4. El interpolímero de etileno de la reivindicación 3, en el que el interpolímero tiene un peso molecular promedio en número de 2.000 a 6.000.

5. El interpolímero de etileno de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el interpolímero tiene una viscosidad Brookfield (medida a 149°C (300°F) de 500 a 6.000 cP.

6. El interpolímero de etileno de la reivindicación 5, en el que el interpolímero tiene una viscosidad Brookfield (medida a 149°C (300°F) de 500 a 5.000 cP.

7. El interpolímero de etileno de la reivindicación 5, en el que el interpolímero tiene una viscosidad Brookfield (medida a 149°C (300°F) de 1.000 a 6.000 cP.

8. El interpolímero de etileno de la reivindicación 1, en el que la razón, M_{wH}/M_{wL} , es de 2 a 20.

9. El interpolímero de etileno de la reivindicación 5, en el que el interpolímero tiene una distribución de peso molecular (M_w/M_n) de 2 a 20.