

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 375 678**

51 Int. Cl.:
C08F 10/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **08731347 .4**
96 Fecha de presentación: **04.03.2008**
97 Número de publicación de la solicitud: **2118153**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **18.11.2009**

54 Título: **COPOLÍMEROS AL AZAR DE METALOCENO CON PROPIEDADES DE RESISTENCIA AL IMPACTO A BAJA TEMPERATURA.**

30 Prioridad:
05.03.2007 US 682109

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
05.03.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
05.03.2012

73 Titular/es:
FINA TECHNOLOGY, INC.
P.O. BOX 674412
HOUSTON, TX 77267-4412, US

72 Inventor/es:
HODGES, Owen;
BURMASTER, Doug y
LUMUS, J., Layne

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 375 678 T3

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

DESCRIPCIÓN

Copolímeros al azar de metalloceno con propiedades de resistencia al impacto a baja temperatura.

Antecedentes de la invención

1. Campo técnico

5 La presente invención se refiere a polímeros transparentes resistentes al impacto. Más en particular, la presente invención se refiere a un copolímero al azar de metalloceno de etileno y propileno de baja turbiedad y una alta resistencia al impacto a bajas temperaturas.

2. Antecedentes de la invención

10 Los copolímeros Ziegler-Natta heterofásicos de propileno-etileno (ZNICP) que presentan buenas propiedades de impacto a bajas temperaturas tienden a tener poca transparencia mientras que los copolímeros Ziegler-Natta al azar de propileno-etileno (ZNECP) que presentan malas propiedades de impacto tienden a tener una buena transparencia. Las indeseadas características de impacto que presentan los ZNRCP existentes tienden a ser más pronunciadas a bajas temperaturas. Los ZNICP que tienen una alta resistencia al impacto a bajas temperaturas tienden a ser opacos, mientras que los ZNRCP que son translúcidos a baja temperatura tienden a ser frágiles. Hay
15 así necesidad de un material polímero que presente alta resistencia al impacto a bajas temperaturas y una alta transparencia. La presente invención se dirige a tales necesidades.

Sumario de la invención

20 En un aspecto, la invención es un copolímero de metalloceno al azar de propileno y etileno, polimerizado en presencia de un catalizador de metalloceno, copolímero de metalloceno al azar que tiene un contenido de etileno de aproximadamente 1,8% en peso a aproximadamente 5% en peso, y un punto de fusión de aproximadamente 108°C a aproximadamente 120°C. El artículo moldeado formado con el copolímero de metalloceno al azar tiene una temperatura de transición dúctil/frágil en el intervalo de aproximadamente -7°C a aproximadamente 4°C y se puede preparar usando un sistema catalizador de metalloceno basado en bis-indenilo o CpFlu.

25 Otro aspecto de la invención es un artículo moldeado preparado usando un copolímero de metalloceno al azar de propileno y etileno, polimerizado en presencia de un catalizador de metalloceno, teniendo el copolímero de metalloceno al azar un contenido de etileno de aproximadamente 1,8% en peso a aproximadamente 5% en peso, y un punto de fusión de aproximadamente 108°C a aproximadamente 120°C. El artículo moldeado formado con el copolímero de metalloceno al azar tiene una temperatura de transición dúctil/frágil en el intervalo de aproximadamente -7°C a aproximadamente 4°C y se puede preparar usando un sistema catalizador de metalloceno
30 basado en bis-indenilo o CpFlu.

35 En otro aspecto más, la invención es un envase para alimentos, equipo analítico, sobremolde translúcido, o dispositivos médicos, preparados usando un copolímero de metalloceno al azar de propileno y etileno, polimerizado en presencia de un catalizador de metalloceno, teniendo el copolímero de metalloceno al azar un contenido de etileno de aproximadamente 1,8% en peso a aproximadamente 5% en peso, y un punto de fusión de aproximadamente 108°C a aproximadamente 120°C. El artículo moldeado formado con el copolímero de metalloceno al azar tiene una temperatura de transición dúctil/frágil en el intervalo de aproximadamente -7°C a aproximadamente 4°C y se puede preparar usando un sistema catalizador de metalloceno basado en bis-indenilo o CpFlu.

La presente invención se refiere al siguiente copolímero de metalloceno al azar:

40 A1. Un copolímero de metalloceno al azar que comprende un copolímero de propileno y etileno, polimerizado en presencia de un catalizador de metalloceno, copolímero de metalloceno al azar que tiene:

un contenido de etileno de aproximadamente 1,8% en peso a aproximadamente 5% en peso,

un punto de fusión de aproximadamente 108°C a aproximadamente 120°C y

teniendo un artículo moldeado formado a partir del copolímero de metalloceno al azar una temperatura de transición dúctil/frágil en el intervalo de aproximadamente -7°C a 4°C.

45 A 2. El copolímero de metalloceno al azar de A1,

copolímero de metalloceno al azar que se prepara usando un catalizador de metalloceno de bis-indenilo;

el contenido de etileno es de aproximadamente 1,8% en peso a aproximadamente 5% en peso, y

la temperatura de transición dúctil/frágil está en el intervalo de aproximadamente -7°C a 4°C.

A3. El copolímero de metalloceno al azar de A2 en el que el contenido de etileno es de aproximadamente 4% en

peso.

A4. El copolímero de metaloceno al azar de A2 en el que el punto de fusión es de aproximadamente 114°C.

A5. El copolímero de metaloceno al azar de A1 que:

se prepara usando un catalizador de metaloceno CpFlu,

5 tiene un contenido de etileno de aproximadamente 1,8% a 3%, y

tiene la temperatura de transición dúctil/frágil en el intervalo de aproximadamente 0°C a aproximadamente 4°C.

A6. El copolímero de metaloceno al azar de A5 en el que el contenido de etileno es de aproximadamente 2,5% en peso.

A7. El copolímero de metaloceno al azar de A5 en el que el punto de fusión es de aproximadamente 113°C.

10 A8. El copolímero de metaloceno al azar de A1 que además comprende un clarificador en una concentración de aproximadamente 0 ppm a aproximadamente 4000 ppm.

A9. El copolímero de metaloceno al azar de A8 en el que se usan de aproximadamente 1000 ppm a 3000 ppm de clarificador.

15 A10. El copolímero de metaloceno al azar de A9 en el que el clarificador se selecciona entre el grupo constituido por dibencilidensorbitoles (CDBS), sales organofosfato, ésteres fosfato y mezclas de los mismos.

A11. El copolímero de metaloceno al azar de A1 en el que el copolímero de metaloceno al azar tiene en el copolímero un nivel de compuestos solubles en xileno de aproximadamente 0,2 a aproximadamente 5% en peso en relación al peso total del copolímero de metaloceno al azar.

20 A12. El copolímero de metaloceno al azar de A11 en el que el nivel de compuestos solubles en xileno es de aproximadamente 0,5 a 2% en peso.

La presente invención se refiere también al siguiente artículo moldeado:

B1. Un artículo moldeado que comprende el copolímero de metaloceno al azar de A1.

B2. El artículo moldeado de B1 en el que el copolímero de metaloceno al azar tiene un nivel de turbiedad de menos de aproximadamente 10% para una placa de 0,2 cm de espesor.

25 B3. El artículo moldeado de B1 en el que el copolímero de metaloceno al azar tiene un nivel de turbiedad de menos de aproximadamente 12% para una placa de 0,2 cm de espesor que se ha envejecido durante 96 horas en un horno a 60°C.

30 B4. El artículo moldeado de B1 en el que el copolímero de metaloceno al azar tiene un nivel de turbiedad de menos de aproximadamente 20% para una placa de 0,2 cm de espesor que se ha envejecido durante 96 horas en un horno a 60°C.

B5. El artículo moldeado de B1 en el que el copolímero de metaloceno al azar tiene un nivel de compuestos solubles en xileno en el copolímero de aproximadamente 0,2 a aproximadamente 5% en peso por peso total del copolímero.

B6. El artículo moldeado de B5 en el que el nivel de compuestos solubles en xileno en el copolímero es de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 2% en peso.

35 Además, la presente invención se refiere al artículo siguiente:

C1. Un artículo que comprende el copolímero de metaloceno al azar, artículo que es un envase para alimentos, un equipo analítico, un sobremolde translúcido o dispositivos médicos.

C2. El artículo de C1 que se prepara por moldeo.

Descripción detallada de la invención

40 Se da a conocer aquí un copolímero al azar de propileno y etileno catalizado con un sistema catalizador de metaloceno que permite que el copolímero al azar tenga un contenido elevado de etileno y por ello una buena resistencia al impacto. El catalizador también puede mejorar las características de transparencia del copolímero al azar. Opcionalmente se puede añadir un clarificador al copolímero al azar para intensificar la transparencia.

45 Los catalizadores del sistema de metaloceno usados con la invención se pueden seleccionar entre los que son útiles para la preparación de olefinas. Tales sistemas de catalizador de metaloceno se pueden caracterizar en general como compuestos de coordinación que incorporan uno o varios grupos ciclopentadienilo (Cp) (que pueden estar sustituidos o no sustituidos, siendo cada sustitución la misma o diferente) coordinado(s) con un metal de transición a

través de un enlace pi (o π).

Los grupos sustituyentes Cp pueden ser radicales hidrocarbilo lineales, ramificados o cíclicos. Los radicales hidrocarbilo cíclicos pueden formar además otras estructuras anulares adicionales, incluidos, por ejemplo, los grupos indenilo, azuleno y fluorenilo. Estas estructuras anulares adicionales pueden estar sustituidas con radicales hidrocarbilo tales como los radicales hidrocarbilo C₁₋₂₀, o pueden no estar sustituidas.

Un ejemplo específico de un catalizador de metalloceno es un compuesto metalloceno de ligando voluminoso representado en general por la fórmula



en la que L es un ligando voluminoso, A es un grupo saliente, M es un metal de transición y m y n son tales que la valencia total del ligando corresponde a la valencia del metal de transición. Por ejemplo, cuando la valencia de M es 4, m puede ser de 1 a 3 y n puede ser de 1 a 3 y n+m = 4.

El átomo de metal "M" del compuesto metalloceno catalizador, según se describe en la memoria y las reivindicaciones, se puede seleccionar entre átomos de los grupos 3 a 12 y átomos del grupo de lantánidos en una realización; y se puede seleccionar entre átomos de los grupos 3 y 10 en una realización más particular, y seleccionar entre Sc, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mn, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir y Ni en una realización aún más particular, y seleccionar entre átomos de los grupos 4, 5 y 6 en una realización aún más particular, entre los átomos Ti, Zr Hf en una realización aún más particular y Zr en una realización todavía más particular. El estado de oxidación del átomo de metal "M" puede variar de 0 a +7 en una realización y, en una realización aún más particular, es +1, +2, +3, +4 o +5 y, en una realización aún más particular, es +2, +3 o +4.

El ligando masivo generalmente incluye un grupo ciclopentadienilo (Cp) o un derivado del mismo. El (los) ligando(s) Cp forma(n) al menos una unión química con el átomo metálico M formando el compuesto catalizador de metalloceno. Los ligandos Cp son distintos de los grupos salientes unidos al compuesto catalizador en cuanto a que no son muy susceptibles a las reacciones de sustitución/sustracción.

Típicamente el grupo Cp incluye anillos, anillos condensados y/o sistemas de anillo sustituidos o condensados. El (los) anillo(s) o el (los) sistema(s) de anillo típicamente incluye(n) átomos seleccionados entre átomos de los grupos 13 a 16, por ejemplo, carbono, nitrógeno, oxígeno, silicio, azufre, fósforo, germanio, boro, aluminio y continuaciones de los mismos, constituyendo el carbono como mínimo el 50% de los átomos de anillo. Entre los ejemplos no limitativos figuran ciclopentadienilo, ciclopentafenantrenilo, indenilo, 4,5-benzoindenilo, 4,5-bis-benzoindenilo, fluorenilo, ciclooctatetraenilo, ciclopentaciclododeceno, fenantriindenilo, 3,4-benzofluorenilo, 9-fenilfluorenilo, 8-H-ciclopent[a]acenaftileno, 7-H-dibenzofluorenilo, indeno[1,2,9]antreno, tiofenoindenilo, tiofenofluorenilo, versiones hidrogenadas de los mismos (por ejemplo, 4,5,6,7-tetrahidroindenilo o "H₄ind"), versiones sustituidas de los mismos y versiones heterocíclicas de los mismos.

Los grupos sustituyentes Cp pueden incluir radicales hidrógeno, alquilos, alquenos, alquinos, cicloalquilos, arilos, acilos, aroilos, alcoxis, ariloxis, alquiltioles, dialquilaminas, alquilamidas, alcoxicarbonilos, ariloxicarbonilos, carbonilos, alquil- y dialquil-carbamoilos, aciloxis, acilaminos, aroilaminos y combinaciones de los mismos. Entre ejemplos no limitativos más particulares de sustituyentes alquilo figuran grupos metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, ciclopentilo, ciclohexilo, bencilo, fenilo, metilfenilo y t-butilfenilo, y similares, incluidos todos sus isómeros, por ejemplo, t-butilo, isopropilo y similares. Entre otros posibles radicales figuran alquilos y arilos sustituidos que opcionalmente contienen halógenos, tales como, por ejemplo, fluorometilo, fluoroetilo, difluoroetilo, yodopropilo, bromohexilo, clorobencilo y radicales organometaloide sustituidos con hidrocarbilo, incluidos trimetilsililo, trimetilgermilo, metildietilsililo y similares; y radicales organometaloide sustituidos con halocarbilo, incluidos tris(trifluorometil)sililo, metilbis(difluorometil)sililo, bromometildimetilgermilo y similares; y radicales borodisustituido, incluidos dimetilboro, por ejemplo; y radicales del grupo 15 disustituidos, incluidos dimetilamina, dimetilfosfina, difenilamina, metilfenilfosfina, radicales del grupo 16, incluidos metoxi, etoxi, propoxi, fenoxi, metilsulfuro y etilsulfuro. Entre otros sustituyentes R figuran olefinas tales como, no únicamente, sustituyentes olefinicamente insaturados entre los que figuran ligandos terminados en vinilo, por ejemplo, 3-butenilo, 2-propenilo, 5-hexenilo y similares. En una realización, al menos dos grupos R están unidos formando una estructura de anillo que tiene de 3 a 30 átomos seleccionados entre el grupo formado por carbono, nitrógeno, oxígeno, fósforo, silicio, germanio, aluminio, boro y combinaciones de los mismos. También un grupo R sustituyente tal como 1-butanilo puede formar una asociación de unión al elemento M.

Cada grupo aniónico saliente se selecciona independientemente y puede incluir cualquier grupo saliente, tal como iones de halógeno, hidruros, alquilo C₁₋₁₂, alquenos C₂₋₁₂, arilos C₆₋₁₂, alquilarilos C₇₋₂₀, alcoxis C₁₋₁₂, ariloxis C₆₋₁₆, alquilariloxis C₇₋₁₅, fluoroalquilos C₁₋₁₂, fluoroarilos C₆₋₁₂ e hidrocarburos C₁₋₁₂ que contienen heteroátomo y derivados sustituidos de los mismos; hidruros, iones de halógeno, alquilcarboxilatos C₁₋₆, alquilcarboxilatos C₁₋₆ fluorados, arilcarboxilatos C₆₋₁₂, alquilarilcarboxilatos C₇₋₁₈, fluoroalquilos C₁₋₆, fluoroalquenos C₂₋₆ y fluoroalquilarilos C₇₋₁₆ en una realización aún más particular; hidruro, cloruro, fluoruro, metilo, fenilo, fenoxi, benzoxi, tosilo, fluorometilos y

fluorofenilos en una realización aún más particular; alquilos C₁₋₁₂ alquenos C₂₋₁₂, arilos C₆₋₁₂, alquilarilos C₇₋₂₀, alquilos C₁₋₁₂ sustituidos, arilos C₆₋₁₂ sustituidos, alquilarilos C₇₋₁₂ sustituidos y alquilos C₁₋₁₂ que contienen heteroátomo, arilos C₁₋₁₂ que contienen heteroátomo y alquilarilos C₁₋₁₂ sustituidos que contienen heteroátomo en una realización aún más particular; cloruro, fluoruro, alquilos C₁₋₆, alquenos C₂₋₆, alquilarilos C₇₋₁₈, alquilos C₁₋₆ halogenados, alquenos C₂₋₆ halogenados, y alquilarilos C₇₋₁₈ halogenados en una realización aún más particular; fluoruro, metilo, etilo, propilo, fenilo, metilfenilo, dimetilfenilo, trimetilfenilo, fluorometilos (mono-, di- y trifluorometilos) y fluorofenilos (mono-, di-, tri-, tetra- y pentafluorofenilos) en una realización aún más particular); y fluoruro en una realización aún más particular.

Entre otros ejemplos no limitativos de grupos salientes figuran aminas, fosfinas, éteres, carboxilatos, dienos, radicales hidrocarbilo que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, radicales hidrocarburo fluorado (por ejemplo, -C₆F₅ (pentafluorofenilo)), alquilcarboxilatos fluorados (por ejemplo CF₃C(O)O⁻), hidruros y iones halógeno y combinaciones de los mismos. Entre otros ejemplos de grupos salientes figuran grupos alquilo tales como ciclobutilo, ciclohexilo, metilo, heptilo, tolilo, trifluorometilo, tetrametileno, pentametileno, metilideno, metoxi, etoxi, propoxi, fenoxi, bis(N-metilanilida), dimetilamida, dimetilfosfuro y radicales similares. En una realización, dos o más grupos salientes forman parte de un anillo condensado o un sistema anular.

L y A pueden estar puenteados entre sí. En catalizadores en los que hay dos grupos L, pueden estar puenteados entre sí. Un metaloceno puenteado, por ejemplo, se puede describir por la fórmula general



en la que X es un puente estructural, cada uno de Cp^A y Cp^B indica un grupo ciclopentadienilo, siendo ambos iguales o diferentes y estando sustituidos o no sustituidos, M es un metal de transición, y A es un grupo alquilo, hidrocarbilo o halógeno y n es un número entero entre 0 y 4 y, en una realización particular, 1 o 2.

Entre los ejemplos no limitativos de grupos puente (X) figuran grupos hidrocarburo divalentes que contienen al menos un átomo del grupo 13 a 16, tal como, no limitativamente, al menos uno de entre átomos de carbono, oxígeno, nitrógeno, silicio, aluminio, boro, germanio y estaño, y combinaciones de los mismos, pudiendo ser el heteroátomo también alquilo C₁₋₆ o arilo sustituido para satisfacer una valencia neutra. El grupo puente puede contener también grupos sustituyentes según lo definido antes, incluidos radicales de halógeno y hierro. Más en particular, los ejemplos no limitativos de grupo puente están representados por alquenos C₁₋₂₀, alquenos C₁₋₈ sustituidos, oxígeno, azufre, R₂C=, R₂Si=, -Si(R)₂Si(R)₂-, R₂Ge=, RP= (representando "=" en ellos dos enlaces químicos), en los que R se selecciona independientemente entre el grupo de hidruro, hidrocarbilo, hidrocarbilo sustituido, halocarbilo, halocarbilo sustituido, organometaloide sustituido con hidrocarbilo, organometaloide sustituido con halocarbilo, boro disustituido, átomos del grupo 15 disustituidos, átomos del grupo 16 disustituidos, y radicales de halógeno; y en los que dos o más grupos R se pueden unir formando un anillo o un sistema anular. En una realización, el componente de catalizador de metaloceno puenteado tiene dos o más grupos puente (X).

Entre los ejemplos no limitativos de grupos puente figuran metileno, etileno, etilideno, propilideno, isopropilideno, difenilmetileno, 1,2-dimetiletileno, 1,2-difeniletileno, 1,1,2,2-tetrametiletileno, dimetilsililo, dietilsililo, metiletilsililo, trifluorometilbutilsililo, bis(trifluorometil)sililo, di(n-butil)sililo, di(n-propil)sililo, di(i-propil)sililo, di(n-hexil)sililo, diciclohexilsililo, difenilsililo, ciclohexilfenilsililo, t-butilciclohexilsililo, di(t-butilfenil)sililo, di(p-tolil)sililo y los restos correspondientes, en los que el átomo de Si está reemplazado por un átomo de Ge o C; dimetilsililo, dietilsililo, dimetilgermilo y/o dietilgermilo. Los grupos puente también pueden tener carbonos o silicios que tienen un sustituyente olefínico.

En otro catalizador ejemplar, el grupo puente también puede ser cíclico e incluir de 4 a 10 miembros de anillo o de 5 a 7 miembros de anillo en una realización más particular. Los miembros de anillo se pueden seleccionar entre los elementos mencionados antes y/o de uno o varios de los elementos B, C, Si, Ge, N y O en una realización particular. Son ejemplos no limitativos de estructuras anulares que pueden estar presentes como resto puente o parte de él, ciclobutilideno, ciclopentalideno, ciclohexilideno, cicloheptilideno, ciclooctalideno y los correspondientes anillos en los que uno o dos átomos de carbono están reemplazados por al menos uno de Si, Ge, N y O, en particular Si y Ge. La disposición de enlace entre el anillo y los grupos Cp puede ser cis, trans o una combinación de ambos.

Los grupos puente cíclicos pueden ser saturados o insaturados y/o presentar uno o varios sustituyentes y/o estar condensados a una o varias otras estructuras anulares. Si están presentes, el (los) sustituyente(s) se selecciona(n) entre el grupo de hidrocarbilo (por ejemplo un alquilo tal como metilo) y halógeno (por ejemplo F, Cl) en una realización. El grupo Cp o los grupos Cp a los que los anteriores restos cíclicos pueden estar opcionalmente condensados pueden ser saturados o no saturados y se seleccionan entre el grupo de los que tienen de 4 a 10 miembros de anillo, más en particular 5, 6 o 7 miembros de anillo (seleccionados entre el grupo de C, N, O y S en una realización particular) tal como, por ejemplo, ciclopentilo, ciclohexilo y fenilo. Además, estas estructuras anulares pueden estar ellas mismas condensadas, tales como, por ejemplo, en el caso de un grupo naftilo. Además, estas estructuras anulares (opcionalmente condensadas) pueden presentar uno o varios sustituyentes. Son ejemplos

ilustrativos, no limitativos, de estos sustituyentes grupos hidrocarbilo (en particular alquilo) y átomos de halógeno.

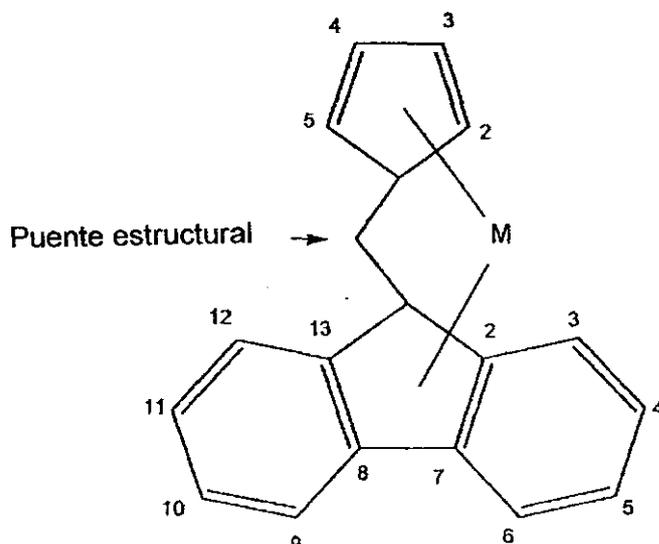
Entre los catalizadores de metalloceno está incluida la familia de catalizadores CpFlu (por ejemplo, un metalloceno que incorpora una estructura de ligando de Co fluenilo sustituido o no sustituido) representada por la fórmula siguiente:



en la que Cp es un grupo ciclopentadienilo, Flu es un grupo fluenilo, X es un puente entre Cp y Flu; R¹ es un sustituyente en el Cp; R² es un sustituyente en el Cp en los carbonos 3 o 4 (una posición que es proximal al puente); m es 0, 1 o 2; cada R³ es el mismo o diferente y es un hidrógeno o un grupo hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, estando R³ sustituido en los carbonos 4, 5, 6, 9, 10 o 11, (una posición no proximal en el grupo fluenilo) y estando al menos otro R³, si está presente, sustituido en una posición opuesta sobre el grupo fluenilo; y p es 0, 1, 2, 3 o 4.

10

Entre los ejemplos de moléculas de CpFlu figuran las que tienen una estructura general tal como:



15

en la que M es un metal, la X en esta realización es un puente estructural metileno. Nótese que todos los anillos son aromáticos a pesar de la situación de los dobles enlaces en la estructura general.

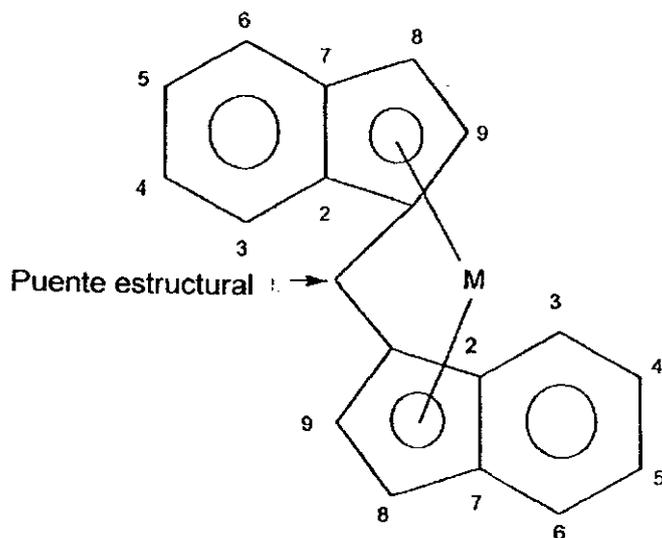
Los catalizadores bisindenilo de metalloceno también son útiles en la polimerización de olefinas. Un metalloceno puenteado, los bisindenilos, se puede describir por la fórmula general:



20

en la que X, M y A son lo descrito antes, pero Cp^A y Cp^B significan un grupo indenilo. Se ha dado cuenta de que estos catalizadores son particularmente útiles para la producción de polipropileno isotáctico en la patente U.S. n.º. 6.414.095, cuyo contenido se incorpora aquí por referencia.

Entre los ejemplos de moléculas de bis-indenilo figuran las que tienen la estructura general



en la que m es un metal y la X en esta realización es un puente estructural de metileno.

Otra familia del catalizador de metalloceno incluye compuestos de metalloceno monoligando puenteados (por ejemplo, componentes de catalizador monociclopentadienilo). En esta realización, el al menos un compuesto catalizador de metalloceno es un metalloceno "semiemparedado" no puenteado.

Tales metallocenos "semiemparedados" se describen en las patentes U.S. nº. 6.069.213, nº. 5.026.798, nº. 5.703.187 y nº. 5.747.406, incluida una estructura dímica u oligómera tal como la descrita en, por ejemplo, las patentes U.S. nº. 5.026.798 y nº. 6.069.213.

Los metallocenos pueden estar presentes como composiciones racémicas o meso. En algunas realizaciones, los metallocenos pueden ser predominantemente meso.

Entre los ejemplos no imitativos de componentes catalizadores de metalloceno figuran:

ciclopentadienilzirconioA_n,

indenilzirconioA_n,

(1-metilindenil)zirconioA_n,

15 (2-metilindenil)zirconioA_n,

(1-propilindenil)zirconioA_n,

(2-propilindenil)zirconioA_n,

(1-butilindenil)zirconioA_n,

(2-butilindenil)zirconioA_n,

20 metilciclopentadienilzirconioA_n,

tetrahidroindenilzirconioA_n,

pentametilciclopentadienilzirconioA_n,

ciclopentadienilzirconioA_n,

pentametilciclopentadieniltitanioA_n,

25 tetrametilciclopentiltitanioA_n,

(1,2,4-trimetilciclopentadienil)zirconioA_n,

dimetilsilil(1,2,3,4-tetrametilciclopentadienil)(ciclopentadienil)zirconioA_n,

dimetilsilil(1,2,3,4-tetrametilciclopentadienil)(1,2,3-trimetilciclopentadienil)zirconioA_n,

dimetilsilil(1,2,3,4-tetrametilciclopentadienil)(1,2-dimetilciclopentadienil)zirconioA_n,

30 dimetilsilil(1,2,3,4-tetrametilciclopentadienil)(2-metilciclopentadienil)zirconioA_n,

- dimetilsililciclopentadienilindenilzirconioA_n,
 dimetilsilil(2-metilindenil)(9-fluorenil)zirconioA_n,
 difenilsilil(1,2,3,4-tetrametilciclopentadienil)(3-propilciclopentadienil)zirconioA_n,
 dimetilsilil(1,2,3,4-tetrametilciclopentadienil)(3-t-butilciclopentadienil)zirconioA_n,
 5 dimetilgermil(1,2-dimetilciclopentadienil)(3-isopropilciclopentadienil)zirconioA_n,
 dimetilsilil(1,2,3,4-tetrametilciclopentadienil)(3-metilciclopentadienil)zirconioA_n,
 difenilmetiliden(ciclopentadienil)(9-fluorenil)zirconioA_n,
 difenilmetilidenciclopentadienilindenilzirconioA_n,
 isopropilidenbisciclopentadienilzirconioA_n,
 10 isopropiliden(ciclopentadienil)(9-fluorofenil)zirconioA_n,
 isopropiliden(3-metilciclopentadienil)(9-fluorenil)zirconioA_n,
 etilenbis(9-fluorenil)zirconioA_n,
 etilenbis(1-indenil)zirconioA_n,
 etilenbis(2-metil-1-indenil)zirconioA_n,
 15 etilenbis(2-metil-4,5,6,7-tetrahidro-1-indenil)zirconioA_n,
 etilenbis(2-propil-4,5,6,7-tetrahidro-1-indenil)zirconioA_n,
 etilenbis(2-isopropil-4,5,6,7-tetrahidro-1-indenil)zirconioA_n,
 etilenbis(2-butil-4,5,6,7-tetrahidro-1-indenil)zirconioA_n,
 etilenbis(2-isobutil-4,5,6,7-tetrahidro-1-indenil)zirconioA_n,
 20 dimetilsilil(4,5,6,7-tetrahidro-1-indenil)zirconioA_n,
 difenil(4,5,6,7-tetrahidro-1-indenil)zirconioA_n,
 etilenbis(4,5,6,7-tetrahidro-1-indenil)zirconioA_n,
 dimetilsililbis(ciclopentadienil)zirconioA_n,
 dimetilsililbis(9-fluorenil)zirconioA_n,
 25 dimetilsililbis(1-indenil)zirconioA_n,
 dimetilsililbis(2-metilindenil)zirconioA_n,
 dimetilsililbis(2-propilindenil)zirconioA_n,
 dimetilsililbis(2-butilindenil)zirconioA_n,
 difenilsililbis(2-metilindenil)zirconioA_n,
 30 difenilsililbis(2-propilindenil)zirconioA_n,
 difenilsililbis(2-butilindenil)zirconioA_n,
 dimetilgermilbis(2-metilindenil)zirconioA_n,
 dimetilsililbistetrahidroindenilzirconioA_n,
 dimetilsililbistetrametilciclopentadienilzirconioA_n,
 35 dimetilsililbis(ciclopentadienil)(9-fluorenil)zirconioA_n,
 difenilsililbis(ciclopentadienil)(9-fluorenil)zirconioA_n,
 difenilsililbisindenilzirconioA_n,
 ciclotrimetilensililtetrametilciclopentadienilciclopentadienilzirconioA_n,
 ciclotetrametilensililtetrametilciclopentadienilciclopentadienilzirconioA_n,

- ciclotrimetilensilil(tetrametilciclopentadienil)(2-metilindenil)zirconioA_n,
 ciclotrimetilensilil(tetrametilciclopentadienil)(3-metilciclopentadieni)zirconioA_n,
 ciclotrimetilensililbis(2-metilindenil)zirconioA_n,
 ciclotrimetilensilil(tetrametilciclopentadienil)(2,3,5-trimetilciclopentadienil)zirconioA_n,
 5 ciclotrimetilensililbis(tetrametilciclopentadienil)zirconioA_n,
 dimetilsilil(tetrametilciclopentadienil)(N-t-butilamido)titanioA_n,
 bisciclopentadienilcromoA_n,
 bisciclopentadienilzirconioA_n,
 bis(n-butilciclopentadienil)zirconioA_n,
 10 bis(n-dodecilciclopentadienil)zirconioA_n,
 bisetilciclopentadienilzirconioA_n,
 bisisobutilciclopentadienilzirconioA_n,
 bisisopropilciclopentadienilzirconioA_n,
 bismetilciclopentadienilzirconioA_n,
 15 bis(n-octilciclopentadienil)zirconioA_n,
 bis(n-pentilciclopentadienil)zirconioA_n,
 bis(n-propilciclopentadienil)zirconioA_n,
 bis(trimetilsililciclopentadienil)zirconioA_n,
 bis(1,3-bis(trimetilsilil)ciclopentadienil)zirconioA_n,
 20 bis(1-etil-2-metilciclopentadienil)zirconioA_n,
 bis(1-etil-3-metilciclopentadienil)zirconioA_n,
 bispentametilciclopentadienilzirconioA_n,
 bispentametilciclopentadienilzirconioA_n,
 bis(1-propil-3-metilciclopentadienil)zirconioA_n,
 25 bis(1-n-butil-3-metilciclopentadienil)zirconioA_n,
 bis(1-isobutil-3-metilciclopentadienil)zirconioA_n,
 bis(1-propil-3-butilciclopentadienil)zirconioA_n,
 bis(1,3-n-butilciclopentadienil)zirconioA_n,
 bis(4,7-dimetilindenil)zirconioA_n,
 30 bisindenilzirconioA_n,
 bis(2-metilindenil)zirconioA_n,
 ciclopentadienilidenilzirconioA_n,
 bis(n-propilciclopentadienil)hafnioA_n,
 bis(n-butilciclopentadienil)hafnioA_n,
 35 bis(n-pentilciclopentadienil)hafnioA_n,
 (n-propilciclopentadienil)(n-butilciclopentadienil)hafnioA_n,
 bis[(2-trimetilsililetil)ciclopentadienil]hafnioA_n,
 bis(trimetilsililciclopentadienil)hafnioA_n,
 bis(2-n-propilindenil)hafnioA_n,

- bis(2-n-butilindenil)hafnioA_n,
 dimetilsililbis(n-propilciclopentadienil)hafnioA_n,
 dimetilsililbis(n-butilciclopentadienil)hafnioA_n,
 bis(9-n-propilfluoroenil)hafnioA_n,
 5 bis(9-n-butilfluoroenil)hafnioA_n,
 (9-n-propilfluoroenil)(2-n-propilindenil)hafnioA_n,
 bis(1-n-propil-2-metilciclopentadienil)hafnioA_n,
 (n-propilciclopentadienil)(1-n-propil-3-n-butilciclopentadienil)hafnioA_n,
 dimetilsililtetrametilciclopentadienilciclopropilamidotitanioA_n,
 10 dimetilsililtetrametilciclopentadienilciclobutilamidotitanioA_n,
 dimetilsililtetrametilciclopentadienilciclopentilamidotitanioA_n,
 dimetilsililtetrametilciclopentadienilciclohexilamidotitanioA_n,
 dimetilsililtetrametilciclopentadienilcicloheptilamidotitanioA_n,
 dimetilsililtetrametilciclopentadienilciclooctilamidotitanioA_n,
 15 dimetilsililtetrametilciclopentadienilciclononilamidotitanioA_n,
 dimetilsililtetrametilciclopentadienilciclododecilamidotitanioA_n,
 dimetilsililtetrametilciclopentadienilcicloudodecilamidotitanioA_n,
 dimetilsililtetrametilciclopentadienil(s-butilamido)titanioA_n,
 20 dimetilsilil(tetrametilciclopentadienil(n-octilamido)titanioA_n,
 dimetilsilil(tetrametilciclopentadienil(n-decilamido)titanioA_n,
 dimetilsilil(tetrametilciclopentadienil(n-octadecilamido)titanioA_n,
 metilfenilsililtetrametilciclopentadienilciclopropilamidotitanioA_n,
 metilfenilsililtetrametilciclopentadienilciclobutilamidotitanioA_n,
 25 metilfenilsililtetrametilciclopentadienilciclopentilamidotitanioA_n,
 metilfenilsililtetrametilciclopentadienilciclohexilamidotitanioA_n,
 metilfenilsililtetrametilciclopentadienilcicloheptilamidotitanioA_n,
 metilfenilsililtetrametilciclopentadienilciclooctilamidotitanioA_n,
 metilfenilsililtetrametilciclopentadienilciclononilamidotitanioA_n,
 30 metilfenilsililtetrametilciclopentadienilciclododecilamidotitanioA_n,
 metilfenilsililtetrametilciclopentadienilcicloudodecilamidotitanioA_n,
 metilfenilsililtetrametilciclopentadienilciclododecilamidotitanioA_n,
 metilfenilsilil(tetrametilciclopentadienil)(s-butilamido)titanioA_n,
 metilfenilsilil(tetrametilciclopentadienil)(n-octilamido)titanioA_n,
 35 metilfenilsilil(tetrametilciclopentadienil)(n-decilamido)titanioA_n,
 metilfenilsilil(tetrametilciclopentadienil)(n-octadecilamido)titanioA_n,
 difenilsililtetrametilciclopentadienilciclopropilamidotitanioA_n,
 difenilsililtetrametilciclopentadienilciclobutilamidotitanioA_n,
 difenilsililtetrametilciclopentadienilciclopentilamidotitanioA_n,

- difenilsililtetrametilciclopentadienilciclohexilamidotitanioA_n,
 difenilsililtetrametilciclopentadienilcicloheptilamidotitanioA_n,
 difenilsililtetrametilciclopentadienilciclooctilamidotitanioA_n,
 difenilsililtetrametilciclopentadienilciclonoilamidotitanioA_n,
 5 difenilsililtetrametilciclopentadienilciclododecylamidotitanioA_n,
 difenilsililtetrametilciclopentadienilciclododecylamidotitanioA_n,
 difenilsililtetrametilciclopentadienilciclododecylamidotitanioA_n,
 difenilsilil(tetrametilciclopentadienil)(s-butylamido)titanioA_n,
 difenilsilil(tetrametilciclopentadienil)(n-octylamido)titanioA_n,
 10 difenilsilil(tetrametilciclopentadienil)(n-decylamido)titanioA_n,
 difenilsilil(tetrametilciclopentadienil)(n-octadecylamido)titanioA_n,
 y derivados de los mismos.

Tal como se usa aquí, el término “activador de metaloceno” se define que es cualquier compuesto o combinación de compuestos, soportado(s) o no soportado(s). que puede activar un compuesto precursor de catalizador de sitio individual (por ejemplo, metalocenos, catalizadores que contienen un metal del grupo 15, etc.) formando un sistema de catalizador de metaloceno. Típicamente, esto implica la sustracción de al menos un grupo saliente (grupo A en las fórmulas/estructuras anteriores, por ejemplo) del centro de metal del componente catalizador. Los componentes catalizadores de la presente invención son así activados para la polimerización de olefinas usando tales activadores. Entre las realizaciones de tales activadores figuran ácidos de Lewis tales como óxidos cíclicos u oligómeros de polihidrocarbilarumínio y los denominados activadores iónicos no coordinantes (“NCA”), alternativamente, “activadores ionizantes” o “activadores estequiométricos”, o cualquier otro compuesto que puede convertir un componente catalizador de metaloceno neutro en un catión de metaloceno que es activo respecto a la polimerización de olefinas.

Más en particular, está dentro del alcance de esta invención el uso de ácidos de Lewis tales como los aluminóxanos como catalizadores. Los aluminóxanos son bien conocidos en la técnica y se pueden preparar por procedimientos convencionales tales como, por ejemplo, por mezcla de un alquilaluminio con agua. También son conocidas vías no hidrolíticas para formar estos materiales. Tradicionalmente, el aluminóxano más usado es metilaluminóxano (MAO), un compuesto aluminóxano en el que los grupos alquilo son metilo. Entre los aluminóxanos con grupos alquilo superior figuran hexaisobutilaluminóxano (HIBAO), isobutilaluminóxano, etilaluminóxano, butilaluminóxano, heptilaluminóxano y metilbutilaluminóxano, y combinaciones de los mismos. También se pueden usar aluminóxanos modificados (por ejemplo, “MMAO”). El uso de MAO y otros activadores basados en aluminio en las polimerizaciones de olefinas como activadores es bien conocido en la técnica.

Los activadores ionizantes son bien conocidos en la técnica y son descritos, por ejemplo, por Eugene You-Xian Chen y Tobin J. Marks, Cocatalysis for Metal-Catalyzed Olefin Polymerization: Activators, Activation Processes and Structure –Activity Relationships 100(4) CHEMICAL REVIEWS 1391-1434 (2000). Entre los ejemplos de activadores ionizantes neutros figuran compuestos trisustituidos, en particular compuestos trisustituidos de boro, telurio, aluminio, galio e indio y mezclas de los mismos (por ejemplo, tri(n-butyl)amonio tetraquis(pentafluorofenil)boro y/o precursores de triperfluorofenilboro metaloide). Cada uno de los tres grupos sustituyentes se selecciona independientemente entre alquilos, alquenos, halógenos, alquilos sustituidos, arilos, haluros de alquilo, alcoxi y haluros. En una realización, los tres grupos se seleccionan independientemente entre el grupo de halógeno, arilos monocíclicos o multicíclicos (incluidos halosustituidos), alquilos y compuestos alqueno, y mezclas de los mismos. En otra realización, los tres grupos se seleccionan entre el grupo de grupos alqueno que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, grupos alcoxi que tienen de 1 a 20 átomos de carbono y grupos arilo que tienen de 3 a 20 átomos de carbono (incluidos arilos sustituidos) y combinaciones de los mismos. En otra realización más, los tres grupos se seleccionan entre el grupo de alquilos que tienen de 1 a 4 átomos de carbono, fenilo, naftilo y mezclas de los mismos. En otra realización más, los tres grupos se seleccionan entre el grupo de alquilos altamente halogenados que tienen de 1 a 4 átomos de carbono, fenilos altamente halogenados y naftilos altamente halogenados, y mezclas de los mismos. Por “altamente halogenados” se entiende que al menos 50% de los hidrógenos están reemplazados por un grupo halógeno seleccionado entre flúor, cloro y bromo. En otra realización más, el activador estequiométrico neutro es un compuesto del grupo 13 trisustituido que comprende grupos arilo altamente fluorados, siendo los grupos fenilo altamente fluorado y naftilo altamente fluorado.

Entre los ejemplos ilustrativos, no limitativos, de activadores iónicos ionizantes figuran sales de amonio trisustituido tales como:

- trietilamoniotetrafenilboro,
 tripropilamoniotetrafenilboro,
 tri(n-butil)amoniotetrafenilboro,
 trimetilamoniotetra(p-tolil)lboro,
 5 trimetilamoniotetra(o-tolil)lboro,
 tributilamoniotetra(pentafluorofenil)boro,
 tripropilamoniotetra(o,p-dimetilfenil)boro,
 tributilamoniotetra(m,m-dimetilfenil)boro,
 tributilamoniotetra(p-tri-fluorodimetilfenil)boro,
 10 tributilamoniotetra(pentafluorofenil)boro,
 tri(n-butil)amoniotetra(o-tolil)boro y similares;
 sales de N,N-dialquilanilinio tales como:
 N,N-dimetilaniliniotetrafenilboro,
 N,N-dietilaniliniotetrafenilboro,
 15 N,N-2,4,6-pentametilaniliniotetrafenilboro y similares;
 sales de dialquilamonio tales como:
 diisopropilamoniotetrapentafluorofenilboro,
 dicitlohexilamoniotetrafenilboro y similares;
 sales de triarilfosfonio tales como:
 20 trifenilfosfoniotetrafenilboro,
 trimetilfenilfosfoniotetrafenilboro,
 tridimetilfenilfosfoniotetrafenilboro,
 y similares, y sus equivalentes de aluminio.

25 En otra realización más, se puede usar un alquilaluminio junto con un compuesto heterocíclico. El anillo del compuesto heterocíclico puede incluir al menos un átomo de nitrógeno, oxígeno y/o azufre, e incluye al menos un átomo de nitrógeno en una realización. El compuesto heterocíclico incluye 4 o más miembros de anillo en una realización y 5 o más miembros de anillo en otra realización.

30 El compuesto heterocíclico para uso como activador con un alquilaluminio puede estar no sustituido o sustituido con un grupo sustituyente o una combinación de grupos sustituyentes. Entre los ejemplos de sustituyentes adecuados figuran radicales halógeno, alquilo, alqueno o alquino, radicales cicloalquilo, radicales arilo, radicales alquilo sustituido con arilo, radicales acilo, radicales aroilo, radicales alcoxi, radicales ariloxi, radicales alquiltio, radicales dialquilamino, radicales alcoxycarbonilo, radicales ariloxycarbonilo, radicales carbamoilo, radicales alquil- o dialquil-carbamoilo, radicales aciloxi, radicales acilamino, radicales aroliamino, radicales alquileo de cadena lineal, ramificada o cíclica, o cualquier combinación de los mismos. Los grupos sustituyentes también pueden estar
 35 sustituidos con halógenos, en particular flúor o bromo, o heteroátomos o similares.

Entre los ejemplos no limitativos de sustituyentes hidrocarburo figuran grupos metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, ciclopentilo, ciclohexilo, bencilo, y similar, incluidos todos sus isómeros, por ejemplo, butilo terciario, isopropilo y similares. Entre otros ejemplos de sustituyentes figuran fluorometilo, fluoroetilo, difluoroetilo, yodopropilo, bromohexilo o clorobencilo.

40 En una realización, el compuesto heterocíclico no está sustituido. En otra realización, una o varias posiciones del compuesto heterocíclico están sustituidas con un átomo de halógeno o un grupo que contiene átomo(s) de halógeno, por ejemplo, un grupo arilo halogenado. En una realización, el halógeno se selecciona entre el grupo constituido por cloro, bromo y flúor, y se selecciona entre el grupo constituido por flúor y bromo en otra realización, y el halógeno es flúor en otra realización más.

45 Entre los ejemplos no limitativos de compuestos heterocíclicos utilizados en el activador de la invención figuran pirroles sustituidos y no sustituidos, imidazoles, pirazoles, pirrolidinas, pirrolidinas, purinas, carbazoles e indoles,

fenilindoles, 2,5-dimetilpirroles, 3-pentafluorofenilpirrol, 4,5,6,7-tetrafluoroindol o 3,4-difluoropirroles.

Entre otros activadores figuran los descritos en el documento WO 98/07515, tales como tris(2,2',2''-nonafluorobifenil)fluoroaluminato. En la invención se contemplan también combinaciones de activadores, por ejemplo, alumoxanos y activadores ionizantes en combinación. Entre otros activadores figuran complejos de aluminioboro, percloratos, peryodatos y yodatos incluidos sus hidratos, litio (2,2'-bisfenil-dimetilsilicato)-4T-HF, sales de sililo en combinación con un anión no coordinador compatible. También se contemplan como procedimientos de activación procedimientos de activación tales como el uso de radiación, oxidación electroquímica y similares con el fin de convertir el compuesto o precursor de compuesto catalizador neutro del tipo metaloceno en un catión de metaloceno capaz de polimerizar olefinas. Se describen otros activadores o procedimientos para activar un compuesto catalizador de tipo metaloceno en, por ejemplo, las patentes U.S. n^{os}. 5.849.852, 5.859.653 y 5.869.723, y el documento WO 98/32775.

En general, el catalizador y el (los) componente(s) de catalizadores se pueden combinar en relaciones molares de activador a componente de catalizador de 1000:1 a 0,5:1 en una realización, y de 300:1 a 1:1 en una realización más particular, y de 150:1 a 1:1 en una realización aún más particular; y de 50:1 a 1:1 en una realización aún más particular, y de 10:1 a 0,5:1 en una realización aún más particular y de 3:1 a 0,3:1 en una realización aún más particular, pudiendo incluir un intervalo deseado cualquier combinación de cualquier límite de la relación molar superior con cualquier límite de la relación molar inferior descritos aquí. Cuando el activador es un poli(óxido de hidroxycarbilaluminio) (por ejemplo, "MAO"), la relación molar de activador a componente catalizador es de 2:1 a 100.000:1 en una realización, y de 10:1 a 10.000:1 en otra realización; y de 50:1 a 10.000:1 en una realización más particular. Cuando el activador es un activador neutro o ionizante iónico tal como un boroalquilo y la sal iónica de un boroalquilo, la relación molar de activador a componente de catalizador varía de 0,5:1 a 10:1 en una realización, y 1:1 a 5:1 en una realización más particular.

Más en particular, la relación molar de Al/metaloceno-metal (por ejemplo, Al de MAO:Zr de metaloceno) varía de 40 a 1000 en una realización, varía de 50 a 750 en otra realización, varía de 60 a 500 en otra realización más, varía de 70 a 300 en otra realización más, varía de 80 a 175 en otra realización más, y varía de 90 a 125 en otra realización más, pudiendo ser una relación molar deseable de Al(MAO) a metaloceno-metal "M" cualquier combinación de cualquier límite superior con cualquier límite inferior descritos aquí.

Los activadores pueden estar asociados o no asociados con o unidos a un soporte, en asociación con el componente de catalizador (por ejemplo, metaloceno) o separado de éste, como describe Gregory G. Hlalky, *Heterogeneous Single-Site Catalysts for Olefin Polymerization*, 100(4) Chemical Reviews 1347-1374 (2000).

Los catalizadores de metaloceno pueden ser soportados o no soportados. Entre los materiales típicos de soporte figuran talco, óxidos inorgánicos, arcillas y minerales de arcilla, compuestos laminares de intercambio iónico, compuestos de tierra de diatomeas, zeolitas o un material soporte resinoso tal como una poliolefina.

Entre los óxidos inorgánicos específicos figuran sílice, alúmina, magnesia, óxido de titanio y zirconia, por ejemplo. Los óxidos inorgánicos usados como materiales soporte pueden tener un tamaño medio de partícula de 5 micrómetros a 600 micrómetros, o de 10 a 100 micrómetros, una superficie específica de 50 m²/g a 1.000 m²/g, o de 100 m²/g a 500 m²/g, un volumen de poro de 0,5 cm³/g a 3,5 cm³/g, o de 0,5 cm³/g a 2 cm³/g.

Los procedimientos deseables para soportar catalizadores iónicos de metaloceno son conocidos en la técnica y se describen en, por ejemplo, la patente U.S. n^o. 5.643.847. Generalmente, los procedimientos incluyen hacer reaccionar precursores aniónicos neutros que son ácidos de Lewis suficientemente fuertes con las funcionalidades hidroxilo reactivas presentes en la superficie de sílice, quedando el ácido de Lewis unido covalentemente.

Cuando el activador para la composición catalizadora de metaloceno soportada es un NCA, deseablemente, el NCA se añade primeramente a la composición de soporte y seguidamente se añade el catalizador de metaloceno. En algunos procedimientos, cuando el activador es MAO, el MAO y el catalizador de metaloceno se pueden disolver juntos en la solución. El soporte se pone luego en contacto con la solución de MAO/ catalizador de metaloceno. En otra realización del procedimiento, primeramente se hace reaccionar MAO con sílice y luego se añade un metaloceno para preparar un catalizador. Los expertos en la técnica podrán identificar otros procedimientos y el orden de adición. Tales procedimientos son conocidos en la técnica y se describen, por ejemplo, en las patentes U.S. n^o. 6.777.366 y n^o. 6.777.367, expedidas ambas a Gauthier y otros.

En una realización, el compuesto heterocíclico descrito antes se combina con cualquier secuestrador alquilaluminio. Los compuestos alquilaluminio pueden eliminar o mitigar materiales tales como agua y oxígeno que de otra forma podrían interferir con los catalizadores de metaloceno. Entre los ejemplos no limitativos de alquilaluminios figuran trimetilaluminio, trietilaluminio (TEAL), triisobutilaluminio (TIBAL), tri-n-hexilaluminio, tri-n-octilaluminio, tri-iso-octilaluminio, trifenilaluminio y combinaciones de los mismos. Si bien con frecuencia la mayoría se usa como secuestradores, los compuestos pueden actuar también como cocatalizadores o activadores en algunas aplicaciones. Un experto en la técnica de realizar polimerizaciones de poliolefinas catalizadas con metalocenos, de

cualificación normal, estará versado en la selección y empleo de tales secuestradores.

Los catalizadores de metaloceno pueden ser soportados o no soportados. Entre los materiales de soporte típicos figuran talco, óxidos inorgánicos, arcillas y minerales de arcilla, compuestos laminares de intercambio iónico, compuestos de tierra de diatomeas, zeolitas o un material de soporte resinoso tal como una poliolefina. Entre los
 5 óxidos inorgánicos específicos figuran sílice, alúmina, magnesia, óxido de titanio y zirconia, por ejemplo. Los óxidos inorgánicos usados como materiales soporte pueden tener un tamaño medio de partícula de 5 micrómetros a 600 micrómetros, o de 10 a 100 micrómetros, una superficie específica de 50 m²/g a 1.000 m²/g, o de 100 m²/g a 400 m²/g, un volumen de poro de 0,5 cm³/g a 3,5 cm³/g, o de 0,5 cm³/g a 2 cm³/g.

Los procedimientos deseables para soportar catalizadores iónicos de metaloceno son conocidos en la técnica y se describen en, por ejemplo, la patente U.S. n.º. 5.643.847. Generalmente, los procedimientos incluyen hacer reaccionar precursores aniónicos neutros que son ácidos de Lewis suficientemente fuertes con las funcionalidades hidroxilo reactivas presentes en la superficie de sílice, quedando el ácido de Lewis unido covalentemente. También se pueden incorporar los activadores sobre el soporte usando procedimientos tales como los descritos en, por ejemplo, las patentes U.S. n.º. 6.777.366 y n.º. 6.777.367, expedidas ambas a Gauthier y otros.

Para preparar un polímero es necesario, en general, poner en contacto el monómero o la mezcla de monómeros y el catalizador de metaloceno dado y el (los) cocatalizador(es) descrito(s). En ciertos casos es deseable que el catalizador haya sido preactivado. Los expertos en la técnica sabrán que esto se refiere a someter el catalizador de metaloceno a condiciones que promueven la interacción deseada entre el activador o cocatalizador y el metaloceno. El procedimiento más comúnmente empleado para activar un catalizador es simplemente calentarlo a una temperatura suficiente durante un tiempo suficiente. lo que es cuestión de experimentación rutinaria. Esto se discute más en, por ejemplo, la patente U.S. n.º. 6.180.732, cuya discusión se incorpora aquí por referencia. Se pueden usar otros procedimientos. Los expertos en la técnica apreciarán que se pueden hacer modificaciones del procedimiento de preparación generalizado anterior sin alterar el resultado. Por tanto, se entenderá que la descripción adicional de procedimientos y medios para preparar el catalizador está fuera del alcance de la invención y que sólo se ha descrito necesariamente aquí la identificación de los catalizadores preparados según se han definido aquí.

Los catalizadores de metaloceno descritos aquí se pueden usar para preparar polímeros usando monómeros, incluidos etileno y propileno. Se pueden emplear una variedad de procedimientos para preparar los copolímeros. Entre los diversos enfoques que se pueden emplear figuran procedimientos considerados en, por ejemplo, la patente U.S. n.º. 5.525.678, que se incorpora aquí totalmente por referencia. Las condiciones de proceso, el equipo, los reactantes, aditivos y otros materiales variarán, obviamente, en un proceso dependiendo de la composición y las propiedades deseadas del polímero que se está formando. Por ejemplo, pueden ser útiles los procedimientos discutidos en cualquiera de las patentes siguientes, cada una de las cuales se incorpora enteramente aquí por referencia: patentes U.S. n.ºs. 6.420.580, 6.380.328, 6.359.072, 6.346.586, 6.340.730, 6.339.134, 6.300.436, 6.274.684, 6.271.323, 6.248.845, 6.245.868, 6.245.705, 6.242.545, 6.211.105, 6.207.606, 6.180.735 y 6.147.173.

Los sistemas de catalizador descritos aquí, incluida la familia de cocatalizadores identificada, se pueden usar en un amplio intervalo de temperaturas y presiones. Las temperaturas pueden estar en el intervalo de aproximadamente 20°C a aproximadamente 280°C, o de aproximadamente 50°C a aproximadamente 200°C, y las presiones empleadas pueden estar en el intervalo de 1 atmósfera a aproximadamente 500 atmósferas (0,10 mPa a 50,66 mPa) o más altas. Tales procedimientos de polimerización incluyen procedimientos en solución, a granel, en fase gas, en suspensión, procedimientos a alta presión, y combinaciones de los mismos.

En las patentes U.S. n.º. 4.271.060, n.º. 5.001.205, 5.236.998 y 5.589.555 se describen ejemplos de procedimientos en solución.

Un ejemplo de un procedimiento de polimerización en fase gas generalmente emplea un ciclo continuo en el que una corriente de gas del ciclo (conocida también como corriente de reciclado o medio de fluidización) se calienta en un reactor por el calor de polimerización. El calor se elimina de la corriente de reciclado en otra parte del ciclo mediante un sistema de enfriamiento externo al reactor. La corriente gaseosa que contiene uno o varios monómeros se puede reciclar continuamente a través de un lecho de fluidización y retornar al reactor. Simultáneamente, el polímero producto se extrae del reactor y se añade monómero fresco para reemplazar el monómero polimerizado. Véanse, por ejemplo, las patentes U.S. n.º. 4.543.399, n.º. 4.588.790, n.º. 5.028.670, n.º. 5.317.036, n.º. 5.352.749, n.º. n.º. 5.405.922, n.º. 5.436.304, n.º. 5.456.471, n.º. 5.462.999, n.º. 6.16.661 y n.º. 5.668.228.

La presión en el reactor en un procedimiento en fase gas puede variar de aproximadamente 689,47 kPa a aproximadamente 3.447,38 kPa o de aproximadamente 1378,95 kPa a aproximadamente 2757,90 kPa, o de aproximadamente 1723,69 kPa a aproximadamente 2413,16 kPa. La temperatura del reactor en un procedimiento en fase gas puede variar de 30°C a 120°C en una realización, o de 60°C a 115°C en una realización adicional, o de 70°C a 110°C o de 70°C a 95°C en otras realizaciones.

Otros procedimientos en fase gas contemplados por el procedimiento incluyen los descritos en las patentes U.A. n.º.

5.627.242, nº. 5.665.818 y nº. 5.677.375, y en las publicaciones europeas EP-A-0 794 200, EP-A-0 802 202 y EP-B-634.421.

5 Los procedimientos en suspensión generalmente incluyen formar una suspensión de un polímero sólido en partículas en un medio líquido de polimerización, al que se añaden monómeros y opcionalmente hidrógeno junto con el catalizador. La suspensión, incluido el diluyente de polimerización, puede eliminarse intermitentemente o continuamente del reactor en el que se pueden separar los componentes volátiles del polímero y reciclarlos al reactor, opcionalmente después de una destilación. El diluyente licuado empleado en el medio de polimerización típicamente es un alcano que tiene de 3 a 7 átomos de carbono, preferiblemente un alcano ramificado. El medio empleado debe ser líquido en las condiciones de polimerización y relativamente inerte, como puede ser hexano o, en una realización particularmente deseable, isobutano.

15 El catalizador como una suspensión o un polvo seco que se desliza libremente, puede inyectarse regularmente al lazo circuito del reactor que se puede llenar con la suspensión circulante de partículas crecientes de polímero en un monómero. Opcionalmente se puede añadir hidrógeno como control del peso molecular. El reactor se puede mantener a una presión de aproximadamente 2,7 mPa a aproximadamente 4,5 mPa y a una temperatura de aproximadamente 38°C a aproximadamente 121°C. El calor de reacción se puede eliminar a través de la pared del del lazo circuito puesto que gran parte del reactor está en forma de un tubo de doble camisa. La suspensión puede salir del reactor a intervalos de tiempo regulares o intermitentemente a un recipiente rápido a baja presión calentado, una secadora rotatoria y una columna de purga de nitrógeno sucesivamente para eliminar el monómero sin reaccionar y los comonómeros. El polvo exento de hidrocarburo resultante se puede luego componer para uso en diversas aplicaciones. Alternativamente se pueden usar otros tipos de procedimientos de polimerización de suspensiones, tales como reactores agitados en serie, en paralelo o combinaciones de los mismos.

20 Generalmente un procedimiento en suspensión y/o polimerización incluye presiones en el intervalo de 1 a 50 atmósferas (0,10 a 5,06 mPa) e incluso más altas y temperaturas de aproximadamente 0°C a aproximadamente 120°C.

25 También se puede usar un procedimiento en solución. Se describen procedimientos en solución en las patentes U.S. nº. 4.271.060, nº. 5.001.205, nº. 5.236.998 y nº. 5.589.555.

30 En una realización, la invención puede ser un copolímero preparado usando un catalizador de metaloceno, en el que el catalizador incluye un bis-indenil metaloceno. El copolímero puede ser un copolímero al azar de propileno y etileno. El etileno puede estar presente en un porcentaje en peso de aproximadamente 3 a aproximadamente 5%. El copolímero puede tener una transición dúctil/frágil de aproximadamente -7°C a aproximadamente 0°C. El copolímero puede tener un punto de fusión de aproximadamente 108°C a aproximadamente 120°C y, en una realización, tiene un punto de fusión de aproximadamente 114°C.

35 En otra realización, la invención puede ser un copolímero preparado usando un catalizador de metaloceno, catalizador de metaloceno que incluye un catalizador de CpFlu. El copolímero puede ser un copolímero al azar de propileno y etileno. El etileno puede estar presente en un porcentaje en peso de aproximadamente 1,8 a aproximadamente 3%, El copolímero puede tener una transición dúctil/frágil de aproximadamente -7°C a aproximadamente 0°C. El copolímero puede tener un punto de fusión de aproximadamente 108°C a aproximadamente 120°C y, en una realización, tiene un punto de fusión de aproximadamente 113°C.

40 El copolímero de metaloceno al azar puede tener típicamente un contenido de etileno mayor que aproximadamente 2,0% en peso, alternativamente mayor que aproximadamente 6% en peso e incluso aproximadamente 6,5% en peso, medido por espectroscopia de resonancia magnética nuclear de ¹³C (RMN ¹³C). Todos los porcentajes en peso (% en peso) son por peso total del copolímero. Los copolímeros al azar de metaloceno de la invención se pueden producir y comercializar bajo el mismo nombre, pero diferentes lotes pueden tener diferencias en los niveles de etileno y en otras características. Como con otros copolímeros al azar, el etileno puede estar en el esqueleto de la cadena de polímero, insertado al azar en las unidades repetidas de etileno.

45 Los procedimientos útiles en la preparación de copolímeros al azar de metaloceno que tienen buena resistencia al impacto y alta transparencia son bien conocidos en la técnica de preparación de tales copolímeros y se pueden producir usando procedimientos tales como los descritos en las patentes U.S. nº. 5.158.920, nº. 5.416.228, nº. 5.789.502, nº. 5.807.800, nº. 5.968.864, nº. 6.225.251 y nº. 6.432.860. Para polimerizar el propileno y etileno a copolímero al azar de metaloceno se pueden usar un equipo estándar y los procedimientos bien conocidos en la técnica.

50 Opcionalmente se puede añadir al copolímero de metaloceno al azar un clarificador para intensificar la transparencia. Puesto que el clarificador no ha de estar necesariamente incluido en el copolímero al azar de metaloceno, el límite inferior de la cantidad de clarificador es de 0 partes por millón (ppm) en peso. El límite superior puede ser típicamente el límite de la U.S. Food and Drug Administration para tales materiales, que en este caso es de 4000 ppm. Un intervalo deseable de clarificador puede ser de 1000 ppm a 3000 ppm. Un nivel más deseable de clarificador

puede ser de aproximadamente 2000 ppm. Entre los clarificadores adecuados figuran dibencilidensorbitoles (CDBS), sales organofosfato y ésteres fosfato. Son ejemplos de clarificadores comercialmente disponibles Millad 3988, 3905 y 3940, sorbitoles en polvo asequibles de Milliken Chemical of Spartanburg, South Carolina; ésteres fosfato NA-11 y NA-21, adquiribles a Asahi Denka Kogyo; NC-4, de Mitsui Chemicals; HPN-68, una sal de ácido norbornanocarboxílico y asequible de Milliken Chemical; y clarificadores basados en Irgaclear D o DM sorbitol, disponibles en Ciba Specialty Chemicals. Obviamente se pueden usar otros clarificadores conocidos en la técnica para tales fines.

Si el clarificador se ha de incluir en el copolímero al azar de metaloceno, el clarificador en forma de un polvo o pella se puede añadir al copolímero después del proceso de polimerización descrito antes pero antes de que se haya fundido y haya formado pellas. El copolímero y el clarificador típicamente se mezclan en seco en la mezcla de polímero para formar posteriormente artículos para uso final. Entre los ejemplos de aparatos adecuados para mezclar los materiales figuran una mezcladora Henschel o una mezcladora Banbury o, alternativamente, un equipo de mezcla a bajo cizallamiento del tipo que típicamente acompaña a una línea comercial de moldeo por soplado o extrusión de hoja. El clarificador aumenta la transparencia por aumentar mucho la velocidad de formación de cristales en el copolímero. Durante el proceso normal, más lento, de cristalización, tienden a formarse cristales relativamente grandes. Estos cristales grandes refractan la luz y reducen así la transparencia de un copolímero. Cuando se añade el clarificador, la mayor velocidad de formación de cristales da por resultado un número mayor de cristales de menor tamaño. Los cristales de menor tamaño permiten el paso de luz sin refracción, aumentando así la transparencia del copolímero.

Además del clarificador, opcionalmente se pueden añadir otros aditivos al copolímero al azar de metaloceno. Entre los aditivos pueden figurar estabilizadores, agentes de filtración de UV, oxidantes, antioxidantes, agentes antiestáticos, absorbentes de luz ultravioleta, lubricantes, agentes ignífugos, aceites de procesamiento, desmoldeadores, agentes colorantes, pigmentos, agentes nucleantes, cargas y similares. Los aditivos pueden ser adecuados para las necesidades o deseos particulares de un usuario o un fabricante y se pueden usar diferentes combinaciones de los aditivos.

En algunas realizaciones de la invención, los aditivos usados pueden incluir un agente neutralizador tal como Irganox 1076 y/o Irgaflox 168m que están disponibles comercialmente en Ciba-Geigy Corporation. En otras realizaciones, el aditivo usado puede incluir Ethanos 330, un antioxidante disponible en Ethyl. En otra realización, los aditivos usados pueden incluir una hidrotalcita tal como las de marca DHT4A, adquiribles en Kyowa Chemical Industries Co., LTD, por ejemplo, Otro agente neutralizador que se puede usar con la invención es estearato cálcico.

Los artículos moldeados por inyección hechos de copolímeros al azar de metaloceno se pueden ensayar en cuanto a la resistencia al impacto, resistencia mecánica y transparencia por los procedimientos siguientes o sus equivalentes: ASTM D3763, Standard Test Method for High Speed Puncture Properties of Plastics Using Load and Displacement Sensors (ensayo de impacto Dynatup); ASTM D1003, Standard Test Method for Haze and Luminous Transmittance of Transparent Plastics; ASTM D256, Standard Test Methods for Determining the Izod Pendulum Impact Resistance of Plastics, y ASTM D790, Standard Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electric Insulating Materials. Todas las normas ASTM mencionadas se incorporan totalmente aquí por referencia.

El ensayo de impacto Dynatup, ASTM D3763, se puede usar para determinar la tenacidad o resistencia al impacto de un material plástico y también su temperatura de transición dúctil/frágil. En este ensayo, se pone una muestra en una torre de ensayo Dynatup de impacto por caída de peso. Generalmente, las muestras a ensayar son placas de 10,2 x 10,2 cm o discos de 10,2 cm de diámetro, aunque se pueden ensayar también materiales moldeados reales. Se eleva un dispositivo conocido como "tup" ("obús") a una altura apropiada por encima de la muestra y luego se suelta. El "obús" comprende una cabeza de impacto y una celda de carga que puede medir y registrar electrónicamente datos relacionados con el impacto del obús sobre la muestra y la tenacidad de la muestra. Desde el momento en que el obús inicia el movimiento descendente hasta el momento del impacto, el sistema de adquisición de datos a alta velocidad del dispositivo Dynatup mide una variedad de variables tales como la carga máxima, energía hasta el punto de carga máxima, energía después del punto de carga máxima y energía total. Puesto que el obús se puede hacer caer desde varias alturas, la velocidad del tup después del impacto con la muestra se puede variar como se desee. En los ejemplos descritos aquí, la velocidad fue de 8,53 m/s con un peso del obús de 2,23 kg.

El ensayo de impacto Izod con probeta entallada, ASTM D256, mide la resistencia de un material a la rotura con un péndulo basculante (por ejemplo, un martillo de 0,9 kg). La probeta estándar es una barra de 6,35 cm x 1,27 cm x 0,32 cm que típicamente está entallada cerca del centro de una de las caras largas para impedir la deformación después del impacto del péndulo. Típicamente la entalla tiene una profundidad de aproximadamente 0,25 cm. La probeta se pone en un aparato de ensayo y se deja que el péndulo bascule en caída desde la altura especificada y choque contra la cara entallada de la probeta. Si la probeta no se rompe cuando es impactada por el péndulo, se

repite el ensayo con un péndulo más pesado hasta que se produzca la rotura. La resistencia al impacto se puede calcular a partir del peso del péndulo y la altura desde la que se soltó. Típicamente las resistencias al impacto se expresan en joules por metro, libras-pie por pulgada u otras unidades apropiadas.

5 El ensayo de módulo a flexión (cuerda), ASTM D790, determina la rigidez de un material midiendo la fuerza requerida para doblar una muestra del material. Típicamente las probetas de ensayo son barras de 6,35 cm x 1,27 cm x 0,32 cm, pero se podrían usar otros tamaños o formas. Típicamente se pone una probeta apoyada en sus extremos a modo de viga y se aplica una carga al centro de la probeta. Se aumenta la carga hasta que se produce una flexión especificada. Se determina la fuerza de flexión por la longitud de la distancia entre los apoyos, la carga y la cuantía de la flexión. La fuerza típicamente se expresa en pascales, libras por pulgada cuadrada u otras unidades apropiadas.

15 Muchos materiales presentan una resistencia mecánica o al impacto más baja a temperaturas bajas, por lo que a veces es apropiado ensayar los materiales a temperaturas que simulan el medio de uso final. Una probeta se puede acondicionar a una temperatura especificada en un congelador y sacarla luego rápidamente, poner en un aparato de ensayo y ensayar de una o varias maneras descritas antes. Las normas ASTM e ISO no especifican un tiempo de acondicionamiento o un tiempo que debe transcurrir desde el congelador hasta el comienzo del ensayo, pero son típicos valores de 6 horas de acondicionamiento y 5 segundos desde el congelador hasta el comienzo del ensayo.

20 Se pueden definir dos modos de rotura, rotura dúctil y rotura frágil, para materiales que se someten al ensayo de impacto. Con la rotura dúctil, el objeto (pesa, obús, péndulo, etc.) que impacta la probeta de ensayo pasa a través de la probeta creando un agujero bien definido pero dejando el resto de la probeta en gran parte intacto. Con la rotura frágil, la probeta de ensayo se destroza. Cuando todos los otros parámetros son equivalentes, un artículo que experimenta una rotura dúctil podría considerarse que tiene una mejor resistencia al impacto que un artículo que experimenta una rotura frágil. Puesto que los artículos basados en polímeros tienden a ser más frágiles a medida que disminuye la temperatura, un artículo dado puede experimentar una rotura dúctil a una temperatura alta y una rotura frágil a una temperatura baja. La temperatura de transición dúctil/frágil puede definirse como la temperatura a la que cambio el modo de rotura entre dúctil y frágil. Para algunos ensayos de impacto, la determinación de si una rotura es dúctil o frágil puede ser un juicio subjetivo y puede no ser posible definir una temperatura exacta a la que se produce la transición de un modo de rotura al otro. Así, se puede dar un intervalo de temperaturas para la temperatura de transición dúctil/frágil. Un extremo del intervalo sería la temperatura más baja a la que se produce incuestionablemente la rotura dúctil, y el otro extremo del intervalo sería la temperatura más alta a la que se produce incuestionablemente la rotura frágil.

35 Con el ensayo de impacto Dynatup, puede ser posible una estimación más cuantitativa de la temperatura de transición dúctil/frágil. Los valores obtenidos en el ensayo Dynatup (tales como carga máxima, energía hasta el punto de carga máxima, energía después del punto de carga máxima y energía total) tienden a ser relativamente altos cuando se produce una rotura dúctil y relativamente bajos cuando se produce una rotura frágil. Si bien puede no ser posible definir con precisión qué resultados son altos y cuales son bajos, con frecuencia se puede hacer una comparación relativa. Por ejemplo, se podrían someter a impacto a temperaturas variables idénticas probetas de ensayo. Si los resultados obtenidos a alta temperatura fueran significativamente más altos que los obtenidos a bajas temperaturas, se podría asumir que existe una temperatura de transición dúctil/frágil en algún punto entre la temperatura más baja a la que se obtuvo un valor relativamente alto y la temperatura más alta a la que se obtuvo un valor relativamente bajo.

45 Los ensayos de impacto Dynatup se realizaron a tres temperaturas diferentes, 4°C, 0°C y -7°C, en probetas del copolímero moldeadas por inyección, de un espesor de 0,32 cm. Cuando se realizaron los ensayos de impacto Dynatup a -7°C en artículos moldeados hechos del copolímero al azar de metaloceno de la presente invención, los resultados fueron significativamente más bajos que los de los realizados a 4°C y 0°C. Esta temperatura de transición dúctil/frágil permite usar los artículos moldeados de tal polímero en neveras, en las que la temperatura típicamente puede ser de aproximadamente 2°C.

50 Los ensayos de turbiedad se realizaron usando la norma ASTM D1003 en placas de 0,05, 0,10, 0,15 y 0,20 cm de espesor. No es de esperar que los valores de la turbiedad aumenten al disminuir las temperaturas. Los valores de la turbiedad pueden mejorarse por otros parámetros de procesamiento, por ejemplo, el pulido de los moldes de inyección para disminuir rasguños, etc.

55 Se pueden usar técnicas de moldeo por inyección estándar para conformar el copolímero al azar de metaloceno de la presente invención y obtener artículos que son transparentes y resistentes a impacto a bajas temperaturas. También se pueden usar técnicas de moldeo por compresión, extrusión de hojas y otras técnicas de conformación bien conocidas con el fin de hacer artículos de uso final. El contenido de etileno del copolímero da artículos de buena resistencia al impacto, mientras que el catalizador y el clarificador reducen la opacidad. Además, se ha descubierto que los artículos hechos del copolímero retienen sus características de resistencia al impacto y claridad a bajas temperaturas. En particular, tales artículos no son frágiles y tienen niveles bajos de turbiedad a temperaturas en el

intervalo de aproximadamente -7°C a aproximadamente 4°C . Esto puede ser una mejora significativa comparativamente con los copolímeros de polipropileno existentes catalizados con catalizadores según Ziegler-Natta, que tienen tendencia a ser turbios, frágiles o ambos a bajas temperaturas.

5 La transparencia y la resistencia a bajas temperaturas que presentan los artículos producidos del copolímero al azar de metaloceno hacen que tales artículos sean útiles en aplicaciones de envasado de alimentos refrigerados. La transparencia permite que el consumidor vea los artículos refrigerados, mientras que la resistencia al impacto evita que se rompa el envase.

10 Los polímeros producidos con catalizadores de metaloceno pueden tener tendencia a tener niveles inferiores de compuestos solubles en xileno que los polímeros obtenidos con catalizadores Ziegler-Natta. Así, un material en contacto con el copolímero al azar de metaloceno de la invención puede que esté menos contaminado por el copolímero que el material en contacto con un copolímero de Ziegler-Natta. Esto puede ser importante no sólo en el caso del envasado de alimentos descrito antes, sino también en aplicaciones médicas. Por ejemplo, a veces, las jeringas prerellenas necesariamente se han de mantener o transportar refrigeradas en invierno. El copolímero de la presente invención, que puede tener un nivel bajo de compuestos solubles en xileno y puede ser transparente y resistente al impacto a bajas temperaturas, puede ser útil en tal aplicación.

Habiéndose descrito en general la invención, se presentan los ejemplos siguientes como realizaciones particulares para demostrar la práctica y las ventajas de la misma. Ha de tenerse en cuenta que los ejemplos se presentan a modo de ilustración, no limitando en forma alguna la memoria ni las reivindicaciones.

Ejemplos

20 Los ejemplos siguientes son ilustrativos de la invención. Las formulaciones y propiedades de las muestras figuran en las siguientes Tablas 1-4.

25 Ejemplo 1. Se preparó un copolímero clarificado de la invención, Muestra 1, por mezcla en seco de un clarificador con un copolímero al azar de etileno/propileno. El copolímero se obtuvo usando un catalizador de bisindenilo con la sustitución en anillo deseada que proporciona un punto de fusión del homopolímero a 149°C o más. El clarificador fue MILLAD 3988, adquirible en Milliken & Company, y estaba presente en el copolímero clarificado a una concentración en peso de aproximadamente 2500 ppm.

30 Ejemplo 2. Se preparó un segundo copolímero clarificado de la invención, Muestra 2, sustancialmente análogamente al Ejemplo 1, excepto que el copolímero al azar de etileno/propileno se preparó usando un catalizador de metaloceno basado en CpFlu que tenía una sustitución en cadena apropiada para que resultara un punto de fusión del homopolímero de 145°C o más alto.

Ejemplo comparativo A. Se preparó un ejemplo comparativo, Muestra A, por mezcla en seco de un copolímero, TOTAL POLYPROPYLENE Z9470, adquirible en TOTAL PETROCHEMICALS USA, con suficiente MILLAD 3988 para conseguir una concentración del clarificador de aproximadamente 2500 ppm. El TOTAL POLYPROPYLENE Z9470 se preparó usando un catalizador Ziegler-Natta y no es un ejemplo de la invención.

35 Ejemplo comparativo B. Se preparó un segundo ejemplo comparativo, Muestra B, de forma sustancialmente análoga a la Muestra A del Ejemplo comparativo A, excepto que se preparó el TOTAL POLYPROPYLENE 8573, un polímero diferente, usando un catalizador Ziegler-Natta, y también disponible en TOTAL PETROCHEMICALS USA.

40 Ejemplo comparativo C. Se preparó un tercer ejemplo comparativo, Muestra C, usando TOTAL POLYPROPYLENE 4520. TOTAL POLYPROPYLENE 4520 es un copolímero modificado de impacto asequible de TOTAL PETROCHEMICALS USA, por lo que la Muestra C no es un ejemplo de la invención. La Muestra C se preparó también por mezcla en seco del copolímero de impacto con suficiente MILLAD 3988 para que resultara una concentración de clarificador de aproximadamente 2500 ppm.

Condiciones y procedimientos de ensayo

45 Se ensayó cada muestra y los resultados de esos ensayos figuran en las tablas. Los niveles de etileno se determinaron por espectroscopia de resonancia magnética nuclear de carbono 13 (RMN ^{13}C). Para cada muestra se prepararon por moldeo por inyección barras o placas estándar apropiadas para el tipo de ensayo a realizar. De cada muestra se prepararon series de múltiples barras o placas idénticas, por lo que se pudieron realizar múltiples ensayos.

50 Las propiedades de los artículos moldeados se determinaron usando el impacto Dynatup, ensayos de turbiedad, de Izod con probeta entallada, y módulo a flexión. Los ensayos de impacto Dynatup se realizaron conforma a ASTM D3763 a tres temperaturas diferentes, 4°C , 0°C y -7°C en placas moldeadas por inyección de 0,32 cm de espesor, para determinar las temperaturas de transición dúctil/frágil para cada polímero. Los ensayos de turbiedad, Izod con probeta entallada y módulo se realizaron a temperatura ambiente. Los ensayos de turbiedad se realizaron en placas de 0,05, 0,10, 0,15 y 0,20 cm de espesor. Los valores de la turbiedad se obtuvieron de acuerdo con ASTM D1003 y

se expresan en porcentajes. Los ensayos Izod con probeta entallada se realizaron de conformidad con ASTM D256 y los resultados son en Joules por metro. Los ensayos de módulo a flexión se realizaron de acuerdo con ASTM D780 y se expresan en megapascales (MPa).

5 La Tabla 1 muestra las propiedades de la muestra y las formulaciones usadas para los ensayos. La Tabla 2 muestra la temperatura de transición dúctil/frágil para cada muestra. La Tabla 3 muestra las propiedades de turbiedad para probetas no envejecidas y probetas envejecidas de cada muestra. La Tabla 4 muestra los resultados de los ensayos Izod en probeta entallada y de módulo a flexión para cada muestra,

Tabla 1

Propiedades del copolímero y formulación									
Muestra ID	^{aa} Fluidez estado fundido	^{bb} C ₂ %	^{cc} XS	^{dd} Punto de fusión	Irganox 1076	Ethanox 330	DHT4A	^{ee} CaSi	Irgafos 168
1	9,1	4	4,1	114	0,01	0,1	0,03	-	0,05
2	10,4	2,5	0,7	113	0,01	0,1	-	0,04	0,05
A*	4,9	5,8	9,3	137	-	0,1	0,03	-	0,05
B*	6,6	3,4	6,7	142	-	0,1	0,03	-	0,05
C+	5,6	-	-	-	0,01	0,1	0,03	-	0,05

10 ^{aa} ASTM-D1236, g/10 min

^{bb} Porcentaje de etileno

^{cc} Contenido de compuestos solubles en xileno, determinado según ASTM-D5492; ^{dd} porcentaje, en DSC ASTM-3418, °C

^{ee} Estearato cálcico

15 * Ejemplo comparativo

Tabla 2

		Transición dúctil/frágil	Temperatura		
Temperatura de transición dúctil/frágil	Muestra 1	Muestra 2	Muestra A*	Muestra B*	Muestra C*
0°C	-7 a 0	0 a 4,4	-7 a 0	0 a 4,4	4,4 a 10

Tabla 3

Mediciones de la turbiedad					
Espesor de la placa	Muestra 1	Muestra 2	Muestra A*	Muestra B*	Muestra C*
Muestras no envejecidas					
0,05 cm	2,2	1,8	4,0	3,6	Opaca
0,10 cm	4,3	3,9	7,4	7,1	Opaca
0,15 cm	6,7	6,4	9,9	11,0	Opaca
0,20 cm	8,2	8,5	12,2	13,7	Opaca
Muestras envejecidas en horno a 60°C durante 96 horas					
0,05 cm	7,2	3,0	30,7	9,0	Opaca
0,10 cm	10,2	5,3	16,1	9,2	Opaca

0,15 cm	15,2	7,8	25,7	14,2	Opaca
0,20 cm	19,7	10,4	25,7	16,1	Opaca

Tabla 4

5

Mediciones de otras propiedades					
	Muestra 1	Muestra 2	Muestra A*	Muestra B*	Muestra C*
Izod con probeta entallada, J/m	4,0	1,3	8,0	3,2	2,0
Módulo a flexión, MPa	386	572	462	682	1,364

10

Comentarios referentes a los Ejemplos

15

Los ejemplos sirven para demostrar que los copolímeros al azar de metaloceno de las Muestras 1 y 2 pueden usarse para preparar artículos moldeados que tienen propiedades equilibradas de transparencia y de impacto a bajas temperaturas. El copolímero de la muestra 1 tiene mejor comportamiento a baja temperatura pero peor transparencia, en comparación con la Muestra 2. Ambas, Muestra 1 y Muestra 2, son superiores a las Muestras comparativas en cuanto a comportamiento a baja temperatura y transparencia.

20

Si bien se han presentado y descrito en esta memoria diversas realizaciones de la invención, un experto en la técnica puede hacer modificaciones sin desviarse de la doctrina presentada. Las descripciones descritas son sólo ejemplos, y no tienen una finalidad limitativa. Son posibles muchas variaciones, combinaciones y modificaciones de la invención dada a conocer, y están comprendidas en el alcance de la invención. Consecuentemente, el alcance de la invención no está limitado por la descripción anterior, sino que está definida por las reivindicaciones siguientes.

REIVINDICACIONES

1. Un copolímero al azar de metaloceno que comprende un copolímero de propileno y etileno, polimerizado en presencia de un catalizador de metaloceno, copolímero al azar de metaloceno que tiene:
un contenido de etileno de aproximadamente 1,8 por ciento en peso a aproximadamente 5 por ciento en peso;
un punto de fusión de aproximadamente 108°C a aproximadamente 120°C, y
- 5 teniendo un artículo moldeado formado del copolímero al azar de metaloceno una temperatura de transición dúctil/frágil en un intervalo de aproximadamente -7°C a aproximadamente 4°C.
2. El copolímero al azar de la reivindicación 1:
copolímero al azar de metaloceno que se prepara usando un catalizador de metaloceno bisindenilo,
que tiene un contenido de etileno de aproximadamente 3 por ciento en peso a aproximadamente 5 por ciento en
10 peso, y
una temperatura de transición dúctil/frágil en el intervalo de aproximadamente 7°C a aproximadamente 0°C.
3. El copolímero al azar de metaloceno de la reivindicación 2 en el que el contenido de etileno es de aproximadamente 4 por ciento en peso, o el copolímero al azar de metaloceno de la reivindicación 2 en el que el punto de fusión es de aproximadamente 114°C.
- 15 4. El copolímero al azar de la reivindicación 1:
copolímero al azar de metaloceno que se prepara usando un catalizador de metaloceno CpFlu,
que tiene un contenido de etileno de aproximadamente 1,8 por ciento en peso a aproximadamente 3 por ciento en
peso, y
una temperatura de transición dúctil/frágil en el intervalo de aproximadamente 0°C a aproximadamente 4°C.
- 20 5. El copolímero al azar de metaloceno de la reivindicación 4 en el que el contenido de etileno es de aproximadamente 2,5 por ciento en peso, o el copolímero al azar de metaloceno de la reivindicación 4 en el que el punto de fusión es de aproximadamente 113°C.
6. El copolímero al azar de la reivindicación 1 que además comprende un clarificador en una concentración de aproximadamente 0 ppm a aproximadamente 4000 ppm.
- 25 7. El copolímero al azar de metaloceno de la reivindicación 6, en el que se usan de aproximadamente 1000 ppm a aproximadamente 3000 ppm del clarificador.
8. El copolímero al azar de metaloceno de la reivindicación 7, en el que el clarificador se selecciona entre el grupo constituido por dibencilidensorbitoles (CDBS), sales organofosfato, ésteres fosfato y mezclas de los mismos.
- 30 9. El copolímero al azar de metaloceno de la reivindicación 1, copolímero al azar de metaloceno que tiene un nivel de compuestos solubles en xileno en el copolímero de aproximadamente 0,2 a aproximadamente 5 por ciento en peso sobre la base del peso total del copolímero al azar de metaloceno.
10. El copolímero al azar de metaloceno de la reivindicación 9, en el que el nivel de compuestos solubles en xileno es de aproximadamente 0,5 a 2 por ciento en peso.
11. Un artículo moldeado que comprende el copolímero al azar de metaloceno de la reivindicación 1.
- 35 12. El artículo moldeado de la reivindicación 11 en el que el copolímero al azar de metaloceno tiene un nivel de turbiedad de menos de aproximadamente 10 por ciento para una placa de 0,2 cm de espesor,
o el artículo moldeado de la reivindicación 11 en el que el copolímero al azar de metaloceno tiene un nivel de turbiedad de menos de aproximadamente 12 por ciento para una placa de 0,2 cm de espesor que se ha envejecido durante 96 horas en un horno a 60°C,
- 40 o el artículo moldeado de la reivindicación 11 en el que el copolímero al azar de metaloceno tiene un nivel de turbiedad de menos de aproximadamente 20 por ciento para una placa de 0,2 cm de espesor que se ha envejecido durante 96 horas en un horno a 60°C,
- 45 13. El artículo moldeado de la reivindicación 11, en el que el copolímero al azar de metaloceno tiene un nivel de compuestos solubles en xileno en el copolímero de aproximadamente 0,2 a aproximadamente 5 por ciento en peso por peso total del copolímero, preferiblemente en el que el nivel de compuestos solubles en xileno en el copolímero es de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 2 por ciento en peso.

14. Un artículo que comprende el copolímero al azar de metaloceno de la reivindicación 1, artículo que es un envase para alimentos, un equipo analítico, un sobremolde translúcido o dispositivos médicos.

15. El artículo de la reivindicación 14, artículo que se prepara por moldeo.