

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 453 101**

51 Int. Cl.:

C08F 110/06 (2006.01)

C08F 2/06 (2006.01)

C08F 4/6592 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.10.2008 E 08873769 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.01.2014 EP 2231726**

54 Título: **Polipropileno isotáctico producido mediante procedimiento de polimerización supercrítica**

30 Prioridad:

20.12.2007 US 961583

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

04.04.2014

73 Titular/es:

**EXXONMOBIL CHEMICAL PATENTS INC. (50.0%)
A Corporation of the State Delaware, 5200
Bayway Drive
Baytown, TX 77520-2101, US y
EXXONMOBIL RESEARCH AND ENGINEERING
COMPANY (50.0%)**

72 Inventor/es:

**MEHTA, ASPY K.;
VARMA-NAIR, MANIKA;
KISS, GABOR;
BRANT, PATRICK;
REYNOLDS, ROBERT P.;
CHU, JOHN W.;
RUCKER, STEVEN P. y
JIANG, PEIJUN**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 453 101 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

Polipropileno isotáctico producido mediante procedimiento de polimerización supercrítica

Antecedentes de la invención**Campo de la invención**

- 5 La presente invención se refiere a homopolímeros de propileno, preferentemente producidos utilizando un procedimiento de polimerización supercrítica.

Descripción de la técnica relacionada

10 Desde mitad de los años 80 del siglo veinte, se han utilizado catalizadores de metallocenos en reactores de alta presión principalmente para producir polímeros con columna vertebral de etileno incluyendo copolímeros de etileno con monómeros de uno o más de los siguientes: propileno, buteno y hexeno, junto con otros monómeros de especialidades como el 4-metil-1,5-hexadieno. Por ejemplo, el documento de la patente de Estados Unidos 5.756.608, concedida a Langhausen et al., informa de un procedimiento para polimerizar alquenos de 2 a 10 átomos de carbono utilizando catalizadores de metallocenos con puente. Sin embargo, la producción de polipropileno en condiciones de alta presión ha sido considerada como no realizable y no práctica a temperaturas muy por encima del punto crítico del propileno. Un procedimiento para producir polipropileno en un sistema de alta presión proporcionaría ventajas, tales como un aumento de la reactividad, o un aumento de la productividad del catalizador, o un mayor rendimiento o tiempos de estancia en el reactor más cortos, etc. Asimismo, se necesitan constantemente nuevos polímeros de polipropileno para la preparación de productos nuevos y mejorados. En consecuencia, hay una necesidad en la técnica de desarrollar nuevos procedimientos capaces de mayor eficiencia y de fabricar nuevos polímeros de polipropileno.

15 El documento de la patente de Estados Unidos número 6.084.041, concedida a Andtsjö et al., describe la polimerización de propileno supercrítica en condiciones relativamente suaves (90 – 100 °C y una presión inferior a 6,89 MPa) utilizando catalizadores de metallocenos y Ziegler-Natta soportados. Esta patente no se refiere a la copolimerización de propileno a temperaturas o presiones mucho más altas que las descritas previamente. Asimismo, no describe de manera específica la polimerización de propileno en masa utilizando catalizadores de metallocenos no soportados, solubles.

20 El documento de la patente de Estados Unidos número 5.969.062, concedida a Mole et al., describe un procedimiento para preparar copolímeros de etileno con α -olefinas en el cual la polimerización se lleva a cabo a una presión entre 100 y 350 MPa y a una temperatura entre 200 y 280 °C, El catalizador se basa en un complejo de tetrametilciclopentadienil-titanio.

El documento de la patente de Estados Unidos número 5.408.017 describe un catalizador de polimerización de olefinas para usar a temperaturas de polimerización de 140 – 160 °C, o más altas. Principalmente, se dice que las temperaturas que sobrepasan la temperatura del punto de fusión y que se acercan a la temperatura de descomposición del polímero son las que rinden una productividad mayor.

35 El documento de la patente WO 93/11171 describe un procedimiento de producción de poliolefinas que comprende alimentar de manera continua el monómero de olefina y un sistema de catalizador de metalloceno en un reactor. El monómero se polimeriza continuamente para proporcionar una mezcla de monómero y polímero. Las condiciones de reacción mantienen la mezcla a una presión por debajo de la presión del punto de enturbiamiento del sistema. Estas condiciones crean una fase rica en polímero y rica en monómero y mantienen la temperatura de la mezcla por encima del punto de fusión del polímero.

40 El documento de la patente de Estados Unidos número 6.355.741 describe un procedimiento para producir poliolefinas que tienen una distribución de pesos moleculares bimodal. El procedimiento comprende producir una primera fracción de poliolefina en un primer reactor en bucle. El procedimiento acopla este primer reactor en bucle a otro segundo reactor en bucle que prepara una segunda fracción de poliolefina. Al menos uno de los bucles utiliza condiciones supercríticas.

45 El documento de la patente WO 92/14766 describe un procedimiento que comprende las etapas de : (a) alimentar de manera continua un monómero olefínico y un sistema catalizador, con un componente de metalloceno y un componente co-catalizador, al reactor; (b) polimerizar continuamente ese monómero en una zona de polimerización del reactor a presión elevada; (c) retirar del reactor, de forma continua, la mezcla de monómero y polímero; (d) separar, de manera continua, el monómero del polímero fundido; (e) disminuir la presión para formar una fase rica en monómero y rica en polímero y (f) separar el monómero del reactor.

50 El documento de la patente de Estados Unidos número 5.326.835 describe la producción de polietileno bimodal. El reactor de la primera etapa de esta invención es un reactor de bucle en el cual se produce la polimerización en un hidrocarburo inerte de bajo punto de ebullición. Tras el reactor de bucle, el medio de reacción pasa a un reactor en

fase gaseosa en el que se produce la polimerización del etileno en fase gaseosa. El polímero producido parece tener una distribución bimodal de pesos moleculares.

El documento de la patente CA 2.118.711 (equivalente a la DE 4.130.299) describe la polimerización de propileno a 149 °C y 1510 bar utilizando un complejo de dicloruro de $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{fluorenil})(\text{ciclopentadienil})\text{zirconio}$, metilalumoxano y trimetilaluminio. Se informa de que la actividad del catalizador es 8380 g PP/g $\text{Ic}'\text{h}$. Se informa de que el peso molecular es 2.000. El documento de la patente CA 2.118.711 describe también la polimerización del propileno con etileno a 190 °C y 1508 bar utilizando un complejo de dicloruro de $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{fluorenil})(\text{ciclopentadienil})\text{zirconio}$, metilalumoxano y trimetilaluminio. Se informa de que la actividad del catalizador es 24,358 g de polímero/g $\text{Ic}'\text{h}$. Se informa de que el peso molecular es 10.000.

El documento de la patente de Estados Unidos 7.279.536 describe polímeros de polipropileno producidos a presiones de alrededor de 200.000 kPa y a temperaturas de 109 °C a 175 °C, utilizando dimetilo de dimetil-rac-dimetilsilil-bis-(5,6,7,8-tetrahidro-5,5,8,8-tetrametil-2-metil-1H-benc(f)indeno)hafnio o dicloruro de dimetil-silil-bis(2-metil-4-fenilindenil)zirconio y metilalumoxano.

Otras referencias son: "Olefin Polymerization Using Highly Congested ansa-Metallocenes under High Pressure: Formation of Superhigh Molecular Weight Polyolefins" (es decir: "Polimerización de olefinas utilizando ansa-metalocenos altamente congestionados en condiciones de alta presión: formación de poliolefinas de peso molecular superalto") Suzuki, et al., *Macromolecules*, 2000, 33, 754-759; los documentos de las patentes: EP 1 123 226; WO 00 12572; WO 00 37514; EP 1 195 391; US 6.355.741; and "Ethylene Bis(Indenyl) Zirconocenes...", (es decir, "Etilen-bis-(indenil) zirconocenos") Schaverien, C.J. et al., *Organometallics*, ACS, Columbus Ohio, vol. 20, número. 16, agosto 2001, páginas 3436-3452; los documentos de las patentes WO 96/34023; WO 97/11098; US 5.084.534; US 2.852.501; WO 93/ 05082; EP 129 368 B1; WO 97/45434; JP 96-208535; US 5.096.867; WO 96/12744; US 5.408.017; US 5.084.534; US 6.225.432; WO 02/090399; EP 1 195 391; WO 02/50145; US 2002 013440; US 2004/0122191 A1; WO 2004/026921; WO 01/46273; EP 1 008 607; JP-1998-110003A; US 6,562,914; y JP-1998-341202B2.

Una reseña sintética obtenida en el sitio web de Borealis establece que "el mPP producido en condiciones de polimerización en masa (100 % propileno) especialmente a temperaturas elevadas y bajo condiciones supercríticas, muestra un comportamiento reológico que indica la presencia de pequeñas cantidades de LCB en el polímero. Esta es una característica que se puede utilizar para producir mPP con mejor resistencia a la fusión en condiciones significativas desde el punto de vista industrial"; Barbo Loeffgren, E. Kokko, L. Huhtanen, M Lahelin, Petri Lehmus, Udo Stehling; "Metallocene-PP produced under supercritical conditions," ("PP-metaloceno producido bajo condiciones supercríticas"), "1st Blue Sky Conference on Catalytic Olefin Polymerization, ("1ª Conferencia "Cielo Azul" sobre polimerización catalítica de olefinas)", celebrada del 17 al 20 de junio de 2002 en Sorrento, Italia, 2002.

Resumen de la invención

Esta invención se refiere a un homopolímero de propileno isotáctico (iPP) que tiene:

- a) más de 15 y menos de 90 defectos regio (suma de inserciones 2,1-eritro y 2,1-treo e isomerizaciones 3,1) por cada 10.000 unidades de propileno;
- b) un peso molecular promedio en peso (M_w) de 50.000 g/mol o más;
- c) una temperatura de pico de fusión, T_{pf} , (según se mide por DSC – calorimetría diferencial de barrido) mayor de 149 °C;
- d) una fracción de péntadas isotácticas mmmm de 0,85 o más;
- e) un calor de fusión (ΔH_f) de 80 J/g o más y
- f) una diferencia temperatura de pico de fusión menos temperatura de pico de cristalización ($T_{pf} - T_{pc}$, también denominada intervalo de súper-enfriamiento) menor o igual de (0,907 veces T_{pf}) menos 99,64 (o bien, expresado mediante la fórmula: $T_{pf} - T_{pc} < (0,907 \times T_{mp}) - 99,64$), medida en °C en el homopolímero que tiene 0 % en peso de agente de nucleación.

Breve descripción de los dibujos

La figura 1 representa gráficamente el intervalo de súper-enfriamiento ($T_{pf} - T_{pc}$), frente a la temperatura de pico de fusión (T_{pf}) para el homopolipropileno de la invención y otros diversos polímeros de propileno.

Definiciones

- Se define sistema catalizador como la combinación de uno o más compuestos catalizadores y de uno o más activadores. El término "compuesto catalizador" se usa en este documento de manera intercambiable con los términos "catalizador", "precursor de catalizador" y "compuesto precursor de catalizador".

Un fluido denso es un líquido o fluido supercrítico que tiene una densidad de al menos 300 kg/m³.

La temperatura de transición de fase sólido-fluido se define como la temperatura por debajo de la cual se separa una fase de polímero sólido del medio fluido homogéneo que contiene el fluido, a una presión dada. La temperatura de transición de fase sólido-fluido se puede determinar disminuyendo la temperatura a presión constante, empezando desde temperaturas a las cuales el polímero está completamente disuelto en el medio fluido. La transición de fase se observa a medida que el sistema se hace turbio, cuando se mide utilizando el método que se describe más adelante para determinar el punto de turbidez o enturbiamiento.

La presión de transición de fase sólido-fluido se define como la presión por debajo de la cual se separa una fase de polímero sólido del medio fluido homogéneo que contiene el fluido, a una temperatura dada. La presión de transición de fase sólido-fluido se puede determinar disminuyendo la presión a temperatura constante, empezando desde presiones a las cuales el polímero está completamente disuelto en el medio fluido. La transición de fase se observa a medida que el sistema se hace turbio, cuando se mide utilizando el método que se describe más adelante para determinar el punto de turbidez o enturbiamiento.

La presión de transición de fase fluido-fluido se define como la presión por debajo de la cual se forman dos fases fluidas – una fase rica en polímero y una fase rica en monómero – a una temperatura dada. La presión de transición de fase fluido-fluido se puede determinar disminuyendo la presión a temperatura constante, empezando desde presiones a las cuales el polímero está completamente disuelto en el medio fluido. La transición de fase se observa a medida que el sistema se hace turbio, cuando se mide utilizando el método que se describe más adelante para determinar el punto de turbidez o enturbiamiento.

La temperatura de transición de fase fluido-fluido se define como la temperatura por debajo de la cual se forman dos fases fluidas – una fase rica en polímero y una fase rica en monómero – a una presión dada. La temperatura de transición de fase fluido-fluido se puede determinar disminuyendo la temperatura a presión constante, empezando desde temperaturas a las cuales el polímero está completamente disuelto en el medio fluido. La transición de fase se observa a medida que el sistema se hace turbio, cuando se mide utilizando el método que se describe más adelante para determinar el punto de turbidez o enturbiamiento.

El punto de enturbiamiento es la presión por debajo de la cual, a una temperatura dada, el sistema de polimerización se vuelve turbio, como se describe en J. Vladimir Oliveira, C. Dariva y J. C. Pinto, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 29, 2000, 4627. Para los objetivos de esta invención y las reivindicaciones de la misma, el punto de enturbiamiento se mide dirigiendo un láser de helio a través del sistema de polimerización escogido en una célula de punto de enturbiamiento sobre una fotocélula y registrando el valor de la presión en el inicio del rápido aumento en la dispersión de luz para una temperatura dada. La presión del punto de enturbiamiento es la del punto en el cual, a una temperatura dada, el sistema de polimerización se vuelve turbio. La temperatura del punto de enturbiamiento es la del punto en el cual, a una presión dada, el sistema de polimerización se vuelve turbio. Debería notarse que aunque tanto la presión del punto de enturbiamiento como la temperatura del punto de enturbiamiento son propiedades físicas bien definidas, en el área de la ingeniería de polímeros, “punto de enturbiamiento” se refiere, de manera típica, a la presión del punto de enturbiamiento.

Una α -olefina superior se define como una α -olefina que tiene 4 o más átomos de carbono.

El uso del término polimerización abarca cualquier reacción de polimerización, tales como homopolimerización y copolimerización. El término copolimerización incluye cualquier reacción de polimerización con dos o más monómeros.

Se utiliza el nuevo esquema de numeración para los grupos de la Tabla Periódica, de acuerdo con lo publicado en *Chemical and Engineering News*, 63(5), 27 (1985).

Cuando se hace referencia a que un polímero u oligómero comprende una olefina, la olefina presente en el polímero u oligómero es la forma polimerizada u oligomerizada de la olefina. Un oligómero se define como una composición que tiene de 2 a 120 unidades de monómero. Un polímero se define como una composición que tiene 121 o más unidades de monómero.

Un sistema de polimerización se define como el conjunto de uno o más monómeros, más uno o más comonómeros, más uno o más polímeros, más uno o más disolventes o diluyentes opcionales, más uno o más productos eliminadores de residuos opcionales. Nótese que por conveniencia y claridad, siempre se alude en esta discusión al sistema catalizador de forma separada de los otros componentes presentes en el reactor de polimerización. En este sentido, el sistema de polimerización se define aquí de forma más estricta que lo que se hace habitualmente en la técnica de la polimerización que considera, de manera típica, el sistema catalizador como parte del sistema de polimerización. En la definición actual, la mezcla presente en el reactor de polimerización y en su efluente está compuesta del sistema de polimerización más el sistema catalizador.

Para estar en estado supercrítico, una sustancia debe tener una temperatura por encima de su temperatura crítica (T_c) y una presión por encima de su presión crítica (P_c). Si no se miden, las temperaturas críticas (T_c) y las presiones críticas (P_c) son las encontradas en el *Handbook of Chemistry and Physics*, editor jefe David R. Lide,

edición 82, 2001-2002, CRC Press, LLC, New York, 2001. En particular, la Tc y la Pc del propileno son 364,9 K y 4,6 MPa. En el supuesto caso de que no se puedan medir la Tc y/o la Pc para un sistema dado, entonces se estimará que la Tc y/o la Pc serán la Tc y/o la Pc resultantes de los promedios de las correspondientes Tc y Pc de los componentes del sistema promediando con las fracciones molares correspondientes.

- 5 Se usan las siguientes abreviaturas: Me es metilo, Ph es fenilo, Et es etilo, Pr es propilo, iPr es isopropilo, n-Pr es propilo normal, Bu es butilo, iBu es isobutilo, tBu es terbutilo, p-tBu es para-terbutilo, TMS es trimetilsililo, TIBA es triisobutilaluminio, MAO es metilalumoxano, p-Me es para-metilo, flu es fluorenilo, cp es ciclopentadienilo e Ind es indenilo.

- 10 El término "continuo" se usa para definir un sistema que funciona sin interrupción o cese. Por ejemplo, un proceso continuo para producir un polímero sería un proceso en el cual los reactivos se introducen de manera continua en uno o más reactores y en el que se retira de manera continua el producto polímero.

- 15 Polimerización en suspensión quiere decir un proceso de polimerización en el cual se forma un polímero sólido, en forma de partículas en un fluido denso o en un medio de polimerización líquido/vapor. El medio de polimerización de fluido denso puede formar una única o dos fases de fluido, como un medio de polimerización de una fase líquida, o de un fluido supercrítico, o de dos fases líquido/líquido o fluido supercrítico/fluido supercrítico. En el medio de polimerización líquido/vapor el polímero se encuentra en la fase de líquido (fluido denso).

Polimerización en disolución significa un proceso de polimerización en el cual el polímero se disuelve en un sistema de polimerización líquido, tal como un disolvente inerte o uno o varios monómeros o sus mezclas. Típicamente, la polimerización en disolución es un sistema de polimerización líquido homogéneo.

- 20 Polimerización supercrítica quiere decir un proceso de polimerización en el cual el sistema de polimerización está en un estado supercrítico denso (es decir, su densidad es 300 kg/m³ o mayor).

- 25 Polimerización en masa se refiere a un proceso de polimerización en el cual un sistema de polimerización de fluido denso contiene menos de 40 % en peso del disolvente o diluyente inerte. El polímero producto se puede disolver en el sistema de polimerización de fluido denso o puede formar una fase sólida. En esta terminología, una polimerización en suspensión en la cual se forman las partículas de polímero sólido en un sistema de polimerización de fluido denso que contiene menos de 40 % en peso de diluyente o disolvente inerte, se denomina proceso de polimerización en suspensión en masa o proceso de polimerización heterogénea en masa. Un proceso de polimerización en el cual el producto polimérico se disuelve en un sistema de polimerización de fluido denso que contiene menos de 40 % en peso de diluyente o disolvente inerte, se denomina proceso de polimerización homogénea en masa. Un proceso de polimerización en el cual el producto polimérico se disuelve en un sistema de polimerización líquido que contiene menos de 40 % en peso de diluyente o disolvente inerte, se denomina proceso de polimerización en disolución en masa. Un proceso de polimerización en el cual el producto polimérico se disuelve en un sistema de polimerización supercrítico que contiene menos de 40 % en peso de disolvente o diluyente inerte se denomina proceso de polimerización supercrítico homogéneo en masa.

- 35 Un sistema de polimerización homogénea o de polimerización heterogénea es un sistema de polimerización en el que el producto polímero se disuelve de manera uniforme en el medio de polimerización. Tales sistemas no son turbios, como se describe en J. Vladimir Oliveira, C. Dariva y J. C. Pinto, Ind. Eng. Chem. Res., 29, 2000, 4627. Para los objetivos de esta invención y las reivindicaciones de la misma, la turbidez se mide dirigiendo un láser de helio a través del sistema de polimerización escogido en una célula de punto de enturbiamiento sobre una fotocélula y determinando el punto del inicio del rápido aumento en la dispersión de luz, para un sistema de polimerización dado. La disolución uniforme en el medio de polimerización viene indicada por la ausencia de dispersión de luz o por valores muy pequeños de la misma (menos del 5 %).

- 45 El término "diluyente de alto punto de ebullición" hace referencia a un hidrocarburo que tiene un punto de ebullición de 30 °C o más que el punto de ebullición del propileno (-47,6 °C a 760 mmHg). Los diluyentes de alto punto de ebullición preferidos tienen un punto de ebullición de 50 °C o más, o de 70 °C o más, o de 100 °C o más, o de 120 °C o más, o de 150 °C o más que el punto de ebullición del propileno (-47,6 °C a 760 mmHg).

- 50 Para los objetivos de esta invención y de sus reivindicaciones, un agente de nucleación se define como una sustancia orgánica o inorgánica que, cuando se añade al polipropileno aquí descrito en una concentración comprendida en el intervalo de 0,005 a 10 % en peso, aumenta la temperatura de cristalización en al menos 3 °C tal como se determina mediante calorimetría diferencial de barrido a una velocidad de enfriamiento de 10 °C/min.

A menos que se indique otra cosa, todas las unidades de pesos moleculares (esto es, para Mw, Mn, Mz) son g/mol y todas las concentraciones en ppm lo son en ppm en peso.

El término disolvente hace referencia a un fluido denso que tiene un punto de ebullición de 30 °C o más por encima del punto de ebullición del propileno a 760 mmHg (-47,6 °C a 760 mmHg).

Descripción detallada

En una realización preferida, esta invención se refiere a un homopolímero de propileno y al procedimiento para polimerizar propileno en un sistema de polimerización homogéneo. El homopolímero de propileno tiene un peso molecular promedio en peso (Mw) de 50.000 g/mol o más; 100.000 g/mol o más; 150.000 g/mol o más; 200.000 g/mol o más o 500.000 g/mol o más. Preferentemente, el homopolímero de propileno tiene un Mw que varía de aproximadamente 50.000 a 1.000.000; alternativamente, de 75.000 a 750.000; alternativamente de 100.000 a 400.000. Los pesos moleculares promedio en peso (Mw) se determinan utilizando cromatografía de permeación en gel (GPC, por sus siglas en inglés), como se describe con más detalle más adelante en el texto.

Preferentemente, el homopolímero de propileno tiene un punto de pico de fusión, también denominado temperatura de pico de fusión (T_{pf}) de 149 °C o más, preferentemente 150 °C o más; de manera alternativa, 151 °C o más; de manera alternativa, 152 °C o más; alternativamente 153 °C o más; alternativamente 154 °C o más; alternativamente 155 °C o más. En una o más realizaciones, la temperatura del pico de fusión puede variar de 150 °C a 170 °C; alternativamente de 150 °C a 165 °C; alternativamente de 152 °C a 160 °C. La temperatura del pico de fusión (T_{pf}) se determina mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC, por sus siglas en inglés), como se describe con más detalle más adelante en el texto.

El homopolímero de propileno descrito en este documento tiene, preferentemente, un tiempo medio de cristalización (T_c -medio), medido por calorimetría diferencial de barrido (DSC), en ausencia de cualquier agente de nucleación (es decir, 0 % en peso), a 126 °C de 12,0 minutos o menos, preferentemente de 12,0 a 3,9 minutos, preferentemente de 11,5 a 3,4 minutos, preferentemente de 11,0 a 2,9 minutos, más preferentemente de 10,5 a 2,4 minutos.

En la presente descripción, la diferencia entre las temperaturas de pico de fusión y de cristalización ($T_{pf} - T_{pc}$), medida por DSC, será también denominada intervalo de súper-enfriamiento y se expresará en °C. En una o más realizaciones, el homopolímero descrito en este documento tiene un intervalo de súper-enfriamiento (temperatura de piso de fusión menos temperatura de pico de cristalización ($T_{pf} - T_{pc}$)) inferior o igual a (0,907 veces T_{pf}) menos 100,14 (o bien, expresado mediante la fórmula: $T_{pf} - T_{pc} \leq (0,907 \times T_{mp}) - 100,14$), medida en el homopolímero que tiene 0 % en peso de agente de nucleación, preferentemente $T_{pf} - T_{pc} < (0,907 \times T_{mp}) - 99,64$.

En una o más realizaciones, el homopolímero de propileno tiene más de 15 y menos de 90 defectos regio (definidos como la suma de inserciones 2,1-eritro y 2,1-treo e isomerizaciones 3,1) por cada 10.000 unidades de propileno; alternativamente, más de 17 y menos de 90 defectos regio por cada 10.000 unidades de propileno; alternativamente más de 20 o 30 o 40, pero menos de 90 defectos regio por cada 10.000 unidades de propileno. Los defectos regio se determinan utilizando espectroscopia de RMN de ^{13}C .

El homopolímero de propileno tiene, preferentemente, un calor de fusión (ΔH_f) de 80 J/g o más; alternativamente de 90 J/g o más; alternativamente de 100 J/g o más; alternativamente de 110 J/g o más; alternativamente de 120 J/g o más. El calor de fusión (H_f o ΔH_f) se determina utilizando calorimetría diferencial de barrido (DSC) como se describe con más detalle más adelante en el texto.

Los homopolímeros de propileno descritos tienen cantidades pequeñas o extremadamente bajas de restos inorgánicos que se originan a partir de los sistemas catalizadores (es decir, a partir de los precursores de catalizadores, los activadores y los soportes opcionales) y de los productos de limpieza opcionales, como, por ejemplo, compuestos de alquil aluminio, o metil alumoxano (MAO) etc. En algunas realizaciones, el producto polimérico tiene menos de 1 % en peso de sílice o menos de 0,1 % en peso de sílice, o menos de 100 ppm de sílice en peso o menos de 10 ppm en peso de sílice. En otras realizaciones, el polímero producto contiene menos de 100 ppm en peso de metales de transición del grupo 4, o menos de 10 ppm en peso de metales del grupo 4. En una realización preferida, los homopolímeros descritos tienen un contenido combinado de metales de transición del grupo 4 (esto es, Ti, Zr o Hf) y aluminio de 100 ppm en peso o menos, o de 50 ppm en peso o menos, o de 10 ppm en peso o menos. En una realización preferida, el polímero tiene un residuo de catalizador inorgánico de 100 ppm en peso o menos; el residuo de catalizador inorgánico comprende metales de transición de los grupos 4, 6 y 8, boro, aluminio y silicio.

Preferentemente, los homopolímeros de propileno descritos tienen distribuciones de pesos moleculares (MWD, por sus siglas en inglés) estrechas, expresadas, como la proporción entre los pesos moleculares promedios en peso y en número (Mw/Mn, medida mediante GPC con detector DRI de refractómetro diferencial) de más de 1 a menos de 5, preferentemente de 1,2 a 5, o de 1,5 a 4, o de 1,8 a 3,5, o de 1,8 a 2,5. En una realización preferida, la relación Mw/Mn es mayor de 1 y menor de o igual a 5. Preferentemente, los homopolímeros de propileno descritos tienen un índice de fluidez (MFR por sus siglas en inglés, según método ASTM D1238 a 230 °C / 2,16 kg) de 15.000 g/ 10 min o menos; alternativamente de 1 a 10.000; alternativamente de 1 a 5.000 y alternativamente de 10 a 200 g/10 min.

Preferentemente, los homopolímeros de propileno descritos tienen un índice de ramificación (g') medido como se describe más adelante comprendido entre 0,85 y 1,10; alternativamente de 0,90 a 1,05 y alternativamente de 0,95 a 1,05.

Procedimiento de polimerización

En una o más realizaciones, el procedimiento para producir polipropileno descrito en este documento incluye poner en contacto propileno, en un sistema de polimerización, con uno o más sistemas catalizadores, a una temperatura por encima de 90 °C y a una presión superior a 12 MPa. De manera ventajosa, la polimerización tiene lugar en un sistema de polimerización homogéneo dentro de un reactor de polimerización continuo. En una o más realizaciones, se alimentan al reactor de polimerización 40 % en peso o más de monómero de propileno, sobre la base del peso total del monómero de propileno y del disolvente inerte y/o del diluyente inerte opcionales, y hasta un máximo de 60 % en peso de disolvente inerte, sobre la base del peso total del monómero de propileno y del disolvente inerte y/o del diluyente inerte opcionales. De manera ventajosa, 28 % en peso o más de monómero de propileno, sobre la base del peso total del sistema de polimerización, está presente en el efluente del reactor en condiciones de estado estacionario. En una o más realizaciones de las previamente discutidas en este documento o de otras del mismo, la corriente de alimentación de monómero al proceso puede incluir uno o más diluyentes. También se pueden incluir en la corriente de alimentación al reactor productos limpiadores y co-catalizadores.

En una o más realizaciones, la corriente de alimentación de monómero puede contener 40 % en peso o más; 45 % en peso o más; o 50 % en peso o más; 55 % en peso o más; o 60 % en peso o más, o 65 % en peso o más, o 70 % en peso o más, o 75 % en peso o más, u 80 % en peso o más, u 85 % en peso o más, o 90 % en peso o más de propileno, tomando como base el peso total de propileno y de los disolventes inertes y/o diluyentes inertes opcionales que entran en el reactor. En una o más realizaciones, la corriente de alimentación de monómero puede contener monómero en una cantidad que varía de 40 % en peso a 85 % en peso sobre la base del peso total de propileno y de los disolventes inertes y/o diluyentes inertes opcionales que entran en el reactor. En una o más realizaciones, la corriente de alimentación de monómero puede contener monómero en una cantidad que varía de 40 % en peso a 75 % en peso sobre la base del peso total de propileno y de los disolventes inertes y/o diluyentes inertes opcionales que entran en el reactor. En una o más realizaciones, la corriente de alimentación de monómero puede contener propileno en una cantidad que va de 40 % en peso a 65 % en peso, sobre la base del peso total de propileno y de los disolventes inertes y/o diluyentes inertes opcionales que entran en el reactor.

En una o más realizaciones, el sistema de polimerización contiene hasta 60 % en peso de un disolvente inerte. En una o más realizaciones, el sistema de polimerización contiene más de 35 % en peso y menos de 60 % en peso de un disolvente inerte. En una o más realizaciones, el contenido de disolvente inerte del sistema de polimerización puede variar desde un valor mínimo de 40 % en peso, 45 % en peso o 50 % en peso hasta un máximo de 60 % en peso. Típicamente, el disolvente inerte comprende hidrocarburos que contienen de 4 a 100 átomos de carbono y de forma ventajosa de 4 a 8 átomos de carbono. En ciertas realizaciones, el disolvente inerte es o incluye isómeros de hexano.

Sin desear asumir completamente la teoría, se cree que la concentración alta de propileno aumenta el peso molecular del producto o permite operaciones a temperatura más alta cuando se fabrica la misma calidad de polímero, lo que permite, en consecuencia, la producción de calidades de polímero que en caso contrario resultarían inaccesibles, o disminuye el coste de reciclado de monómero y del enfriamiento del reactor. Por otro lado, el aumento de la concentración de disolventes, disminuye el punto de enturbiamiento del sistema de polimerización lo cual permite el funcionamiento del reactor homogéneo a presiones más bajas, lo cual a su vez disminuye los costes de inversión y de compresión. Por lo tanto, hay un intervalo de concentraciones de monómero y disolvente para conseguir el menor coste de producción de una calidad de polipropileno dada para una determinada situación y en un tiempo dado. Este óptimo depende de muchos factores, entre otras cosas, del coste de la construcción del reactor y del coste de la energía y del enfriamiento.

En una o más realizaciones, la densidad del sistema de polimerización es 0,3 g/ml o más, o 0,4 g/ml o más, o 0,5 g/ml o más o 0,6 g/ml o más.

En una o más realizaciones, el rendimiento del polímero en estado estacionario (es decir, la conversión del monómero de propileno en producto polímero en un único paso a través del reactor) es al menos de 5 % en peso del monómero de propileno alimentado al reactor. En una o más realizaciones, la conversión del monómero de propileno en producto polímero en un único paso a través del reactor es al menos del 10 %. En una o más realizaciones, la conversión del monómero de propileno en producto polímero en un único paso a través del reactor es al menos del 20 %, o al menos del 30 % o al menos del 40 %, pero menos del 90 %, o menos del 80 % o menos del 70 % en un único paso a través del reactor.

En una o más realizaciones, las condiciones de polimerización son suficientes para mantener el sistema de polimerización en un estado homogéneo fluido único. Por ejemplo, la temperatura y la presión de reacción mínimas se seleccionan de tal forma que el polímero producido y el sistema de polimerización que lo disuelve permanezcan en una única fase, es decir, por encima del punto de enturbiamiento del sistema de polimerización y por encima de la temperatura y de la presión de transición de fase sólido-fluido para ese polímero. Asimismo, temperaturas más bajas favorecen generalmente mayor cristalinidad y mayor peso molecular, propiedades que son a menudo características clave del producto que se desean conseguir. Además, para procesos de polimerización homogénea, los límites inferiores de la temperatura de reacción pueden también estar determinados por la temperatura de transición de fase sólido-fluido. Los reactores que funcionan por debajo de la temperatura de transición de fase

sólido-fluido de la mezcla de reacción pueden conducir a problemas de funcionamiento debido a la producción de incrustaciones. Para la producción de polipropilenos altamente cristalinos (temperaturas de pico de fusión mayores de 150 °C) en procesos de polimerización homogénea, la temperatura mínima de funcionamiento es 93 °C – 100 °C. La aplicación de determinados disolventes inertes puede disminuir más la temperatura de funcionamiento mínima del régimen de funcionamiento libre de incrustaciones, aunque la presencia sustancial de disolventes inertes puede disminuir la velocidad de polimerización y el peso molecular del producto y puede bajar la temperatura del pico de fusión. El límite superior de temperatura se puede determinar por las propiedades del producto que se ven fuertemente afectadas por la temperatura de reacción. Puesto que, con frecuencia, se desean obtener polímeros con altos pesos moleculares y/o con altas temperaturas de fusión, generalmente no son ventajosas temperaturas altas de polimerización (>200 °C). El aumento de la temperatura puede degradar también muchos sistemas catalíticos conocidos, lo que proporciona otra razón para evitar temperaturas de polimerización excesivamente altas. Desde esta perspectiva, son útiles temperaturas por debajo de 250 °C. Las condiciones de reactor útiles vienen influidas por las especificaciones del producto y por cuestiones de funcionamiento del reactor como se ha resumido previamente en el texto. De forma ventajosa, las temperaturas de polimerización para la producción de los polipropilenos descritos están típicamente entre 90 °C y 200 °C, o entre 90 °C y 180 °C o entre 90 °C y 150 °C, o entre 93 °C y 150 °C, o entre 93 °C y 140 °C, o entre 95 °C y 140 °C.

En una o más realizaciones, las condiciones de polimerización son suficientes para disolver el producto polímero esencialmente en el monómero, que está presente en estado líquido. Estas realizaciones caen en la categoría de “polimerización en disolución en masa”. En otras realizaciones, las condiciones de polimerización son suficientes para disolver el producto polímero esencialmente en el monómero, que está presente en estado supercrítico. Estas realizaciones caen en la categoría de “polimerización supercrítica en masa”. El sistema de polimerización puede formar una única fase fluida o dos fases fluidas.

En una o más realizaciones, la temperatura y la presión de reacción se pueden seleccionar de tal forma que el sistema de polimerización permanezca a una presión por debajo del punto de enturbiamiento del polímero en el sistema de polimerización particular, dando como resultado un sistema de polimerización de dos fases que forma una fase rica en polímero y una fase pobre en polímero. No obstante, algunas realizaciones que están por debajo del punto de enturbiamiento del polímero funcionan por encima de la temperatura de cristalización del polímero. Los términos “sistema de dos fases” o “sistema de polimerización de dos fases” hacen referencia a un sistema de polimerización que tiene dos y, preferentemente solo dos, fases. En ciertas realizaciones, las dos fases se denominan “primera fase” y “segunda fase”. En ciertas realizaciones, la primera fase es o incluye una “fase de monómero”, que incluye uno o varios monómeros y puede también incluir diluyente y algo del producto de polimerización o todo él. En ciertas realizaciones, la segunda fase es o incluye una fase sólida, que puede incluir productos de polimerización, por ejemplo, macrómeros y producto polímero, pero no monómeros, es decir, propileno. Si bien las operaciones con tal sistema de polimerización de dos fases son factibles, pueden producir dificultades de funcionamiento, en especial corriente abajo del reactor; por tanto, las operaciones por encima del punto de enturbiamiento, es decir, en un sistema de polimerización de una única fase son ventajosas frente al sistema de polimerización de dos fases.

En los procedimientos descritos para producir polipropilenos altamente cristalinos con las propiedades de súper-enfriamiento y fusión y la estructura de defectos descritas previamente, la presión de reacción es típicamente no inferior a la presión de transición de fase sólido-fluido del sistema de polimerización de fluido denso que contiene polímero a la temperatura del reactor. En otra realización, la presión es no menor de 10 MPa por debajo del punto de enturbiamiento del medio de reacción fluido a la temperatura del reactor. En otra realización, la presión está comprendida entre 12 y 1500 MPa, o entre 12 y 207 MPa, o entre 12 y 138 MPa, o entre 69 MPa, o entre 12 y 55 MPa, o entre 34,5 y 138 MPa o entre 34,5 y 83 MPa, entre 12 y 13,8 MPa. En otra realización, la presión es superior a 12, 20,7 o 34,5 MPa. En otra realización la presión es inferior a 1500, 500, 207, 138, 83, 69, 55 o 13,5 Mpa. En otra realización, el procedimiento para producir homopolipropileno descrito en este documento incluye poner en contacto propileno, en un sistema de polimerización, con un catalizador o un sistema catalizador y, opcionalmente un diluyente o disolvente, a una temperatura por encima de 80 °C (preferentemente por encima de 92 °C, preferentemente por encima de 100 °C, preferentemente entre 110 °C y 150 °C) y a una presión superior a 13 MPa (preferentemente superior a 20 MPa, preferentemente superior a 35 MPa, preferentemente entre 40 MPa y 340 MPa).

Sistema catalizador

Los catalizadores de polimerización adecuados para los procedimientos descritos que producen polipropilenos altamente cristalinos en sistemas de polimerización de fluido denso homogénea incluyen catalizadores de metallocenos. Los catalizadores se pueden activar mediante cualquier activador que permita la alta actividad catalítica deseada. A título de ejemplo, pero sin que eso limite las posibilidades, entre los activadores se incluyen aluminóxanos, como metilaluminóxano (MAO) y activadores ionizantes, como aniones que no se coordinan, como boratos. Entre los aniones que no se coordinan útiles se incluyen: trimetilamoniotetrakis(pentafluorofenil)borato, N,N-dimetilanilinetetrakis(pentafluorofenil)borato, trifenilcarbeniotetrakis(perfluorofenil)borato y N,N-dimetilanilinetetra(perfluorofenil)borato. Se pueden obtener aluminóxanos útiles de fuentes comerciales, por ejemplo de la empresa Akzo-Nobel Corporation, e incluyen metilaluminóxano, MMAO-3A, MMAO-12 y PMAO-IP. En la práctica de esta invención se pueden usar combinaciones de aluminóxanos, combinaciones de activadores de

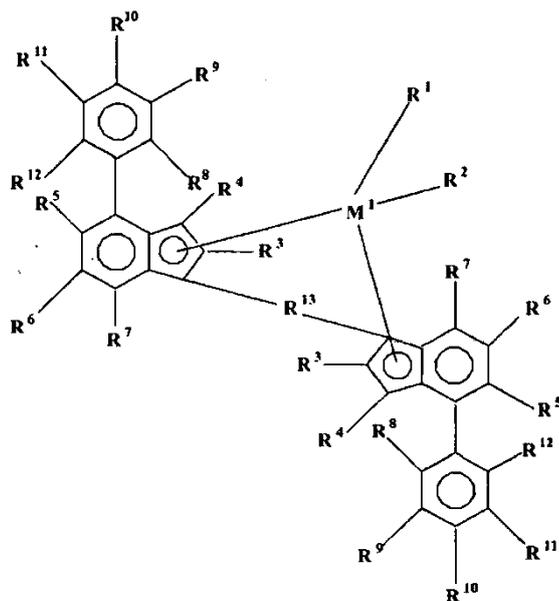
aniones que no se coordinan y combinaciones de aluminoxanos y de activadores de aniones que no se coordinan. Se describen compuestos catalizadores metallocenos y no metallocenos útiles en los documentos número de serie 10/667.585 y US 2006-0293474. Otros catalizadores ventajosos y compuestos activadores y combinaciones suyas útiles para esta invención se listan en las páginas 21 a 85 del documento de la patente WO 2004/026921 y en la página 29, párrafo [0101] hasta la página 66, línea 4 del documento de la patente WO 2004/026921. Compuestos activadores ventajosos útiles en esta invención son los incluidos en la lista del párrafo [00135] de las páginas 77-78 del documento de la patente WO 2004/026921. Otro grupo de compuestos catalizadores y activadores (es decir, sistemas catalizadores que comprenden uno o más activadores y uno o más compuestos catalizadores con un metal central no metalloceno y ligando heteroarilo, donde el metal se escoge entre los de los grupos 4, 5, 6, en la serie lantánida o en la serie actínida de la Tabla Periódica de los Elementos) útiles en esta invención se describen en el documento 11/714, 546, presentado el 6 de marzo de 2007. Tales compuestos catalizadores se describen también con más detalle en los documentos de las patentes: WO03/040095, WO 03/040201; WO 03/040202; WO 03/040233; WO 03/040442; y US 7.087.690.

Otros compuestos y sistemas catalizadores útiles en esta invención son los descritos en los documentos de las patentes: US 6.897.276; US 7.091.292; WO 2006/066126 y en el documento "Unconventional catalysts for isotactic propene polymerization in solution developed by using high-throughput-screening technologies", ("Catalizadores no convencionales para polimerización isotáctica de propeno en disolución desarrollados utilizando técnicas de selección de alto rendimiento"), Boussie, Thomas R.; et al. *Angewandte Chemie, International Edition* (2006), 45(20), 3278-3283.

Los precursores de catalizadores útiles incluyen: dimetilo de dimetilsilil(tetrametilciclopentadienil)(dodecilamido)titanio; dimetilo de 1,1'-bis(4-trietilsililfenil)metilen-(ciclopentadienil)(2,7-di-terbutil-9-fluorenil)hafnio; dicloruro de dimetilsililbis(2-metil-5,7-propilindenil)zirconio; dicloruro de dimetilsililbis(2-metil-5-fenilindenil)zirconio; dicloruro de dimetilsililbis(2-etil-5-fenilindenil)zirconio; dicloruro o dimetilo de dimetilsililbis(2-metil-4-fenilindenil)zirconio y dimetilo de difenilmetilen(ciclopentadienil)(fluoroenil)hafnio. Catalizadores útiles son también los dialquilos (como por ejemplo los dimetilos) análogos de cualquiera de los precursores de catalizadores dicloruros nombrados previamente.

Entre los compuestos de metalloceno útiles se incluyen también: Me₂Si-bis(2-R,4-Ph-indenil)MX₂, donde R es un grupo alquilo (como metilo), Ph es un grupo fenilo o fenilo sustituido, M es Hf, Zr o Ti, y X es un grupo halógeno o alquilo (como Cl o metilo), dimetilo (o dicloruro) de dimetilsilil-bis(2-metil,4-fenil-indenil)zirconio, dimetilo o dicloruro de dimetilsilil-bis(2-metil,4-(3',5'-di-t-butil-fenil)-indenil)zirconio, dimetilo o dicloruro de dimetilsilil-bis(2-metil,4-naftil-indenil)zirconio y dimetilo o dicloruro de dimetilsilil-bis(2-metil,4-(3',5'-di-t-butil-naftil)-indenil)zirconio.

En algunas realizaciones, los sistemas catalizadores utilizados en esta invención comprenden un activador (de manera ventajosa, un anión no coordinante como trimetilamoniotetrakis(pentafluorofenil)borato, N,N-dimetilaniliniotetrakis(pentafluorofenil)borato, trifenilcarbeniotetra(perfluorofenil)borato, o N,N-dimetilaniliniotetra(perfluorofenil)borato, y un compuesto precursor de catalizador representado por la fórmula:

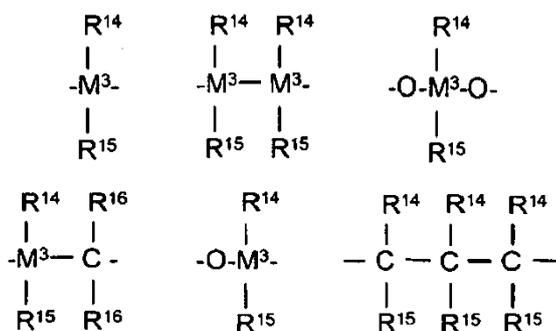


en la que M1 se escoge entre titanio, zirconio, hafnio, vanadio, niobio, tántalo, cromo, molibdeno o wolframio (preferentemente zirconio y/o hafnio);

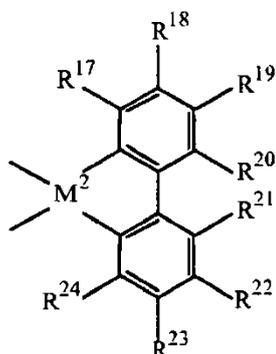
5 R^1 y R^2 son idénticos o diferentes y se escogen entre átomos de hidrógeno, grupos alquilo de 1 a 10 átomos de carbono, grupos alcoxi de 1 a 10 átomos de carbono, grupos arilo de 6 a 10 átomos de carbono, grupos arilo de 6 a 10 átomos de carbono, grupos arilo de 6 a 10 átomos de carbono, grupos alqueno de 2 a 10 átomos de carbono, grupos alqueno de 2 a 40 átomos de carbono, grupos arilalquilo de 7 a 40 átomos de carbono, grupos alquilarilo de 7 a 40 átomos de carbono, grupos arilalqueno de 8 a 40 átomos de carbono, grupos OH o átomos de halógeno; o dienos conjugados que, opcionalmente, están sustituidos con uno o más grupos hidrocarbilo o tri(hidrocarbilo)silil o grupos hidrocarbilo-tri(hidrocarbilo)sililhidrocarbilo (preferentemente R^1 y R^2 son un grupo alquilo como metilo o etilo o son un haluro como cloruro);

10 R^3 a R^{12} son el mismo o diferentes y se escogen entre átomos de hidrógeno, átomos de halógeno, grupos alquilo de 1 a 10 átomos de carbono halogenados o no halogenados, grupos arilo de 1 a 10 átomos de carbono halogenados o no halogenados, grupos alqueno de 2 a 10 átomos de carbono halogenados o no halogenados, grupos arilalquilo de 7 a 40 átomos de carbono halogenados o no halogenados, grupos alquilarilo de 7 a 40 átomos de carbono halogenados o no halogenados, grupos arilalqueno de 8 a 40 átomos de carbono halogenados o no halogenados, radicales $-NR'_2$, $-SR'$, $-OR'$, $-OSiR'_3$ o $-PR'_2$ en los cuales R' es un átomo de halógeno, un grupo alquilo de 1 a 10 átomos de carbono o un grupo arilo de 6 a 10 átomos de carbono; o dos o más radicales adyacentes R^5 a R^7 juntos con los átomos que los conectan pueden formar uno o más anillos (preferentemente R^3 es metilo, etilo o butilo) y los radicales adyacentes R^{11} y R^{12} pueden formar uno o más anillos saturados o aromáticos (preferentemente R^{11} y R^{12} se combinan con el anillo fenílico para formar un grupo naftilo sustituido o sin sustituir), en una realización preferida, R^9 y R^{11} son un grupo hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono o un grupo alquilo que tiene de 3 a 12 átomos de carbono, de manera ventajosa un grupo t-butilo;

R^{13} se escoge entre:



25 $-B(R^{14})_2$, $-Al(R^{14})_3$, $-Ge(R^{14})_4$, $-Sn(R^{14})_4$, $-O-$, $-S-$, $-SO-$, $-SO_2-$, $-N(R^{14})_2$, $-CO-$, $-P(R^{14})_3$, $P(O)(R^{14})_2$, $-B(NR^{14}R^{15})_2$ y $-B[N(SiR^{14}R^{15}R^{16})_2]_2$, donde R^{14} , R^{15} y R^{16} se escogen cada uno de ellos de manera independiente entre átomos de hidrógeno, de halógeno, grupos alquilo que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, grupos arilo que tienen de 6 a 30 átomos de carbono, grupos alcoxi que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, grupos alqueno que tienen de 2 a 20 átomos de carbono, grupos arilalquilo que tienen de 7 a 40 átomos de carbono, grupos arilalqueno que tienen de 8 a 40 átomos de carbono y grupos alquilarilo que tienen de 7 a 40 átomos de carbono, o bien R^{14} y R^{15} , junto con el átomo o los átomos que los conectan, forman un anillo; y M^3 se escoge entre carbono, silicio, germanio y estaño, o bien R^{13} está representado por la fórmula:



35 en la cual R^{17} a R^{24} son según se define para R^1 y R^2 , o bien dos o más radicales adyacentes R^{17} a R^{24} , incluyendo R^{20} y R^{21} , junto con los átomos que los conectan forman uno o más anillos; M^2 es carbono, silicio, germanio, o estaño (preferentemente R^{13} es dimetilsililo o difenilsililo).

La proporción molar de catalizador a activador empleada varía de manera ventajosa de 1:10.000 a 100:1, o de 1:5.000 a 10:1; y más ventajosamente de 1:100 a 1:1, o de 1:10 a 1:1, o de 1:5 a 1:1, o de 1:2 a 1:1. En algunas realizaciones, el activador se puede usar combinado con compuestos de tri(hidrocarbilo)aluminio o tri(hidrocarbilo)aluminio que tienen de 1 a 10 átomos de carbono en cada grupo hidrocarbilo o alquilo. También se pueden emplear mezclas

de estos compuestos de tri(hidrocarbilo)aluminio o trialkilaluminio. En algunas realizaciones, es ventajoso emplear estos compuestos de aluminio por su capacidad beneficiosa de eliminar o retirar impurezas como oxígeno, agua, alcoholes y aldehídos de la mezcla de polimerización. Otros compuestos de aluminio ventajosos son los compuestos de trialkilaluminio que tienen de 1 a 6 átomos de carbono en cada grupo alquilo, especialmente aquellos en los que los grupos alquilo son grupos metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, pentilo, neopentilo o isopentilo. La proporción molar de complejo metálico catalítico a compuesto de aluminio eliminador o limpiador es, de forma ventajosa, de 1:10.000 a 1:100, o de 1:1000 a 1:100, o de 1:100 a 1:1, o de 1:10 a 1:1.

En una realización preferida, el homopolímero descrito en este documento se produce mediante polimerización de propileno a una temperatura de 93 °C a 150 °C y a una presión de 34 a 240 MPa (donde la temperatura está por encima de la temperatura del punto de enturbiamiento y de la temperatura supercrítica del sistema de polimerización), en presencia de un activador y de un metaloceno representado por la fórmula:

$R^2Qbis(2-R^1-4-R^2-indenil)MX_2$, en la cual cada R es, de manera independiente, un átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono (preferentemente un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, un grupo fenilo o un grupo fenilo sustituido, preferentemente metilo, etilo, propilo, butilo o fenilo); Q es Si, CH₂ o CH₂-CH₂; R¹ es un grupo alquilo lineal, ramificado o cíclico que tiene de 1 a 12 átomos de carbono; R² es un grupo fenilo o un grupo fenilo sustituido (preferentemente un grupo 3'5'-dialquilfenilo, donde el alquilo es un grupo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, como t-butilo); M es Hf o Zr y X es un grupo haluro o un grupo hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono (preferentemente, Cl, Br, metilo, etilo, propilo o butilo). Entre los metalocenos preferidos se incluyen: dimetilo o (dicloruro) de dimetilsilil-bis-(2-metil, 4-naftil-indenil)zirconio; dimetil (o dicloruro) de dimetilsilil-bis(2-metil, 4-(3',5'-di-t-butil-fenil)-indenil)zirconio, dimetil (o dicloruro) de dimetilsilil-bis(2-metil, 4-naftil-indenil)zirconio, dimetilo (o dicloruro) de dimetilsilil-bis(2-metil, 4-(3',5'-di-t-butil-naftil)-indenil)zirconio, dimetilo (o dicloruro) de dimetilsilil-bis(2-isopropil, 4-naftil-indenil)zirconio y dimetilo (o dicloruro) de dimetilsilil-bis(2-isopropil, 4-(3',5'-di-t-butil-naftil)-indenil)zirconio.

Productos eliminadores o limpiadores de impurezas

Opcionalmente, se pueden usar productos eliminadores o limpiadores. Un producto eliminador o limpiador es cualquier compuesto o combinación de compuestos que destruye una impureza sin destruir el catalizador. Las impurezas pueden dañar los catalizadores reduciendo su actividad. Compuestos eliminadores ilustrativos son, si bien las posibilidades no se limitan a ellos, compuestos de alquilaluminio, como trimetilaluminio, trietilaluminio, triisobutilaluminio y trioctilaluminio. El producto eliminador o limpiador puede ser también el mismo que el activador del catalizador y podría aplicarse en exceso de la cantidad que se necesita para activar completamente el catalizador. Estos eliminadores pueden incluir, si bien las posibilidades no se limitan a ellos, aluminóxanos, como los metilaluminóxanos. El producto eliminador se puede introducir en el reactor con la corriente de alimentación de monómero o con cualquier otra corriente de alimentación. En una realización particular, el producto eliminador se introduce con la corriente de alimentación que contiene monómero. El producto eliminador se puede disolver de manera homogénea en el sistema de polimerización o puede formar una fase sólida separada. En una realización particular, los productos limpiadores se disuelven en el sistema de polimerización.

Disolventes/diluyentes

Los disolventes son, de manera típica, líquidos hidrocarbonados que se alimentan intencionadamente al reactor de polimerización para ayudar a la disolución del producto polimérico. Los disolventes útiles en esta invención tienen, típicamente, un punto de ebullición de 50 °C o más, o 70 °C o más, 100 °C o más, 120 °C o más, o 150 °C o más que el punto de ebullición del propileno a 760 mm Hg (-47,6 °C a 760 mm Hg). Se pueden introducir también diluyentes inertes como propano, etano o butanos como impurezas presentes en la corriente de alimentación de monómero. En operaciones de reactores en continuo con recirculación de monómero, estos diluyentes inertes pueden aumentar su concentración y, por tanto, es necesario purgarlos del sistema. Si bien tanto los disolventes inertes como los diluyentes inertes pueden ayudar en la disolución del producto polimérico, se introducen de manera diferente y su eficacia en el proceso de disolución es distinta. Típicamente, la presencia de diluyentes inertes es indeseada puesto que diluyen el sistema, disminuyendo las velocidades de reacción y su purgado conduce a pérdidas de monómero y, en consecuencia, se incrementan los costes de producción. Típicamente, son también menos eficaces que los disolventes a la hora de ayudar a la disolución del producto polipropileno. Por lo tanto, de manera ventajosa, se minimiza la concentración de diluyentes inertes en la corriente de alimentación y en el sistema de polimerización. Los disolventes inertes, por otra parte, se añaden al sistema de polimerización para ayudar a la disolución del producto polimérico y para absorber el calor de reacción. Entre los disolventes inertes ventajosos en los procedimientos descritos para producir polipropilenos altamente cristalinos en un sistema de polimerización de fluido denso en polimerización homogénea se incluyen hidrocarburos de puntos de ebullición altos entre los que se incluyen uno o más hidrocarburos de 4 a 100 átomos de carbono. Disolventes inertes especialmente ventajosos son los hidrocarburos que tienen de 4 a 20 átomos de carbono, o de 4 a 12 átomos de carbono, o de 2 a 8 átomos de carbono. Disolventes inertes ventajosos ilustrativos son: (si bien las posibilidades no se limitan a ellos): n-butano, isobutano, n-pentano, isopentano, n-hexano, hexanos mezclados, heptanos, octanos, ciclopentano, ciclohexano y aromáticos de un único anillo, como tolueno y xilenos. En algunas realizaciones, el disolvente inerte comprende hexanos. De manera ventajosa, el disolvente es reciclable. Los disolventes ventajosos son solubles en el sistema de

polimerización e inertes respecto del monómero, el sistema catalizador y cualesquiera otros componentes presentes en el reactor a las temperaturas y presiones de polimerización usadas.

Reactores

5 Se pueden usar uno o más reactores en serie o en paralelo. El sistema catalizador se puede proporcionar al reactor como una disolución o una suspensión, bien de forma separada, activado en línea justo antes del reactor, o bien pre-activado y bombeado al reactor como una disolución o una pasta activada. Puesto que los catalizadores (sólidos) heterogéneos son con frecuencia difíciles de manejar en los procesos de polimerización homogénea descritos (tienden a causar taponamientos y a aumentar el desgaste de los equipos), los sistemas catalizadores ventajosos son solubles en el sistema de polimerización. En una realización, se mezclan en línea dos disoluciones, una que comprende el compuesto o compuestos precursores del catalizador y otra que comprende el activador, bien en el reactor o antes de alimentarlas al mismo. En otras realizaciones, el compuesto o los compuestos precursores del catalizador se pre-mezclan con el o los activadores en disolución y una disolución del catalizador ya activado se alimenta al reactor.

15 Las polimerizaciones se pueden llevar a cabo bien en un único reactor o bien en dos o más reactores configurados en serie o en paralelo. En cualquier modo de funcionamiento, el sistema catalizador puede comprender un precursor del catalizador, o más de uno y un activador, o más de uno. En ambos tipos de funcionamiento, en un reactor único o en varios, el sistema o los sistemas catalizadores se pueden introducir en un punto o en múltiples puntos a un reactor o a más reactores de polimerización. Se pueden usar diversas configuraciones de alimentación, dependiendo de factores tales como las propiedades de producto que se deseen, como, por ejemplo, la distribución de pesos moleculares o la estabilidad del catalizador. Tales configuraciones de alimentación son bien conocidas en la técnica de la ingeniería química y se pueden optimizar con facilidad para la escala de producción y las propiedades de producto deseadas, utilizando técnicas de ingeniería conocidas.

25 En una o más realizaciones, la polimerización puede producirse en reactores de alta presión en los que, preferentemente, el reactor es sustancialmente no reactivo con los componentes de la reacción de polimerización y es capaz de resistir las altas presiones y temperaturas que se producen durante la reacción de polimerización. Para los propósitos de esta descripción, tales reactores se conocen como reactores de alta presión. Resistir estas altas presiones y temperaturas permitirá al reactor mantener el sistema de polimerización en su condición homogénea. Entre los recipientes de reacción adecuados se incluyen los conocidos en la técnica para mantener reacciones de polimerización de alta presión. Los reactores adecuados se escogen entre: autoclaves, reactores de bucle con bombeo y recirculación, reactores tubulares y combinaciones de los mismos.

30 Los reactores de tipo autoclave se pueden hacer funcionar bien en modo continuo o bien en modo por lotes, aunque es ventajoso el modo en continuo. Los reactores tubulares siempre funcionan en modo continuo. Típicamente, los reactores de tipo autoclave tienen proporciones de longitud a diámetro de 1:1 a 20:1 y están provistos de un agitador multi-palas de alta velocidad (hasta 2000 rpm) con deflectores dispuestos para conseguir una mezcla óptima. Las presiones de las autoclaves comerciales son mayores, típicamente, de 5 MPa con un máximo de, típicamente, menos de 260 MPa. Sin embargo, la presión máxima de las autoclaves comerciales puede hacerse mayor con desarrollos de las tecnologías mecánicas y de la ciencia de los materiales.

35 Cuando el autoclave tiene una proporción de longitud a diámetro baja (tal como menos de cuatro), las corrientes de alimentación se pueden inyectar en una posición a lo largo de la longitud del reactor. Los reactores con diámetros grandes pueden tener múltiples orificios o accesos de inyección en casi la misma posición o en diferentes posiciones a lo largo de la longitud del reactor. Cuando están colocados en la misma longitud del reactor, los orificios o accesos están distribuidos de manera radial, para permitir un mezclado más rápido de los componentes de la corriente de alimentación con el contenido del reactor. En el caso de reactores de depósito agitado, la introducción por separado del catalizador y del monómero puede ser ventajosa para evitar la posible formación de puntos calientes en la zona de la corriente de alimentación sin agitar entre el punto de mezcla y la zona agitada del reactor. También son posibles las inyecciones en dos o más posiciones a lo largo del reactor y pueden ser ventajosas. En una realización ejemplar, en reactores en los que la proporción de longitud a diámetro es de 4 a 20, el reactor puede contener hasta un máximo de seis posiciones de inyección diferentes, a lo largo de la dimensión mayor del reactor, con múltiples puntos de acceso en cada una de las distancias o en algunas.

40 De manera adicional, en las autoclaves más grandes, uno o más dispositivos de mezcla laterales pueden apoyar al agitador de alta velocidad. Estos dispositivos de mezcla pueden también dividir el autoclave en dos o más zonas. Las palas de mezcla de cada zona pueden ser distintas con el fin de permitir un grado diferente de flujo de taponamiento y retromezcla, de manera muy independiente, en las zonas separadas. Dos o más autoclaves con una o más zonas se pueden conectar en una cascada de reactores en serie para aumentar el tiempo de residencia o para adaptar la estructura del polímero en un tren de reactores produciendo un componente de mezcla de polímeros. Como se ha descrito previamente, una cascada o configuración de reactores en serie consiste en dos o más reactores conectados en serie, de modo que el efluente de al menos un reactor situado corriente arriba alimenta al siguiente reactor río debajo de la cascada. Además de con el efluente de un reactor o varios reactores situados río arriba, la corriente de alimentación de cualquier reactor en la serie de reactores en cascada de un tren de reactores puede aumentar con cualquier combinación de las siguientes corrientes de alimentación: más monómero,

catalizador o disolvente fresco o reciclado. Por lo tanto, debería entenderse que el componente con mezcla de polímero que sale de un tren de reactores del procedimiento descrito en este documento puede en si mismo ser una mezcla del mismo polímero con el peso molecular aumentado y/o con dispersión de composiciones o incluso una mezcla de homo y copolímeros.

5 También se pueden usar en el procedimiento descrito en este documento reactores tubulares y, más particularmente, reactores tubulares capaces de funcionar hasta aproximadamente 350 MPa. Los reactores tubulares están provistos de sistema de enfriamiento exterior y de uno o más puntos de inyección a lo largo de la zona de reacción (tubular). Como en las autoclaves, estos puntos de inyección sirven como puntos de entrada de monómeros (como propileno), de uno o más co-monómeros, de catalizador, o de mezclas de estos productos. En los reactores tubulares, el sistema de enfriamiento externo permite, a menudo, aumentar la tasa de conversión de monómero, respecto de una autoclave, pues en ésta la baja proporción de superficie a volumen dificulta cualquier eliminación significativa de calor. Los reactores tubulares tienen una válvula de salida especial que puede enviar una onda de choque de presión hacia atrás a lo largo del tubo. La onda de choque ayuda a mover cualquier resto de polímero que se haya formado en las paredes del reactor durante el funcionamiento. De manera alternativa, los reactores tubulares se pueden fabricar con superficies internas no pulidas, suaves, para dirigir los depósitos de las paredes. Los reactores tubulares pueden funcionar, generalmente a presiones de hasta un máximo de 360 MPa, pueden tener longitudes de 100-2000 metros o de 100-4000 metros y pueden tener diámetros internos de menos de 12,5 cm. Típicamente, los reactores tubulares tienen proporciones de longitud a diámetro de 10:1 a 50.000:1 e incluyen hasta 10 diferentes posiciones de inyección a lo largo de toda su longitud.

20 También se consideran dentro del alcance de los procedimientos de polimerización descritos en este documento para fabricar polipropilenos altamente cristalinos los trenes de reactores que emparejan autoclaves con reactores tubulares. En este sistema reactor, el autoclave precede típicamente al reactor tubular o los dos tipos de reactores forman trenes separados de una configuración de reactores en paralelo. Tales sistemas de reactores pueden tener inyección de catalizadores adicionales y/o de componentes de la corriente de alimentación en varios puntos en el autoclave y, más particularmente, a lo largo del tubo. Tanto en las autoclaves como en los reactores tubulares, en la inyección, las corrientes de alimentación se enfrían típicamente hasta temperatura casi ambiente o por debajo de ella, para proporcionar el máximo enfriamiento y, de este modo, aumentar al máximo la producción de polímero, dentro de los límites de la temperatura de funcionamiento máxima. En el funcionamiento de los autoclaves, se puede hacer funcionar un pre-calentador para el arranque, pero no después de que la reacción alcance su estado estacionario si la primera zona de mezcla tiene algunas características de retro-mezcla. En reactores tubulares, la primera sección del tramo de tuberías con doble camisa se puede calentar (especialmente en los arranques) mejor que enfriar y puede funcionar de manera continua. Un reactor tubular bien diseñado se caracteriza por un flujo de taponamiento, lo cual se refiere a un patrón de flujo con diferencias mínimas en la velocidad de flujo radial. Tanto en autoclaves multizona como en reactores tubulares, el catalizador se puede inyectar no solo en la entrada, sino también, opcionalmente, en uno o más puntos a lo largo del reactor. Las corrientes de alimentación de catalizador inyectadas en la entrada y en otros puntos de inyección pueden ser iguales o diferentes, en cuanto a contenido, densidad y concentración. La posibilidad de selección de las corrientes de alimentación de catalizador permite la adaptación del diseño del polímero dentro de un reactor o de un tren de reactores dado y/o mantener el perfil de productividad deseado a lo largo del reactor.

40 En la válvula de salida del reactor, la presión cae para empezar la separación de polímero y monómero sin reaccionar, co-monómeros, disolventes e inertes, como por ejemplo etano, propano, hexano y tolueno. Más particularmente, en la válvula de salida del reactor, la presión cae hasta niveles por debajo de los cuales se produce la separación de la fase crítica, permitiendo que se formen una fase rica en polímero y una fase pobre en polímero en el depósito de separación río abajo. Típicamente, las condiciones permanecen por encima de la temperatura de cristalización del polímero producto. El efluente del reactor autoclave o tubular se puede despresurizar cuando entra al separador de alta presión (HPS, por sus siglas en inglés) situado corriente abajo. La temperatura en el depósito de separación se mantiene por encima de la temperatura de separación de fase sólido-fluido.

Además de los reactores de tipo autoclave, de los reactores tubulares o de combinaciones de estos reactores, se pueden usar reactores de tipo bucle en los procedimientos de polimerización descritos en este documento. En este tipo de reactores, el monómero entra y el polímero sale continuamente en diferentes puntos a lo largo del bucle, mientras una bomba en línea hace circular continuamente el contenido (líquido de reacción). Las velocidades de salida o retirada de la corriente de alimentación y de la de producto controlan el tiempo de residencia promedio total. Una camisa de enfriamiento elimina el calor de reacción del bucle. Típicamente, la temperatura de la corriente de alimentación de entrada está cerca a las temperaturas ambiente, o por debajo, para proporcionar enfriamiento a la reacción exotérmica que se produce en el reactor que funciona por encima de la temperatura de cristalización del polímero producto. El reactor de bucle puede tener un diámetro de 41 a 61 cm y una longitud de 100 a 200 metros y puede funcionar a presiones de 25 a 30 MPa. Además, una bomba en línea puede hacer circular de manera continua el sistema de polimerización a través del reactor de bucle.

El procedimiento de polimerización descrito en este documento puede tener tiempos de estancia o residencia en el reactor tan cortos como 0,5 segundos y tan largos como varias horas; alternativamente de 1 s a 120 minutos; alternativamente de 1 segundo a 60 minutos; alternativamente de 5 segundos a 30 minutos; alternativamente de 30 segundos a 30 minutos; alternativamente de 1 minuto a 60 minutos y alternativamente de 1 minuto a 30 minutos.

Más particularmente, el tiempo de residencia se puede escoger de 10, o 30, o 45, o 50 segundos, o 1, o 5, o 10, o 20, o 25, o 30 o 60 o 120 minutos. Los tiempos de estancia máximos se pueden escoger de 1, o 5, o 10, o 15, o 30, o 45, o 60 o 120 minutos.

5 La tasa de conversión de monómero a polímero (también denominada tasa o velocidad de conversión) se calcula dividiendo la cantidad total de polímero que se recoge durante el tiempo de reacción por la cantidad de monómero añadida a la reacción. Conversiones bajas pueden ser ventajosas para limitar la viscosidad aunque aumentan el coste del reciclado del monómero. La conversión de monómero total óptima dependerá, en consecuencia, del diseño del reactor, de la elección del producto o de la configuración del proceso y se puede determinar mediante técnicas de ingeniería estándar. La conversión total de monómero durante un único paso a través de cualquier reactor individual del procedimiento en línea con fase fluida para las mezclas descritas en este documento pueden ser de hasta 90 %, o inferior a 80 %, o de 3 a 80 %, o de 5 a 80 %, o de 10 a 80 % o de 15 a 80 %, o de 20 a 80 %, o de 25 a 60 %, o de 3 a 60 %, o de 5 a 60 %, o de 10 a 60 %, o de 15 a 60 %, o de 20 a 60 %, o de 10 a 50 %, o de 5 a 40 %, o de 10 a 40 %, o de 40 a 50 %, o de 15 a 40 %, o de 20 a 40 %, o de 30 a 40 %, o mayor de 5 %, o mayor de 10 %.

15 De manera ventajosa, las productividades del catalizador varían de 100 a 500.000 kg PP/(kg de catalizador h). Este alto nivel de productividad del catalizador junto con el hecho de usar catalizadores no soportados, puede dar como resultado la producción de pocos restos inorgánicos en el producto polimérico. En algunas realizaciones, el polímero producto tiene menos de 1 % en peso de sílice, o menos de 0,1 % en peso de sílice, o menos de 100 ppm en peso de sílice, o menos de 10 ppm en peso de sílice. En otras realizaciones, el polímero producto contiene menos de 100 ppm en peso de metales de transición del grupo 4, o menos de 10 ppm en peso de metales del grupo 4. En una realización preferida, los homopolímeros descritos tienen un contenido combinado de metales de transición del grupo 4 (por ejemplo, Ti, Zr o Hf) y de aluminio de 100 ppm en peso o menos, o 50 ppm en peso o menos, o 10 ppm en peso o menos.

En otra realización, la invención se refiere a:

25 1. Un homopolímero de propileno isotáctico que tiene:

más de 15 y menos de 90 defectos regio (suma de inserciones 2,1-eritro y 2,1-treo e isomerizaciones 3,1) por cada 10.000 unidades de propileno;

un M_w (peso molecular promedio en peso) de 50.000 g/mol o más;

una temperatura de pico de fusión mayor de 149 °C;

30 una fracción de péntadas mmmm de 0,85 o más;

un calor de fusión de 80 J/g o más y

una diferencia temperatura de pico de fusión menos temperatura de pico de cristalización ($T_{pf} - T_{pc}$), menor o igual de $(0,907 \text{ veces } T_{pf}) - 99,64$ ($T_{pf} - T_{pc} < (0,907 \times T_{mp}) - 99,64$), medida en °C en el homopolímero que tiene 0 % en peso de agente de nucleación.

35 2. El homopolímero del párrafo 1 que tiene una proporción M_w/M_n mayor de 1 y menor de 5.

3. El homopolímero de los párrafos 1 o 2 que tiene un resto de catalizador inorgánico de 100 ppm en peso o menos; el resto de catalizador inorgánico comprende metales de transición de los grupos 4, 6 y 8, boro, aluminio y silicio.

4. El homopolímero de los párrafos 1, 2 o 3 cuya temperatura de pico de fusión (T_{pf}) es de 150 °C a 170 °C.

40 5. El homopolímero de cualquiera de los párrafos 1 a 4 que tiene un índice de ramificación (g') comprendido entre 0,85 y 1,10.

6. El homopolímero de cualquiera de los párrafos 1 a 5, que tiene una diferencia temperatura de pico de fusión menos temperatura de pico de cristalización ($T_{pf} - T_{pc}$), menor o igual de $(0,907 \text{ veces } T_{pf}) - 100,14$ (medida en °C en el homopolímero que tiene 0 % en peso de agente de nucleación).

45 7. El homopolímero de cualquiera de los párrafos 1 a 6, que tiene una diferencia temperatura de pico de fusión menos temperatura de pico de cristalización ($T_{pf} - T_{pc}$), menor o igual de $(0,907 \text{ veces } T_{pf}) - 100,64$ (medida en °C en el homopolímero que tiene 0 % en peso de agente de nucleación).

8. El homopolímero de cualquiera de los párrafos 1 a 7, que tiene una fracción de péntadas mmmm de 0,98 o mayor.

9. El homopolímero de cualquiera de los párrafos 1 a 8, que tiene un calor de fusión de 100 J/g o más.

10. El homopolímero de cualquiera de los párrafos 1 a 9, que tiene un M_w de 100.000 g/mol o más.

50 11. El homopolímero de cualquiera de los párrafos 1 a 10, que tiene un M_w de 300.000 g/mol o más.

12. El homopolímero de cualquiera de los párrafos 1 a 11 cuya temperatura de pico de fusión (T_{pf}) es de 155 °C a 170 °C.

13. El homopolímero de cualquiera de los párrafos 1 a 12, que tiene más de 17 y menos de 95 defectos por cada 10.000 unidades de propileno.

5 14. El homopolímero de cualquiera de los párrafos 1 a 13, que tiene una fracción de péntadas mmmm de 0,95 o mayor.

15. El homopolímero de cualquiera de los párrafos 1 a 13, que se produce por polimerización de propileno en un reactor a una temperatura de 65 °C a 150 °C y a una presión de 1,72 a 34,5 MPa, en presencia de un activador y de un metaloceno representado por la fórmula:



en la cual cada R es, de manera independiente, un átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono; Q es Si, CH₂ o CH₂-CH₂; R¹ es un grupo alquilo lineal, ramificado o cíclico que tiene de 1 a 12 átomos de carbono; R² es un grupo fenilo o naftilo o un grupo fenilo o naftilo sustituido; M es Hf o Zr y X es un grupo haluro o un grupo hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono; donde de 35 % en peso a 80 % en peso de monómero de propileno y de 20 % en peso a 65 % en peso de disolvente, sobre la base del peso total de monómero de propileno y de disolvente, se alimentan al reactor de polimerización y la polimerización se produce a una temperatura por encima de la temperatura de transición de fase sólido-fluido del sistema de polimerización y por encima de una presión mayor de 1 MPa por debajo de la presión del punto de enturbiamiento del sistema de polimerización, siempre y cuando, sin embargo, que la polimerización se produzca: (1) a una temperatura por debajo de la temperatura crítica del sistema de polimerización o (2) a una presión por debajo de la presión crítica del sistema de polimerización.

16. El homopolímero del párrafo 15, que tiene un M_w de 200.000 g/mol o más, una fracción de péntadas mmmm de 0,98 o mayor, una temperatura de pico de fusión (T_{pf}) comprendida entre 150 °C y 170 °C, un calor de fusión de 95 J/g o más y en el cual el metaloceno se escoge entre los del grupo consistente en los siguientes: dihaluro de dimetilsilil bis(2-metil-4-fenilindenil)zirconio o dialquilo de dimetilsilil bis(2-metil-4-fenilindenil)zirconio; dicloruro de dimetilsilil bis(2-isopropil-4-naftilindenil)zirconio o dialquilo de dimetilsilil bis(2-isopropil-4-naftilindenil)zirconio; dicloruro de dimetilsilil bis(2-metil-4-naftilindenil)zirconio o dialquilo de dimetilsilil bis(2-metil-4-naftilindenil)zirconio; dicloruro de dimetilsilil bis(2-metil-4-(3'5'-di-t-butil)fenilindenil)zirconio o dialquilo de dimetilsilil bis(2-metil-4-(3'5'-di-t-butil)fenilindenil)zirconio o sus mezclas y el activador se escoge en el grupo formado por los compuestos: alumoxano, trimetilamoniotetrakis(pentafluorofenil)borato, N,N-dimetilaniliniotetrakis(pentafluorofenil)borato, trifenilcarbeniotetrakis(perfluorofenil)borato, N,N-dimetilaniliniotetrakis(perfluoronaftil)borato, N,N-dimetilaniliniotetrakis(perfluorofenil)borato, y sus mezclas.

17. El homopolímero de los párrafos 15 o 16 cuyo tiempo de residencia es de 3 minutos a 30 minutos.

18. El homopolímero de cualquiera de los párrafos 1 a 14, que se produce por polimerización de propileno en un reactor a una temperatura de 93 °C a 150 °C y a una presión de 34 a 240 MPa, donde la temperatura está por encima de la temperatura del punto de enturbiamiento y por encima de la temperatura supercrítica del sistema de polimerización y en presencia de un activador y de un metaloceno representado por la fórmula:



en la cual cada R es, de manera independiente, un átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono; Q es Si, CH₂ o CH₂-CH₂; R¹ es un grupo alquilo lineal, ramificado o cíclico que tiene de 1 a 12 átomos de carbono; R² es un grupo fenilo o naftilo o un grupo fenilo o naftilo sustituido; M es Hf o Zr y X es un grupo haluro o un grupo hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono.

19. El homopolímero del párrafo 18, que tiene un M_w de 200.000 g/mol o mayor, una fracción de péntadas mmmm de 0,98 o mayor, una temperatura de pico de fusión (T_{pf}) comprendida entre 150 °C y 170 °C y un calor de fusión de 95 J/g o más.

20. El homopolímero de los párrafos 18 o 19, en el que el metaloceno se escoge entre los del grupo consistente en los siguientes: dihaluro de dimetilsilil bis(2-metil-4-fenilindenil)zirconio o dialquilo de dimetilsilil bis(2-metil-4-fenilindenil)zirconio; dicloruro de dimetilsilil bis(2-isopropil-4-naftilindenil)zirconio o dialquilo de dimetilsilil bis(2-isopropil-4-naftilindenil)zirconio; dicloruro de dimetilsilil bis(2-metil-4-naftilindenil)zirconio o dialquilo de dimetilsilil bis(2-metil-4-naftilindenil)zirconio; dicloruro de dimetilsilil bis(2-metil-4-(3'5'-di-t-butil)fenilindenil)zirconio o dialquilo de dimetilsilil bis(2-metil-4-(3'5'-di-t-butil)fenilindenil)zirconio o sus mezclas.

21. El homopolímero de los párrafos 18, 19 o 20, en el que de 40 % en peso a 80 % en peso de monómero de propileno y de 20 % en peso a 60 % en peso de disolvente, sobre la base del peso total de monómero de propileno y disolvente, se alimentan al reactor de polimerización.

22. El homopolímero de cualquiera de los párrafos 18 a 21, en el que la productividad del catalizador es 100.000 g de polímero por g de metaloceno, o más.

23. El homopolímero de cualquiera de los párrafos 18 a 22, en el que el tiempo de residencia (en el reactor) es de 3 minutos a 30 minutos.

5 24. El homopolímero de cualquiera de los párrafos 18 a 23, en el que el activador se escoge en el grupo formado por los compuestos: alumoxano, trimetilamoniotetrakis(pentafluorofenil)borato, N,N-dimetilaniliniotetrakis(pentafluorofenil)borato, trifenilcarbeniotetrakis(perfluorofenil)borato, N,N-dimetilaniliniotetrakis(perfluoronaftil)borato, N,N-dimetilaniliniotetrakis(perfluorofenil)borato, y sus mezclas.

10 25. Un artículo, como películas, piezas moldeadas, fibras y tejidos, fabricado a partir del homopolímero de cualquiera de los párrafos 1 a 24

EJEMPLOS

Polimerización de propileno en condiciones supercríticas:

15 Todas las polimerizaciones se realizaron en sistemas de polimerización en masa (es decir, sin utilizar disolvente, excepto cuando se introdujo con la disolución catalizadora, en las cuales no superaba 10 % en peso) y sin recirculación o reciclado del monómero. Todos los experimentos de polimerización se realizaron en un reactor en continuo de depósito agitado (CSTR, por sus siglas en inglés), fabricado por Autoclave Engineers, Erie, PA, Estados Unidos. El reactor se diseñó para funcionar a una presión y temperatura máximas, respectivamente, de 207 MPa (30 kpsi) y 225 °C. El volumen nominal del reactor era de 150 ml con un volumen de trabajo de 127 ml (volumen de trabajo menor debido a los elementos internos del reactor). Se equipó el reactor con un sistema de calentamiento eléctrico y con un agitador magnético. Un transductor de presión localizado en la línea de alimentación del monómero medía la presión en el reactor. Se midió la temperatura dentro del reactor usando un termopar de tipo K. El reactor se protegió contra las sobrepresiones abriendo automáticamente una válvula actuada por aire (High Pressure Company, Erie, PA, Estados Unidos) en caso de que la presión del reactor sobrepasara el límite preestablecido. Un disco de ruptura montado encajado, sin sobresalir, situado en un lateral del reactor proporcionaba protección adicional contra fallos o averías de presión catastróficos. Todas las líneas de productos se calentaron hasta ~150 °C, para evitar las incrustaciones y taponamientos. El cuerpo del reactor tenía dos bandas de calentamiento que eran controladas por un dispositivo de control lógico programable (PLC, por sus siglas en inglés). El reactor no tenía capacidad de enfriamiento. Una vez que el reactor alcanzaba su régimen durante la polimerización, se temperatura se controló manualmente ajustando los caudales de las corrientes de alimentación de monómero y de catalizador. En la mayoría de los experimentos no se necesitó calentar externamente, es decir, la temperatura del reactor se mantuvo controlando el calor liberado por el proceso de polimerización.

20 Se usaron dos montajes de esclusas independientes para controlar el flujo de efluente procedente del reactor: una para la recogida de residuos durante el arranque y la parada y otra para la recogida de producto durante el periodo de equilibrio en condiciones de régimen, de estado estacionario. Cada esclusa consistía en dos válvulas actuadas por aire que mantenían entre ellas una pieza corta de tubería de alta presión. Cambiar el diámetro interno y/o la longitud del tubo de la esclusa permitía el ajuste del volumen de las esclusas. Continuamente se tomaban alícuotas del contenido del reactor haciendo funcionar las esclusas en ciclos. Un ciclo de una esclusa consistía primero en abrir y luego cerrar la válvula entre el tubo de esclusa y el reactor y luego en abrir y cerrar la válvula corriente abajo. Los ajustes en la frecuencia de los ciclos de las esclusas permitían mantener la presión del reactor deseada al caudal de alimentación preseleccionado. Se estableció siempre el mismo volumen y frecuencia para las dos esclusas para permitir cambiar entre las mismas sin afectar la condición de estado estacionario del reactor. Se usó una abertura de drenaje en el fondo del reactor para vaciar el reactor después de cada experimento.

25 La aplicación de esclusas para la retirada del producto permitió un funcionamiento del reactor robusto, independiente de las propiedades del polímero fabricado y/o de la concentración de polímero en el efluente. Sin embargo, este funcionamiento introdujo fluctuaciones a corto plazo tanto en la presión como en la temperatura del reactor. Las fluctuaciones de presión y temperatura típicas provocadas por el funcionamiento de la esclusa a una presión del reactor de 207 MPa (30 kpsi) fueron inferiores a 20,7 MPa (3 kpsi) y 1,5 °C, respectivamente. Los valores de temperatura y presión de reacción se obtuvieron calculando los promedios de los datos de presión y temperatura adquiridos durante todo el tiempo de recogida de producto, tiempo al que podemos referirnos como periodo de equilibrio.

30 Se alimentó el propileno a partir de cilindros de baja presión equipados con un tubo de inmersión para proporcionar el líquido al reactor. Mantas de calentamiento proporcionaban calor para aumentar la presión en cabeza del cilindro para entregar el monómero a la bomba de alimentación a una presión por encima del punto de burbujeo de la corriente de alimentación. Se estabilizó también la corriente de alimentación de monómero de baja presión frente a la formación de burbujas enfriando la cabeza de la bomba mediante agua enfriada que circulaba a 10 °C. La corriente de alimentación de monómero se purificó utilizando dos lechos separados en serie: cobre activado (reducido en flujo de H₂ a 225 °C y 1 bar) para la eliminación de oxígeno y tamices moleculares (5A, activado en flujo de N₂ a 270 °C) para la eliminación de agua. La corriente de alimentación de monómero purificada se alimentó

mediante una bomba de diafragma (modelo MhS 600/11, ProMinent Orlita, Alemania) a través del cabezal agitador al reactor. El caudal de monómero se midió mediante un caudalímetro másico de tipo Coriolis (modelo PRO line Promass 80, Endress y Hauser) que estaba situado corriente debajo de las trampas de purificación en el lado de baja presión de la bomba de alimentación. La fluctuación de presión en el reactor provocó alguna fluctuación menor en el caudal de alimentación. Los caudales de alimentación reportados se determinaron promediando el caudal durante todo el período de equilibrio.

La disolución de alimentación de catalizador se preparó dentro de una caja seca llena de argón (Vacuum Atmospheres). Se purificó la atmósfera de la caja de guantes para mantener <1 ppm de O₂ y <1 ppm de agua. Todo el material de vidrio se secó en el horno durante un mínimo de 4 horas a 120 °C y se trasladó caliente a la antecámara de la caja seca. Se prepararon disoluciones de stock de los precursores y de los activadores de los catalizadores utilizando tolueno purificado y se almacenaron en botellas de color ámbar dentro de la caja seca. Se tomaron porciones alícuotas para preparar disoluciones de catalizador activadas frescas antes de cada experimento de polimerización. Las concentraciones de catalizador de la corriente de alimentación de catalizador se ajustaron para mantener la temperatura de reacción objetivo a caudales que introducían no más de 3-8 % en peso de disolvente de catalizador (tolueno) en el reactor. Debido al trabajo a pequeña escala y a los arranques diarios de nuestro reactor, fue difícil estabilizar los niveles de impurezas, así que las actividades catalíticas variaban de experimento a experimento. Sin embargo, las actividades catalíticas eran muy altas, en especial con los activadores de aniones no coordinantes, requiriendo típicamente concentraciones de catalizador del orden de 10 a 100 mol ppb en la corriente de alimentación combinada al reactor.

En un experimento típico, el reactor se precalentó hasta ~ 10 °C – 15 °C por debajo de la temperatura de reacción deseada. Durante el período de puesta en régimen, los caudales de alimentación de catalizador y de las esclusas se ajustaron para alcanzar y mantener la presión y la temperatura de reacción objetivos. Una vez que el reactor alcanzó el estado estacionario en las condiciones deseadas, se cambió la recogida de producto de la recogida de residuos al depósito de recogida de producto en equilibrio. Típicamente, el reactor se hacía funcionar en equilibrio durante un tiempo de 30 a 90 minutos, después de lo cual el efluente se redirigía al depósito de recogida de residuos y el reactor se paraba. Los productos se recogieron en el depósito en equilibrio. Los productos se secaron a vacío durante toda la noche a 70 °C antes de su caracterización. Las tasas de conversión y velocidades de reacción se determinaron sobre la base de la cantidad total de corriente de alimentación utilizada y del rendimiento de producto durante el período de equilibrio.

La productividad del catalizador, expresada como gramos de producto por gramo de catalizador, es el producto de la actividad catalítica por el tiempo de residencia. Con el fin de obtener un parámetro de caracterización cinética escalable para la actividad catalítica, determinamos también la frecuencia de transformación, (TOF, por sus siglas en inglés), expresada en moles de monómero convertidos por mol de catalizador en un segundo. La TOF se calculó dividiendo la tasa de conversión de monómero promedio por las existencias o inventario de catalizador promedio en el reactor. A su vez, el último se determinó multiplicando el caudal de alimentación de catalizador por el tiempo de residencia del medio de reacción. El tiempo de residencia se derivó a partir del volumen libre de reactor y del caudal volumétrico del medio de reacción. El caudal másico se obtuvo sumando los caudales individuales de alimentación. Con el fin de convertir los caudales másicos en volumétricos, se calculó la densidad del medio de reacción utilizando un software termodinámico registrado. El software permitió el cálculo de la densidad de las mezclas que contenían polímeros en las condiciones del reactor.

En la preparación del catalizador y para los lavados del reactor se usó tolueno anhidro suministrado por Sigma-Aldrich. Inicialmente, se usó tal cual se recibió, (vasijas de 18 litros de acero inoxidable, presión de N₂ en cabeza), para el enjuagado y lavado del reactor. Después, se instalaron trampas de cobre y tamices moleculares en la línea de alimentación de tolueno, cuya descripción se ha hecho antes al hablar de la corriente de alimentación del gas (véase anteriormente). Se obtuvo propileno de calidad 2.5 (Grade 2.5, BOC) en cilindros de baja presión del número 100. El activador metilaluminoxano (MAO) (10 % en peso en tolueno) se compró a Albermarle Corporation y se usó tal como se recibió. Se usó tri-isobutilaluminio (de Sigma-Aldrich) para pasivar la línea de alimentación y el reactor si se exponían al aire durante el mantenimiento.

Las tablas 1a, 1b y 1c listan las composiciones del precursor del catalizador, los activadores y los resultados de índice de fluidez y RMN (véanse también las notas a pie de tablas). Las tablas 2a y 2b presentan las propiedades térmicas (datos de fusión y de cristalización) y los datos de pesos moleculares para los polipropilenos descritos preparados en las condiciones descritas en las tablas 1a, 1b y 1c. Nótese que cada producto descrito listado en estas tablas se identifica mediante un código de identificación único de la muestra en la primera columna de las tablas 1a, 1b y 1c. Estos códigos de identificación son los mismos que los listados en las tablas 2a y 2b. Los datos de fusión y de cristalización listados se obtuvieron a una velocidad de enfriamiento de 10 °C/min utilizando calorimetría diferencial de barrido (DSC). Se describen más adelante detalles de las condiciones experimentales (véase posteriormente). El calor de fusión de la endoterma de fusión listado en la columna indicada por ΔH_f se convierte a % de cristalinidad como se describe más adelante (véase posteriormente). La diferencia entre la temperatura de pico de fusión (T_{pf}) y la temperatura de pico de cristalización (T_{pc}) se lista en la columna indicada como intervalo de súper-enfriamiento ($T_{pf}-T_{pc}$). El límite de súper-enfriamiento (SCL, por sus siglas en inglés) se calculó utilizando la fórmula: $SCL = 0,907T_{pf} - 99,64$, donde SCL es el valor limitador de $T_{pf}-T_{pc}$ que separa los polipropilenos nuevos de los usados para comparación. Los polipropilenos usados para comparación tienen valores

de $T_{pf}-T_{pc}$ más grandes que los valores SCL, mientras que los valores de $T_{pf}-T_{pc}$ para los polipropilenos nuevos son iguales o caen por debajo de los valores SCL. Los pesos moleculares (M_w , M_n , M_z) listados en estas tablas se obtienen mediante GPC (más adelante se indican detalles; véase posteriormente).

5 La figura 1 muestra una representación del intervalo de súper-enfriamiento ($T_{pf}-T_{pc}$) (datos de las tablas 2a y 2b) frente a la temperatura de pico de fusión (T_{pf}). También se representan en esta figura los datos de productos de polipropileno de comparación, obtenidos mediante procedimientos en disolución o en pasta. Como muestra la figura 1, los nuevos polipropilenos, obtenidos a partir de diversos catalizadores, se agrupan separadamente de los productos usados para comparación, mostrando un intervalo de súper-enfriamiento reducido para productos con la misma temperatura de pico de fusión. A su vez, esto permite mejores propiedades de cristalización de los nuevos productos de la descripción, respecto de los polipropilenos de comparación que tienen las mismas temperaturas de pico de fusión. Las tablas 3 y 4 describen las condiciones de proceso y los datos de caracterización de los productos usados como comparación preparados en disolución, mientras que las tablas 5, 6 y 7 muestran los detalles correspondientes de los productos de comparación preparados en suspensión. Nótese que, en comparación, los polipropilenos preparados con el procedimiento descrito en esta memoria muestran intervalos de súper-enfriamiento menores que los de los productos de comparación (es decir, están en el intervalo de valores de SCL). A una temperatura de pico de fusión dada, estos productos muestran temperaturas de pico de cristalización más altas (valores más bajos del intervalo de súper-enfriamiento $T_{pf}-T_{pc}$) que los productos de comparación. Las temperaturas de cristalización (T_{pc}) más altas implican capacidad de cristalización más rápida, sin necesidad de agentes de nucleación externos, frente a los productos de polipropileno procedentes de otros procedimientos de fabricación, usados para comparación. Esto es una característica conveniente para artículos con un uso práctico como películas, fibras y tejidos y piezas moldeadas.

Tabla 1a. Condiciones de proceso, índices de fluidez y resultados de RMN para los polipropilenos de la invención

Identificación de la muestra	Precursor			Activador	Reactor		Catalizador	Índice de fluidez	Péntadas	Regio
	Ligando metalloceno	Átomo central	Cl ₂ /Me ₂		Temperatura	Presión				
					°C	MPa	kg producto/g prec	g/10 min	mmmm	
S1	1	Zr	Cl ₂	MAO	124	72.6	87	76	0.991	81
S2	1	Zr	Cl ₂	MAO	124	72.6	128	107	0.992	84
S3	1	Zr	Cl ₂	MAO	121	75.5	39	39	0.989	75
S4	1	Zr	Cl ₂	MAO	122	133.2	82	10	0.994	79
S5	1	Zr	Cl ₂	MAO	120	137.7	43	15	0.992	75
S6	1	Zr	Cl ₂	MAO	124	139.9	91	34	0.990	81
S7	1	Zr	Cl ₂	MAO	123	143.3	82	33	0.987	87
S8	1	Zr	Cl ₂	MAO	122	194.5	38	43	0.988	95
S9	1	Zr	Cl ₂	MAO	120	210.9	46	8	0.994	84
S10	1	Zr	Cl ₂	MAO	119	212.2	115	9	0.989	85
S11	1	Zr	Cl ₂	MAO	127	70.9	851	180	0.989	84
S12	1	Zr	Cl ₂	MAO	128	70.1	626	57	1.001	68
S13	1	Zr	Cl ₂	MAO	129	137.3	61	23	0.984	88
S14	1	Zr	Cl ₂	MAO	130	204.8	58	18	0.988	96
S15	1	Zr	Me ₂	B1	100.1	40.2	632	18	0.990	44
S16	1	Zr	Me ₂	B1	102.2	73.3	491	6	0.990	48
S17	1	Zr	Me ₂	B1	106.9	72.7	807	26	0.990	52
S18	1	Zr	Me ₂	B1	119.1	39.3	1224	80	0.988	53
S19	1	Zr	Me ₂	B1	120.3	40.2	1093	122	0.983	52
S20	1	Zr	Me ₂	B1	116.8	71.9	33	58	0.983	56

Identificación de la muestra	Precursor			Activador	Reactor		Catalizador	Índice de fluidez	Péntadas	Regio	
	Ligando metalloceno	Átomo central	Cl ₂ /Me ₂		Temperatura	Presión	Productividad		Fracción molar		Defectos / 10,000 C ₃
					°C	MPa	kg producto/g prec		g/10 min		
S21	1	Zr	Me ₂	B1	119.1	71.9	1358	38	0.986	56	
S22	1	Zr	Me ₂	B1	119.4	138.7	283	19	0.989	62	
S23	1	Zr	Me ₂	B1	117.8	139.0	178	15	0.988	60	
S24	1	Zr	Me ₂	B1	126.7	33.8	1364	149	0.983	60	
S25	5	Hf	Cl ₂	MAO	121	137.6	31	11	0.994	80	
S26	5	Hf	Cl ₂	MAO	122	138.7	33	54	0.993	76	
S27	4	Zr	Cl ₂	MAO	113	60.7	112	15	0.993	61	
S28	4	Zr	Cl ₂	MAO	113	62.9	129	26	0.984	65	
S29	4	Zr	Cl ₂	MAO	111	71.7	134	24	0.991	61	
S30	4	Zr	Cl ₂	MAO	112	73.7	160	19	0.992	63	

Ligandos: 1 = rac-dimetilsilil-bis(2-metil, 4-fenilindenilo), 2 = rac-dimetilsilil-bis(2-isopropil, 4-naftilindenilo), 3 = rac-dimetilsilil-bis(2-metil, 4-naftilindenilo) y 4= rac-dimetilsilil-bis(2-metil, 4-(3',5'-di-ter-butil-fenil)indenilo).
Activadores: MAO= metilalumoxano, B1 = N,N-dimetilaniliniotetrakis(pentafluorofenil)borato y C= N,N-dimetilaniliniotetrakis(heptafluoronaftil)borato.

Tabla 1b. Condiciones de proceso, índices de fluidez y resultados de RMN para los polipropilenos de la invención

Identificación de la muestra	Precursor			Activador	Reactor		Catalizador	Índice de fluidez	Péntadas	Regio	
	Ligando metalloceno	Átomo central	Cl ₂ /Me ₂		Temperatura	Presión	Productividad		Fracción molar		Defectos / 10,000 C ₃
					°C	MPa	kg producto/g prec		g/10 min		
S31	4	Zr	Cl ₂	MAO	112	74.6	150	12	0.989	56	
S32	4	Zr	Cl ₂	MAO	110.1	75.3	138	11	0.994	61	
S33	4	Zr	Cl ₂	MAO	111	202.5	79	2	0.995	72	
S34	4	Zr	Cl ₂	MAO	116	36.7	145	63	0.995	75	
S35	4	Zr	Cl ₂	MAO	117	36.7	150	85	0.995	58	
S36	4	Zr	Cl ₂	MAO	116	48.3	160	45	0.990	69	
S37	4	Zr	Cl ₂	MAO	116	60.3	165	30	0.994	67	
S38	4	Zr	Cl ₂	MAO	114	61.1	164	31	0.989	70	
S39	4	Zr	Cl ₂	MAO	114	62.9	153	26	0.992	69	
S40	4	Zr	Cl ₂	MAO	114	63.5	143	30	0.989	66	
S41	4	Zr	Cl ₂	MAO	118	48.1	127	51	0.996	65	
S42	4	Zr	Cl ₂	MAO	118	48.2	150	73	0.995	64	
S43	4	Zr	Cl ₂	MAO	120	48.2	147	77	0.999	75	
S44	4	Zr	Cl ₂	MAO	118	48.4	158	69	0.998	66	
S45	4	Zr	Cl ₂	MAO	118	49.1	158	64	0.997	65	
S46	4	Zr	Cl ₂	MAO	120	202.0	111	8	0.996	68	

Identificación de la muestra	Precursor			Activador	Reactor		Catalizador	Índice de fluidez	Péntadas	Regio
	Ligando metalloceno	Átomo central	Cl ₂ /Me ₂		Temperatura	Presión				
					°C	MPa	kg producto/g prec		g/10 min	
S47	4	Zr	Me ₂	C	103.2	204.0	107	1	0.992	48
S48	4	Zr	Me ₂	B1	111	48.3	23	12	0.995	39
S49	4	Zr	Me ₂	B1	114	54.4	33	21	0.994	41
S50	4	Zr	Me ₂	B1	114.2	57.3	611	17	0.995	43
S51	4	Zr	Me ₂	B1	117	51.6	39	22	0.995	45
S52	4	Zr	Me ₂	B1	116.7	58.0	76	28	0.994	44
S53	4	Zr	Me ₂	B1	117.8	56.2	519	32	0.991	44
S54	4	Zr	Me ₂	B1	118	56.0	136	27	0.992	44
S55	4	Zr	Me ₂	B1	118	57.6	80	37	0.992	45
S56	4	Zr	Me ₂	B1	118.1	55.6	717	36	0.991	46
S57	4	Zr	Me ₂	B1	118.1	56.0	431	29	0.991	46
S58	4	Zr	Me ₂	B1	118	49.6	46	87	0.994	46
S59	4	Lr	Me ₂	B1	118.2	57.4	207	35	0.993	48
S60	4	Zr	Me ₂	B1	118.6	57.3	682	30	0.990	45

Ligandos: 1 = rac-dimetilsilil-bis(2-metil, 4-fenilindenilo), 2 = rac-dimetilsilil-bis(2-isopropil, 4-naftilindenilo), 3 = rac-dimetilsilil-bis(2-metil, 4-naftilindenilo) y 4= rac-dimetilsilil-bis(2-metil, 4-(3',5'-di-ter-butil-fenil)indenilo).
 Activadores: MAO= metilalumoxano, B1 = N,N-dimetilaniliniotetrakis(pentafluorofenil)borato y C= N,N-dimetilaniliniotetrakis(heptafluoronaftil)borato.

Tabla 1c. Condiciones de proceso, índices de fluidez y resultados de RMN para los polipropilenos de la invención

Identificación de la muestra	Precursor			Activador	Reactor		Catalizador	Índice de fluidez	Péntadas	Regio
	Ligando metalloceno	Átomo central	Cl ₂ /Me ₂		Temperatura	Presión				
					°C	MPa	kg product /g prec		g/10 min	
S61	4	Zr	Me ₂	B1	119	49.3	46	65	0.990	43
S62	4	Zr	Me ₂	B1	118.7	58.9	974	37	0.991	46
S63	4	Zr	Me ₂	B1	118.7	56.9	576	34	0.992	44
S64	4	Zr	Me ₂	B1	118.7	57.6	207	28	0.994	47
S65	4	Zr	Me ₂	B1	118.9	55.8	458	37	0.991	46
S66	4	Zr	Me ₂	B1	119	56.0	599	38	0.989	45
S67	4	Zr	Me ₂	B1	119.2	57.8	505	53	0.993	47
S68	4	Zr	Me ₂	B1	119.2	56.4	513	38	0.990	46
S69	4	Zr	Me ₂	B1	119.2	56.2	474	34	0.989	45
S70	4	Zr	Me ₂	B1	119.2	56.4	481	39	0.984	48
S71	4	Zr	Me ₂	B1	119.3	57.4	200	35	0.992	45

Identificación de la muestra	Precursor			Activador	Reactor		Catalizador	Índice de fluidez	Péntadas	Regio	
	Ligando metalloceno	Átomo central	Cl ₂ /Me ₂		Temperatura	Presión	Productividad		Fracción molar		Defectos / 10.000 C ₃ ⁻
					°C	MPa	kg product /g prec		g/10 min		
S72	4	Zr	Me2	B1	119.3	55.7	523	37	0.989	46	
S73	4	Zr	Me2	B1	119.3	56.2	346	37	0.986	47	
S74	4	Zr	Me2	B1	119.3	56.2	714	34	0.991	46	
S75	4	Zr	Me2	B1	119.4	51.6	40	54	0.993	50	
S76	4	Zr	Me2	B1	121	52.0	100	50	0.992	51	
S77	4	Zr	Me2	B1	120	57.2	916	37	0.988	48	
S78	4	Zr	Me2	B1	119.8	58.0	539	46	0.993	47	
S79	2	Zr	Cl2	MAO	112	134.8	119	1894	0.982	41	
S80	2	Zr	Cl2	MAO	112	136.5	128	1724	0.987	32	
S81	2	Zr	Cl2	MAO	112	135.6	89	1590	0.970	27	
S82	2	Zr	Cl2	MAO	109	137.7	126	1476	0.989	35	
S83	2	Zr	Cl2	MAO	110	197.6	100	620	0.985	39	
S84	2	Zr	Cl2	MAO	121	197.3	68	2418	0.979	40	
S85	3	Zr	Cl2	MAO	111	187.6	71	2	0.995	89	
S86	3	Zr	Cl2	MAO	112	194.5	130	11	0.993	106	
S87	3	Zr	Cl2	MAO	123	192.0	140	19	0.983	64	

Ligandos: 1 = rac-dimetilsilil-bis(2-metil, 4-fenilindenilo), 2 = rac-dimetilsilil-bis(2-isopropil, 4-naftilindenilo), 3 = rac-dimetilsilil-bis(2-metil, 4-naftilindenilo) y 4= rac-dimetilsilil-bis(2-metil, 4-(3',5'-di-ter-butil-fenil)indenilo).
Activadores: MAO= metilalumoxano, B1 = N,N-dimetilaniliniotetrakis(pentafluorofenil)borato y C= N,N-dimetilaniliniotetrakis(heptafluoronaftil)borato.

Tabla 2a. Caracterización térmica y resultados de GPC para los polipropilenos de la invención

Muestra	Cristalización (DSC)		Fusión (segundo calentamiento) (DSC)			T _{pf} -T _{pc}	SCL	DRI (GPC)				
	T _{c,inicio}	T _{c,pico}	T _{f,pico}	ΔH _f	Cristalinidad	Súper-enfriamiento	M _z	M _w	M _n	M _w /M _n	M _z /M _w	
	°C	°C	°C	J/g	%	°C	°C	kg/mol	kg/mol	kg/mol		
S1	119.1	116.0	151.5	100.7	48.6	35.5	37.8	235.5	119.9	55.4	2.16	1.96
S2	116.2	113.0	149.3	104.0	50.2	36.3	35.8	261.5	134.5	65.5	2.05	1.94
S3	117.6	113.5	150.7	92.2	44.5	37.2	37.0	252.0	149.6	64.0	2.34	1.68
S4	117.7	114.5	150.3	103.7	50.1	35.8	36.7	321.7	206.9	109.7	1.89	1.55
S5	117.6	114.4	150.1	98.7	47.6	35.7	36.5	329.5	202.9	84.8	2.39	1.62
S6	115.4	111.8	149.7	101.8	49.1	37.9	36.1	270.5	172.5	88.3	1.95	1.57
S7	115.6	111.1	149.1	97.7	47.2	38.0	35.6	305.7	185.5	89.0	2.08	1.65
S8	115.1	110.9	148.1	80.4	38.8	37.2	34.7	265.9	153.9	50.3	3.06	1.73
S9	116.8	113.4	149.2	88.0	42.5	35.8	35.7	425.3	267.4	122.1	2.19	1.59

ES 2 453 101 T3

Muestra	Cristalización (DSC)		Fusión (segundo calentamiento) (DSC)			T _{pf} -T _{pc}	SCL	DRI (GPC)				
	Identificación	T _{c, inicio}	T _{c, pico}	T _{f, pico}	ΔH _f	Cristalinidad	Súper-enfriamiento		M _z	M _w	M _n	M _w /M _n
	°C	°C	°C	J/g	%	°C	°C	kg/mol	kg/mol	kg/mol		
S10	116.7	113.3	149.9	88.3	42.6	36.6	36.3	395.2	247.6	119.1	2.08	1.60
S11	117.2	113.9	149.8	98.5	47.6	35.9	36.2	175.5	106.4	53.3	2.00	1.65
S12	118.7	114.1	150.8	97.3	47.0	36.7	37.1	240.4	145.4	71.7	2.03	1.65
S13	115.9	113.0	150.6	111.1	53.6	37.6	37.0	287.9	168.6	57.6	2.93	1.71
S14	115.2	111.0	148.9	87.4	42.2	37.9	35.4	323.5	198.8	80.8	2.46	1.63
S15	121.3	115.5	155.0	100.1	48.3	39.5	40.9	340.7	207.5	102.2	2.03	1.64
S16	116.9	113.3	153.4	93.8	45.3	40.1	39.5	475.0	271.0	137.5	1.97	1.75
S17	117.8	113.7	151.9	87.2	42.1	38.2	38.2	431.5	258.7	118.8	2.18	1.67
S18	119.4	114.7	153.5	96.6	46.6	38.8	39.6	207.5	129.9	68.7	1.89	1.60
S19	120.6	116.7	152.6	100.6	48.6	35.9	38.8	176.9	110.0	55.7	1.97	1.61
S20	116.7	113.2	152.4	93.8	45.3	39.2	38.6	262.9	161.8	83.4	1.94	1.62
S21	118.4	114.5	151.3	94.7	45.7	36.8	37.6	285.9	179.0	94.9	1.89	1.60
S22	115.7	113.0	151.1	96.8	46.7	38.1	37.4	322.1	195.9	92.2	2.12	1.64
S23	116.4	113.3	152.9	99.1	47.8	39.7	39.0	240.0	145.8	74.3	1.96	1.6b
S24	117.0	112.8	150.8	99.3	47.9	38.0	37.1	307.5	165.8	69.4	2.39	1.85
S25	116.2	112.6	150.7	103.1	49.8	38.1	37.0	352.7	229.3	118.3	1.94	1.54
S26	116.1	112.4	149.7	91.9	44.4	37.3	36.1	219.8	137.4	72.0	1.91	1.60
S27	118.4	115.3	152.6	87.7	42.3	37.3	38.8	334.4	200.4	100.2	2.00	1.67
S28	117.6	114.0	152.1	97.2	46.9	38.1	38.3	297.0	181.2	91.4	1.98	1.64
S29	119.9	116.6	153.8	100.9	48.7	37.2	39.9	339.2	204.1	100.2	2.04	1.66
S30	118.6	115.9	153.1	99.8	48.2	37.2	39.2	314.1	189.2	94.1	2.01	1.66
S31	116.7	113.4	151.5	93.0	44.9	38.1	37.8	389.4	230.1	105.7	2.18	1.69
S32	119.6	116.7	154.3	101.7	49.1	37.6	40.3	378.9	230.9	115.8	1.99	1.64
S33	119.3	116.2	153.3	104.0	50.2	37.1	39.4	581.0	360.7	171.6	2.10	1.61
S34	117.9	114.5	153.4	98.5	47.6	38.9	39.5	255.7	151.9	76.7	1.98	1.68
S35	117.4	114.3	153.4	97.1	46.9	39.1	39.5	239.8	143.8	73.5	1.96	1.67
S36	118.1	114.8	152.9	100.0	48.3	38.1	39.0	252.0	152.2	77.5	1.96	1.66
S37	117.1	114.0	151.6	101.8	49.1	37.6	37.9	265.5	155.8	76.8	2.03	1.70
S38	118.4	116.0	152.1	101.6	49.0	36.1	38.3	277.3	167.6	84.3	1.99	1.65
S39	117.9	114.7	152.3	96.5	46.6	37.6	38.5	265.5	161.6	82.6	1.96	1.64
S40	117.8	114.1	154.0	93.7	45.2	39.9	40.0	301.4	180.2	88.8	2.03	1.67
S41	118.3	114.7	153.1	98.2	47.4	38.4	39.2	257.1	153.2	76.7	2.00	1.68
S42	120.3	116.8	153.0	99.7	48.1	36.2	39.1	260.4	153.0	76.0	2.01	1.70
S43	117.6	114.1	152.2	95.5	46.1	38.1	38.4	235.7	140.3	70.1	2.00	1.68
S44	117.5	114.3	152.0	96.5	46.6	37.7	38.2	243.2	143.3	70.6	2.03	1.70

Muestra	Cristalización (DSC)		Fusión (segundo calentamiento) (DSC)			T _{pf} -T _{pc}	SCL	DRI (GPC)				
	T _{c, inicio}	T _{c, pico}	T _{f, pico}	ΔH _f	Cristalinidad			Súper-enfriamiento	M _z	M _w	M _n	M _w /M _n
Identificación	°C	°C	°C	J/g	%	°C	°C	kg/mol	kg/mol	kg/mol		
S45	120.0	116.0	154.0	99.9	48.2	38.0	40.0	235.8	141.1	68.7	2.06	1.67
S46	119.8	115.4	152.6	99.0	47.8	37.2	38.8	432.7	272.5	130.7	2.08	1.59

Límite de súper-enfriamiento (SCL) dado por $SCL = 0.907x - 99.64$, donde x es T_{pf}
 En los ejemplos S1 a S46, los valores del índice de ramificación (g') estaban comprendidos entre 0.874 y 1.074.

Tabla 2b. Caracterización térmica y resultados de GPC para los polipropilenos de la invención

Identificación de la muestra	Cristalización (DSC)		Fusión (segundo calentamiento) (DSC)			T _{pf} -T _{pc}	SCL	DRI (GPC)				
	T _{c, inicio}	T _{c, pico}	T _{m, pico}	ΔH _f	Cristalinidad			Súper-enfriamiento	M _z	M _w	M _n	M _w /M _n
	°C	°C	°C	J/g	%	°C	°C	kg/mol	kg/mol	kg/mol		
S47	117.4	114.2	155.5	90.5	43.7	41.4	41.4	676.3	438.5	215.8	2.02	1.55
S48	118.5	114.7	156.6	97.5	47.1	41.9	42.4	298.2	189.9	98.1	1.94	1.57
S49	117.2	114.3	155.1	98.4	47.5	40.8	41.0	239.1	151.7	79.8	1.90	1.58
S50	120.2	115.0	155.8	96.2	46.4	40.8	41.7	361.8	226.1	118.6	1.91	1.60
S51	119.9	115.0	155.8	95.5	46.1	40.8	41.7	323.1	205.9	111.0	1.86	1.57
S52	118.1	114.5	155.2	97.3	47.0	40.7	41.1	326.6	199.0	98.9	2.01	1.64
S53	118.4	114.5	154.5	98.9	47.7	40.0	40.5	303.0	188.1	96.3	1.95	1.61
S54	118.0	114.4	155.8	97.3	47.0	41.4	41.7	334.3	200.2	92.0	2.18	1.67
S55	117.9	113.6	155.2	97.3	47.0	41.6	41.1	268.6	168.4	91.0	1.85	1.59
S56	118.3	114.3	155.3	99.6	48.1	41.0	41.2	278.6	174.4	89.0	1.96	1.60
S57	118.1	114.5	155.0	99.4	48.0	40.5	40.9	315.3	193.5	95.8	2.02	1.63
S58	118.4	114.9	155.3	98.8	47.7	40.4	41.2	496.2	188.6	39.7	4.76	2.63
S59	117.4	113.9	155.1	97.9	47.3	41.2	41.0	278.4	176.4	96.2	1.83	1.58
S60	117.0	113.5	155.2	97.4	47.0	41.7	41.1	304.5	187.2	94.3	1.98	1.63
S61	119.9	115.2	155.8	96.1	46.4	40.6	41.7	300.9	187.1	92.1	2.03	1.61
S62	119.6	115.2	155.5	95.4	46.1	40.3	41.4	286.6	178.7	94.7	1.89	1.60
S63	119.5	115.1	155.5	97.6	47.1	40.4	41.4	272.4	173.2	96.3	1.80	1.57
S64	118.6	114.6	155.1	99.2	47.9	40.5	41.0	265.8	168.6	93.6	1.80	1.58
S65	119.0	115.3	155.4	97.3	47.0	40.1	41.3	293.9	178.7	90.0	1.99	1.65
S66	118.1	114.8	155.4	100.9	48.7	40.6	41.3	280.4	171.5	85.5	2.01	1.64
S67	116.3	113.6	153.5	96.6	46.6	39.9	39.6	268.1	169.5	83.3	2.03	1.58
S68	119.1	115.3	155.5	98.9	47.7	40.2	41.4	284.5	178.7	94.4	1.89	1.59
S69	118.7	115.3	155.4	99.9	48.2	40.1	41.3	293.1	182.0	92.8	1.96	1.61
S70	119.2	115.0	155.7	100.1	48.3	40.7	41.6	284.3	179.7	95.2	1.89	1.58

Identificación de la muestra	Cristalización (DSC)		Fusión (segundo calentamiento) (DSC)			T _{pf} -T _{pc}	SCL	DRI (GPC)				
	T _{c, inicio}	T _{c, pico}	T _{m, pico}	ΔH _f	Cristalinidad	Súper-enfriamiento		M _z	M _w	M _n	M _w /M _n	M _z /M _w
	°C	°C	°C	J/g	%	°C	°C	kg/mol	kg/mol	kg/mol		
S71	116.5	113.7	154.2	97.4	47.0	40.5	40.2	262.0	163.2	86.3	1.89	1.61
S72	119.4	115.7	154.8	97.2	46.9	39.1	40.8	284.4	176.6	92.8	1.90	1.61
S73	118.5	114.9	154.7	101.3	48.9	39.8	40.7	272.0	173.3	95.1	1.82	1.57
S74	118.1	114.3	155.3	100.2	48.4	41.0	41.2	287.2	176.1	87.8	2.00	1.63
S75	119.3	114.8	154.8	101.1	48.8	40.0	40.8	255.1	157.6	79.3	1.99	1.62
S76	117.9	114.3	154.6	97.9	47.3	40.3	40.6	230.0	144.3	78.7	1.83	1.59
S77	119.5	115.5	156.0	97.7	47.2	40.5	41.9	296.5	182.3	92.5	1.97	1.63
S78	116.7	113.9	154.1	98.8	47.7	40.2	40.1	248.1	154.7	83.0	1.86	1.60
S79	119.4	116.6	151.6	103.3	49.9	35.0	37.9	91.8	57.3	28.6	2.00	1.60
S80	118.5	115.2	151.1	100.4	48.5	36.0	37.4	92.6	58.5	28.9	2.02	1.58
S81	119.6	115.9	151.3	104.9	50.6	35.4	37.6	97.9	59.3	28.1	2.11	1.65
S82	119.3	116.1	152.2	108.0	52.1	36.1	38.4	100.7	62.3	28.8	2.17	1.62
S83	119.0	115.7	152.9	106.5	51.4	37.2	39.0	115.4	70.2	32.8	2.14	1.65
S84	117.6	115.1	151.6	105.4	50.9	36.5	37.9	92.6	56.5	30.6	1.91	1.58
S85	117.8	114.3	152.0	94.7	45.7	37.7	38.2	576.6	359.7	166.3	2.16	1.60
S86	116.6	111.1	149.3	99.0	47.8	38.2	35.8	392.2	246.0	116.4	2.11	1.59
S87	115.5	111.9	148.8	85.4	41.2	36.9	35.3	306.7	192.8	93.8	2.06	1.59

Límite de súper-enfriamiento (SCL) dado por $SCL = 0.907x - 99.64$, donde x es T_{pf}
 En los ejemplos previos S47 to S87, los valores del índice de ramificación (g') estaban comprendidos entre 0.874 y 1.074.

Polimerización en disolución (ejemplos para comparación):

5 Todas las polimerizaciones en disolución se realizaron en un reactor en continuo de depósito agitado (CSTR), de una sola etapa, lleno de líquido. El reactor era una autoclave de 0,5 litros de acero inoxidable y estaba equipado con un agitador, un elemento de calentamiento con vapor y enfriamiento con agua con un controlador de temperatura y un controlador de temperatura. Los disolventes y el propileno se purificaron primero haciéndolos pasar a través de un sistema de purificación de tres columnas. El sistema de purificación consistía en una columna Oxiclear (modelo # RGP-R1-500 de Labclear) seguida de dos columnas de tamices moleculares de 5A y 3A. Las columnas de purificación se regeneraron periódicamente cuando había evidencia de actividad de polimerización más baja. Los disolventes y los monómeros purificados se enfriaron luego a -15 °C haciéndolos pasar a través de un enfriador antes de ser alimentados al reactor a través de un colector. Los disolventes y monómeros se mezclaron en el colector y se alimentaron al reactor a través de una única tubería. Todos los caudales de los líquidos se midieron utilizando caudalímetros máxicos Brookfield o caudalímetros de tipo Coriolis Micro-Motion.

15 Los precursores del catalizador de metalloceno mostrados en la tabla 3 se pre-activaron en una proporción molar precursor/activador de 1:1 en tolueno. Todas las disoluciones de catalizador se mantuvieron en atmósfera inerte con un contenido de agua menor de 1,5 ppm y se alimentaron al reactor mediante una bomba dosificadora a través de una línea separada. El contacto entre el catalizador y el monómero tuvo lugar en el reactor.

20 Como limpiador y eliminador de impurezas, se diluyeron 250 ml de tr-n-octilaluminio (TNOAI) (al 25 % en hexano, Sigma Aldrich) en 22,83 kg de hexano. La disolución de TNOAI se almacenó en un cilindro de 37,9 litros bajo una capa de nitrógeno. La disolución se usó para todos los procesos de polimerización hasta que se había consumido un

90 % de la misma; luego, se preparó un nuevo lote. Los caudales de bombeo de la disolución de TNOAI variaron de experimento a experimento y variaban típicamente de 0 (sin eliminador de impurezas) hasta 4 ml/min.

5 El reactor se lavó en primer lugar con purga de nitrógeno y disolvente de lavado. Después de la limpieza, el reactor se calentó/enfrió hasta la temperatura deseada utilizando una mezcla de agua/vapor que fluía a través de la camisa del reactor y controlada a una presión predeterminada con un flujo de disolvente controlado. A continuación, se alimentaron al reactor los monómeros, las disoluciones de catalizador y la disolución de eliminador de impurezas. Se utilizó un sistema de control de temperatura automático para controlar y mantener el reactor a una temperatura preestablecida. Se determinó el inicio de la actividad de polimerización mediante observaciones de un producto viscoso y de temperaturas más bajas de la mezcla de agua y vapor. Una vez establecida la actividad y cuando el sistema alcanzó el estado estacionario, el reactor se estabilizó haciendo funcionar el sistema de manera continua en las condiciones establecidas durante un período de tiempo de al menos cinco veces el tiempo medio de residencia antes de recoger muestras. La mezcla resultante, que contenía mayoritariamente disolvente, polímero y monómero sin reaccionar, se recogió en un recipiente de recogida después de que el sistema alcanzara un funcionamiento de estado estacionario. Las muestras recogidas se secaron primero al aire en una campana extractora para evaporar la mayor parte del disolvente y luego se secaron en un horno de vacío a una temperatura de 90 °C durante 12 horas. Las muestras secadas al vacío se pesaron para calcular los rendimientos. Todas las reacciones se llevaron a cabo a una presión manométrica de 2,41 MPa.

Tabla 3. Sistemas catalizadores usados para producir polipropilenos para comparación mediante polimerización en disolución

SO1, SO2, SO3, SO4 y SO5, son catalizador 1 y activador B. SO6 y SO7 son catalizador 1 y activador B2. SO8, SO9, SO10, SO11 y SO12 son catalizador 1 y activador C. SO13, SO14 y SO15 son catalizador 3 y activador B1. SO16, SO17 y SO18 son catalizador 3 y activador C. SO19, SO20, SO21 y SO22 son catalizador 4 y activador C.
Notas: Catalizadores: 1 = dimetilo de (rac-dimetilsilil)bis(2-metil-4-fenilindenil)zirconio, 3= dimetilo de (rac-dimetilsilil)bis(2-metil-4-naftilindenil)zirconio y 4 = dimetilo de (rac-dimetilsilil)bis(2-metil-4-(3,5'-di-ter-butilfenil)indenil)zirconio. Activadores: B1 = dimetilaniliniotetrakis(pentafluorofenil)borato, B2 = trilitotetrakis(pentafluorofenil)borato y C = dimetilaniliniotetrakis(heptafluoronaftil)borato.

20

La tabla 4 que va a continuación describe los ejemplos de homopolímeros de propileno polimerizados en disolución, que se compararon con los homopolímeros de propileno nuevos descritos.

Tabla 4. Condiciones de polimerización en disolución y propiedades del producto

Ejemplo	Reactor	Tasa de alimentación del catalizador	GPC (DRI)		Datos de DSC (segundo calentamiento)		
			M _w	T _{pf}	T _{pc}	T _{mp} - T _{cp}	SCL
	Temperatura						
	(°C)	(mol/min)	(kg/mol)	(°C)	(°C)	(°C)	(°C)
SO1	110	2.83E-07	29.4	139.5	105.4	34.1	26.9
SO2	105	2.13E-07	36.6	141.0	106.9	34.1	28.2
SO3	100	2.13E-07	47.5	144.1	104.9	39.2	31.0
SO4	95	2.13E-07	57.0	146.1	109.2	36.9	32.9
SO5	90	2.13E-07	71.9	148.3	110.2	38.1	34.9
SO6	90	2.83E-07	59.6	144.8	108.0	36.8	31.6
SO7	80	2.83E-07	91.7	149.9	109.7	40.2	36.3
SO8	120	2.83E-07	35.2	136.2	100.8	35.4	23.9
SO9	110	2.83E-07	60.0	141.5	108.1	33.4	28.7
SO10	100	2.83E-07	96.3	146.4	110.4	36.0	33.1
SO11	90	2.3E-07	158.0	151.0	112.0	39.0	37.3

Ejemplo	Reactor	Tasa de alimentación del catalizador	GPC (DRI)		Datos de DSC (segundo calentamiento)		
			M_w	T_{pf}	T_{pc}	$T_{mp} - T_{cp}$	SCL
			(kg/mol)	(°C)	(°C)	(°C)	(°C)
SO12	80	2.83E-07	~300	151.6	112.2	39.4	37.8
SO13	110	7.12E-07	32.1	142.7	108.5	34.2	29.8
SO14	100	1.68E-07	56.8	151.6	111.1	40.5	37.9
SO15	90	5.98E-08	60.9	155.8	109.6	46.2	41.7
SO16	120	2.67E-07	30.5	144.2	110.4	33.8	31.1
SO17	110	2.24E-08	113.6	153.4	112.6	40.8	39.5
SO18	100	2.24E-08	156.9	151.3	112.0	39.3	37.6
SO19	120	1.29E-07	32.1	146.1	110.5	35.5	32.9
SO20	110	1.29E-07	50.4	149.5	112.4	37.1	35.9
SO21	100	1.29E-07	81.1	153.2	114.0	39.2	39.3
SO22	90	1.29E-07	~108	155.7	113.8	41.9	41.6

Ejemplos SO1 a SO12: C3, alimentación de monómero 14g/min, disolvente hexano 90 ml/min
 Ejemplos SO13 a SO22: C3 alimentación de monómero 14g/min, disolvente hexano 80 ml/min
 Límite de súper-enfriamiento (SCL) dado por $SCL = 0.907 x - 99.64$, donde x es T_{pf}

Polipropilenos polimerizados en suspensión (ejemplos para comparación):

5 Las tablas 5, 6 y 7 describen homopolímeros de propileno polimerizados en suspensión en masa de la técnica anterior y sus condiciones de preparación. La tecnología para fabricar homopolímeros de propileno mediante polimerización en suspensión en masa está bien documentada en la bibliografía tanto para catalizadores convencionales Ziegler-Natta como para catalizadores de metallocenos soportados.

10 ACHIEVE™ 1605, 3854 y 6025G1 son homopolímeros comerciales que se pueden obtener de ExxonMobil Chemical Co., Houston, TX, Estados Unidos, fabricados en reactores comerciales. Los ejemplos de polimerizados en suspensión SL1 a SL4 son similares a estos productos ACHIEVE. Se fabricaron en reactores comerciales similares, pero las condiciones de proceso se ajustaron para alcanzar diferentes valores de índices de fluidez y pesos moleculares (M_w obtenidos por GPC), como se muestra en la tabla 6.

Tabla 5. Catalizadores usados para la producción de polipropilenos polimerizados en suspensión

Ejemplo	Ligando	Activador
SL1	1	B1
SL2	1	B1
SL3	1	B1
SL4	1	B1
SL5	4	B1
SL6	4	B1

Catalizadores: 1 = dimetilo de (rac-dimetilsilil)bis(2-metil-4-fenilindenil)zirconio, 4 = dimetilo de (rac-dimetilsilil)bis(2-metil-4-(3,5'-di-ter-butifenil)indenil)zirconio. Activador: B1 = dimetilaniilinetetrakis(pentafluorofenil)borato.

Todos los catalizadores estaban soportados en sílice. El trietilaluminio (TEAl) se usó como eliminador de impurezas.

Tabla 6. Propiedades de los productos obtenidos en suspensión (gránulos del reactor sin modificar)

Ejemplo	Nominal	GPC (DRI)	Datos de DSC (segundo calentamiento)			
			Índice de fluidez g/10 min	M _w (kg/mol)	T _{mp} (°C)	T _{cp} (°C)
ACHIEVE 1605	30	162.1	148.4	108.1	40.3	35.0
ACHIEVE 3854	23	N/A	148.3	104.9	43.4	34.9
ACHIEVE 3854	23	N/A	148.0	106.1	41.9	34.6
ACHIEVE 6025G1	400	105.2	151.2	111.7	39.5	37.5
SL1	150	117.3	151.4	110.6	40.8	37.7
SL2	40	162.6	151.8	110.5	41.3	38.0
SL3	214	107.5	151.6	111.9	39.7	37.9
SL4	240	106.3	151.8	110.2	41.6	38.0
SL5	5	239.5	157.6	115.0	42.6	43.3
SL6	100	129.1	157.1	113.6	43.5	42.8

Límite de súper-enfriamiento (SCL) derivado mediante la fórmula $SCL = 0.907 \times x - 99.64$, donde x es T_{mp}.

5 Los ejemplos SL5 y SL6 se polimerizaron en una línea piloto de fase líquida, en masa, que tenía dos reactores en continuo de depósito agitado, en serie. Los reactores se equiparon con camisas para eliminar el calor de polimerización. El catalizador, descrito en la tabla 5 previa, se alimentó en forma de disolución al 20 % en aceite mineral y se descargó en el reactor de cabeza utilizando propileno. Los ajustes clave del procedimiento empleados para la polimerización de los ejemplos SL5 y SL6 se describen en la tabla 7.

Tabla 7. Parámetros de proceso para la polimerización de los ejemplos SL5 y SL6

	Ejemplo SL5	Ejemplo SL6
Caudal de alimentación de catalizador (g/h)	4.9	3.4
Caudal de alimentación de eliminador de impurezas (TEAL) (ml/min) (2 % en peso en hexano)	4.6	4.5
Temperatura del reactor de cabeza (°C)	74	74
Presión del reactor de cabeza (psig)	471.6	474.6
Alimentación de C3 del reactor de cabeza (kg/h)	79.5	79.6
Concentración de gas H ₂ en el reactor de cabeza (mppm)	1156	2986
Temperatura del reactor de cola (°C)	68	68
Presión del reactor de cola (psig)	421.7	421.2
Alimentación de C3 del reactor de cola (kg/h)	29.5	29.5
Concentración de gas H ₂ en el reactor de cola (mppm)	1314	3613
Tasa de producción del reactor de cabeza (kg/h)	28.5	22.7
Tasa de producción del reactor de cola (kg/h)	10.7	11.8
Tasa de producción total (kg/h)	39.1	34.5
Tiempo de residencia en el reactor de cabeza (h)	2.56	2.85
Tiempo de residencia en el reactor de cola (h)	1.87	1.86
Tiempo de residencia total (h)	4.4	4.7

El polímero se descargó de los reactores en forma de producto granular. Los datos clave de caracterización de los gránulos del reactor de los ejemplos SL5 y SL6 se muestran en la tabla 6.

Concentraciones de defectos regio mediante RMN de ^{13}C

5 Se empleó espectroscopía RMN de carbono para medir las concentraciones de defectos estéreo y regio en el polipropileno. Los espectros de RMN de carbono se obtuvieron con una sonda de banda ancha de 10 mm en un espectrómetro Varian UnityPlus 500. Las muestras se prepararon en 1,1,2,2-tetracloroetano-d2 (TCE). La preparación de las muestras (disolución del polímero) se realizó a 140 °C. Con el fin de optimizar la resolución de los desplazamientos químicos, las muestras se prepararon sin el agente de relajación acetilacetato de cromo. Se aumentó la relación señal-ruido registrando los espectros con realce de efecto Overhauser nuclear durante 6 segundos antes del pulso de adquisición. Tras el período de adquisición de 3,2 segundos, seguía un retraso adicional de 5 segundos, para dar un intervalo de tiempo de repetición de pulsos total de 14 segundos. Se registraron los decaimientos de inducción libre de 3400-4400 estados transitorios co-añadidos a una temperatura de 120 °C. Después de la transformación de Fourier (ensanchamiento de línea exponencial de 0,3 Hz y 256 K puntos), se referencia el espectro estableciendo la resonancia metilo meso mmmm dominante en 21,83 ppm.

15 Las asignaciones de desplazamientos químicos para los defectos estéreo (dados como péntadas estéreo) se pueden encontrar en la bibliografía [L. Resconi, L. Cavallo, A. Fait y F. Piemontesi, Chem. Rev. 2000, 100, páginas 1253-1345]. Las péntadas estéreo (por ejemplo, mmmm, mmmr, mrrm) se pueden sumar adecuadamente para dar una distribución de tríadas estéreo (mm, mr y rr) y el porcentaje de díadas estéreo (m y r). Se cuantificaron tres tipos de defectos regio: 2,1-eritro; 2,1-treo y 3,1-isomerización. Las estructuras y las asignaciones de picos para ellos se dan también en la referencia previamente citada de L. Resconi et al. Las concentraciones de todos los defectos se citan en términos de defectos por cada 10.000 unidades de monómero.

25 Cada uno de los defectos regio produce múltiples picos en el espectro RMN de carbono y todos ellos se integran y promedian (en la medida y extensión en que están resueltos respecto de otros picos del espectro), para mejorar la precisión de la medida. Las compensaciones de los desplazamientos químicos de las resonancias resolubles utilizadas en el análisis se tabulan a continuación. Las posiciones precisas de los picos pueden variar en función de la elección del disolvente RMN.

Defecto regio	Intervalo de desplazamiento químico (ppm)
2,1-eritro	42.3, 38.6, 36.0, 35.9, 31.5, 30.6, 17.6, 17.2
2,1-treo	43.4, 38.9, 35.6, 34.7, 32.5, 31.2, 15.4, 15.0
Inserción 3,1	37.6, 30.9, 27.7

La integral promedio para cada defecto se divide por la integral para una de las señales principales de propileno (CH_3 , CH , CH_2) y se multiplica por 10.000 para determinar la concentración del defecto por cada 10.000 monómeros.

30 Calorimetría diferencial de barrido para medir las temperaturas de cristalización y de fusión (T_{pf} y T_{pc}) y el calor de fusión (ΔH_f):

35 Se midieron la temperatura de pico de cristalización (T_{pc}), la temperatura de pico de fusión (T_{pf}) y el calor de fusión (H_f o ΔH_f) utilizando calorimetría diferencial de barrido (DSC) en muestras del reactor (sin agente de nucleación añadido). Este análisis se llevó a cabo usando bien un equipo TA Instruments MDSC 2920 o bien otro Q2000 Tzero DSC. El DSC se calibró en cuanto a temperatura utilizando cuatro estándares (estaño, indio, ciclohexano y agua). Para calibrar la señal de flujo de calor se utilizó el calor de fusión del indio (28,46 J/g). La reproducibilidad de la temperatura del pico de fusión del polipropileno está dentro de $\pm 0,3$ °C y la del calor de fusión, dentro del 2 %. De forma típica, se sellaron muestras de 3 a 5 mg del polímero obtenido del reactor en cápsulas estándar de aluminio con tapas planas y se introdujeron en el aparato a temperatura ambiente. La muestra se enfrió hasta -70 °C y se calentó luego hasta 210 °C con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min, para obtener los datos de fusión (primer calentamiento). Este primer calentamiento proporciona el comportamiento térmico de las muestras obtenidas en el reactor. Puesto que la historia térmica influye en el comportamiento de fusión y cristalización, la muestra se mantuvo durante 5 minutos a 210 °C para "destruir" su historia térmica. Ello fue seguido luego de un enfriamiento de la muestra hasta -70 °C a una velocidad de enfriamiento de 10 °C/min para analizar su comportamiento de 45 cristalización a esta velocidad de enfriamiento. Se analizó el pico exotérmico de cristalización utilizando el software proporcionado por el proveedor; se reporta la temperatura del pico de cristalización (T_{pc}). La muestra se mantuvo a esta temperatura baja de -70 °C durante aproximadamente 10 minutos para equilibrarla y luego se calentó de nuevo hasta 210 °C a 10 °C/min para analizar el comportamiento de fusión (segundo calentamiento). Esto proporcionó el comportamiento de fusión de las muestras cristalizadas bajo condiciones de enfriamiento controladas (10 °C/min). La temperatura de fusión reportada se obtiene mediante el análisis del pico de fusión utilizando el software 50 proporcionado por el proveedor y corresponde al pico de la transición de fusión (T_{pf}). Todas las muestras analizadas en este trabajo presentaron picos de fusión únicos, relativamente estrechos y la anchura del pico de fusión no

mostró cambios significativos para diferentes catalizadores. El área bajo la curva de fusión se utilizó para determinar el calor de fusión ΔH_f en J/g utilizando el software proporcionado por el proveedor. Este calor de fusión se usó para calcular el grado de cristalinidad. El porcentaje de cristalinidad se calcula usando la fórmula: porcentaje de cristalinidad = [área bajo la curva (J/g) / 207,14 (J/g)] x 100. El valor de 207,14 J/g u 8700 J/mol es el calor de fusión de equilibrio para el polipropileno 100 % cristalino y se obtiene de la referencia: B. Wunderlich en "Thermal Analysis" ("Análisis térmico"), Academic Press, página 418, 1990.

Medidas del índice de fluidez:

Los índices de fluidez (MFR por sus siglas en inglés) de los polímeros se determinaron utilizando un aparato Dynisco Kayeness Polymer Test System Serie 4003, siguiendo el método descrito en el manual de funcionamiento Series 4000 Melt Indexer, método B. El método sigue el estándar ASTM D-1238, condición L, 2,16 kg y 230 °C. Todas las muestras se estabilizaron utilizando Irganox 1010.

Pesos moleculares (M_w , M_n y M_z) mediante cromatografía de permeación en gel (GPC):

Las distribuciones de pesos moleculares se caracterizaron utilizando cromatografía de permeación en gel (GPC, por sus siglas en inglés), también denominada cromatografía de exclusión de tamaño (SEC, por sus siglas en inglés). Los pesos moleculares (peso molecular promedio en peso, M_w ; peso molecular promedio en número, M_n ; peso molecular promedio en viscosidad, M_v y peso molecular promedio Z, M_z) se determinaron utilizando un cromatógrafo de permeación en gel de alta temperatura equipado con un detector de índice de refracción diferencial (DRI, por sus siglas en inglés) para medir las concentraciones de polímero (bien un equipo Waters Corporation con detectores viscosímetros en línea Wyatt DAWN "EOS" y Waters-GPCV, o bien un equipo de Polymer Laboratories con detectores viscosimétricos en línea Wyatt mini-DAWN y Viscotek Corporation). Los detalles experimentales del procedimiento de medida se describen en la bibliografía por T.Sun, P. Brant, R. R. Chance, y W. W. Graessley, Macromolecules, Volumen 34, Número 19, 6812-6820, (2001).

El análisis se llevó a cabo utilizando un equipo Waters GPCV 2000 (cromatógrafo de permeación en gel) con detección triple. Los tres detectores estaban en serie: primero el detector de dispersión de luz láser de ángulos pequeños Wyatt DAWN "EOS" MALLS 18, luego el DRI (detector de índice de refracción individual) y luego el detector viscosimétrico diferencial. Las señales de salida de los detectores son recogidas por el software de Wyatt ASTRA y analizadas utilizando un programa de análisis de GPC. Las condiciones detalladas de GPC se listan en la tabla 8 que va después.

Las muestras y los estándares se prepararon en disolvente TCB (1,2,4-triclorobenceno) inhibido. Para calibrar el GPC se usaron cuatro estándares NBS de polietileno. Las identificaciones de los estándares se listan en la tabla que va más adelante. Las muestras se pesaron de forma precisa y se diluyeron hasta una concentración de ~1,5 mg/ml y se analizaron con el aparato. Los estándares y las muestras se colocaron en un agitador/calentador PL Labs 260 a 160 °C durante 2 horas. Se filtraron a través de un filtro cónico de acero de 0,45 micrómetros y luego se analizaron.

La concentración, c , en cada punto en el cromatograma se calcula a partir de la señal DRI de la que se sustrae la línea base, IDRI, utilizando la siguiente ecuación:

$$c = \text{KDRI IDRI} / (\text{dn/dc})$$

donde KDRI es una constante que se determina calibrando el DRI y (dn/dc) es el mismo término que se describe más adelante en el análisis de la dispersión de luz (LS, por sus siglas en inglés). Las unidades de los parámetros que se usan a lo largo de toda esta descripción del método SEC son: la concentración se expresa en g/cm^3 ; el peso molecular se expresa en g/mol y la viscosidad intrínseca se expresa en dl/g .

Para el detector de dispersión de luz usado a alta temperatura, el peso molecular del polímero, M , en cada punto del cromatograma se determina analizando la señal de salida LS utilizando el modelo de Zimm para dispersión de la luz estática (M.B. Huglin, Light Scattering from Polymer Solutions, ("Dispersión de luz en disoluciones de polímeros") Academic Press, 1971):

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

En esa fórmula, $\Delta R(\theta)$ es el exceso medido de intensidad de dispersión Rayleigh para el ángulo de dispersión θ , c es la concentración de polímero determinada por el análisis DRI, A_2 es el segundo coeficiente del virial, $P(\theta)$ es el factor de forma para una configuración de ovillo estadístico monodisperso (configuración "random coil") (descrito en la referencia anterior) y K_o es la constante óptica del sistema:

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

donde N_A es el número de Avogadro, y (dn/dc) es el incremento del índice de refracción para el sistema. El índice de refracción, n es igual a 1,500 para el TCB a 135 °C y $\lambda = 690$ nm. Además, $A_2 = 0,0006$ para polímeros de propileno y 0,0015 para polímeros de buteno y $(dn/dc) = 0,104$ para polímeros de propileno y 0,098 para polímeros de buteno.

5 Se usó un viscosímetro de alta temperatura de Viscotek Corporation que tenía cuatro capilares dispuestos en una configuración de puente de Wheatstone con dos transductores de presión. Un transductor medía la caída de presión total a través del detector y el otro, colocado entre los dos lados del puente, medía la presión diferencial. A partir de sus salidas, se calculó la viscosidad específica, η_{sp} , para la disolución que fluía a través del viscosímetro. La viscosidad intrínseca, $[\eta]_i$, en cada punto del cromatograma, se calcula a partir de la ecuación siguiente:

10
$$[\eta]_i = \eta_{si} / C_i$$

donde la concentración C_i se determina a partir de la salida del DRI.

El índice de ramificación (g') se calcula usando la señal de salida del método SEC-DRI-LS-VIS como sigue. El índice de ramificación g' se define así: $[\eta]$ medida de la muestra / $[\eta]$ teórica calculada para un polímero lineal, donde la $[\eta]$ teórica calculada de un polímero lineal es igual a kM^α , siendo $k = 0,0002288$ y $\alpha = 0,705$ para polímeros de propileno.

M_v es el peso molecular promedio en viscosidad, tomando como base los pesos moleculares determinados por el análisis de dispersión de luz. El peso molecular promedio en viscosidad, M_v , de la muestra se calcula mediante:

$$M_v = [\sum h_i M_i^\alpha / \sum h_i] / \alpha$$

20 M_i = peso molecular de cada intervalo temporal, h_i , del cromatograma y la suma se lleva a cabo sobre todos los tramos temporales del cromatograma, es decir, entre los límites de integración.

Tabla 8: Condiciones de las medidas de cromatografía de permeación en gel (GPC)

INSTRUMENTO		WATERS 2000V+Wyatt Dawn EOS
COLUMNA	Tipo:	3 x MIXED BED TYPE "B" 10 MICRON PD (columnas de alta porosidad)
	Longitud:	300 mm
	ID:	7,8 mm
	Proveedor	POLYMER LABS
PROGRAMA DE DISOLVENTE	A	0,54 ml/min TCB inhibido
		El ajuste de la consola de GPC fue de 0,5 ml/min con lo que con el factor de expansión del 8 % (según Waters) se tiene un flujo real de 0,54 ml/min
DETECTOR	A:	Detector de dispersion de luz a bajo ángulo Wyatt MALLS 17
	B:	Detector de índice de refracción diferencial (DRI) en serie
	C:	Viscosímetro
		IDvol.=+232,2 ul LS a DRI
		IDvol.= -91,8 ul Dp a DRI
TEMPERATURA	Inyector:	135 °C
	Detector:	135 °C
	Columna:	135 °C
CONDICIONES DE DISOLUCIÓN		Agitado durante 2 horas en un calentador PL SP260
		Agitador a 160 °C
FILTRACIÓN DE LA MUESTRA		A través de un filtro de acero inoxidable de 0.45 μ a 135 °C
VOLUMEN DE INYECCIÓN		329,5 μ L
CONCENTRACIÓN DE LA		0,15 % peso/volumen (15 mg/ml) Peso objetivo

ES 2 453 101 T3

MUESTRA		
DILUYENTE DISOLVENTE		TCB inhibido
ESTÁNDARES DE PE DE CALIBRACIÓN ESTRECHOS		NIST 1482a; NIST1483a; NIST1484a
ESTÁNDAR DE PE ANCHO		NIST 1475a

REIVINDICACIONES

1. Un homopolímero de propileno isotáctico que tiene:
 - más de 15 y menos de 90 defectos regio (suma de inserciones 2,1-eritro y 2,1-treo e isomerizaciones 3,1, según se determina mediante RMN de ^{13}C) por cada 10.000 unidades de propileno;
- 5 un M_w (peso molecular promedio en peso) de 50.000 g/mol o más;
 - una temperatura de pico de fusión, T_{pf} , (según se mide por DSC, como se describe en el párrafo 107), mayor de 149 °C;
 - una fracción de péntadas isotácticas mmmm de 0,85 o más;
 - un calor de fusión de 80 J/g o más y
- 10 una diferencia $T_{pf} - T_{pc} < (0,907 \times T_{mp}) - 99,64$, medida en °C en el homopolímero que tiene 0 % en peso de agente de nucleación, donde T_{pc} es la temperatura de pico de cristalización (medida por DSC, como se describe en el párrafo 107).
2. El homopolímero de la reivindicación 1 que tiene una proporción M_w/M_n mayor de 1 y menor de 5, según se determina mediante GPC.
- 15 3. El homopolímero de las reivindicaciones 1 o 2 que tiene un contenido combinado de metales de transición del grupo 4 y de aluminio de 100 ppm o menos.
4. El homopolímero de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 que tiene un índice de ramificación (g') comprendido entre 0,85 y 1,10, determinado como se describe en la especificación.
5. El homopolímero de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, que tiene una fracción de péntadas mmmm de 0,98 o mayor.
- 20 6. El homopolímero de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, que tiene un M_w de 100.000 g/mol o más, medido por GPC.
7. El homopolímero de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, que tiene más de 17 y menos de 95 defectos por cada 10.000 unidades de propileno.
- 25 8. El homopolímero de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, que se produce por polimerización de propileno en un reactor a una temperatura de 65 °C a 150 °C y a una presión de 1,72 a 34,5 MPa, en presencia de un activador y de un metaloceno representado por la fórmula:



- 30 en la cual cada R es, de manera independiente, un átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono; Q es Si, CH_2 o $\text{CH}_2\text{-CH}_2$; R^1 es un grupo alquilo lineal, ramificado o cíclico que tiene de 1 a 12 átomos de carbono; R^2 es un grupo fenilo o naftilo o un grupo fenilo o naftilo sustituido; M es Hf o Zr y X es un grupo haluro o un grupo hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono; donde de 35 % en peso a 80 % en peso de monómero de propileno y de 20 % en peso a 65 % en peso de disolvente, sobre la base del peso total de monómero de propileno y de disolvente, se alimentan al reactor de polimerización y la polimerización se produce a una
 - 35 temperatura por encima de la temperatura de transición de fase sólido-fluido del sistema de polimerización y por encima de una presión mayor de 1 MPa por debajo de la presión del punto de enturbiamiento del sistema de polimerización, siempre y cuando, sin embargo, que la polimerización se produzca: (1) a una temperatura por debajo de la temperatura crítica del sistema de polimerización o (2) a una presión por debajo de la presión crítica del sistema de polimerización.
- 40 9. El homopolímero de la reivindicación 8, que tiene un M_w de 200.000 g/mol o más, una fracción de péntadas mmmm de 0,98 o mayor, una temperatura de pico de fusión (T_{pf}) comprendida entre 150 °C y 170 °C, un calor de fusión de 95 J/g o más y en el cual el metaloceno se escoge entre los del grupo consistente en los siguientes: dihaluro de dimetilsilil bis(2-metil-4-fenilindenil)zirconio o dialquilo de dimetilsilil bis(2-metil-4-fenilindenil)zirconio;
 - 45 dicloruro de dimetilsilil bis(2-isopropil-4-naftilindenil)zirconio o dialquilo de dimetilsilil bis(2-isopropil-4-naftilindenil)zirconio; dicloruro de dimetilsilil bis(2-metil-4-naftilindenil)zirconio o dialquilo de dimetilsilil bis(2-metil-4-naftilindenil)zirconio; dicloruro de dimetilsilil bis(2-metil-4-(3'5'-di-t-butil)fenilindenil)zirconio o dialquilo de dimetilsilil bis(2-metil-4-(3'5'-di-t-butil)fenilindenil)zirconio o sus mezclas y el activador se escoge en el grupo formado por los compuestos: alumoxano, trimetilamoniotetrakis(pentafluorofenil)borato, N,N-dimetilaniliniotetrakis(pentafluorofenil)borato, trifenilcarbeniotetrakis(perfluorofenil)borato, N,N-dimetilaniliniotetrakis(perfluoronaftil)borato, N,N-dimetilaniliniotetrakis(perfluorofenil)borato, y sus mezclas.
- 50

10. El homopolímero de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, que se produce por polimerización de propileno en un reactor a una temperatura de 93 °C a 150 °C y a una presión de 34 a 240 MPa, donde la temperatura está por encima de la temperatura del punto de enturbiamiento y por encima de la temperatura supercrítica del sistema de polimerización y en presencia de un activador y de un metaloceno representado por la fórmula:



en la cual cada R es, de manera independiente, un átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono; Q es Si, CH₂ o CH₂-CH₂; R¹ es un grupo alquilo lineal, ramificado o cíclico que tiene de 1 a 12 átomos de carbono; R² es un grupo fenilo o naftilo o un grupo fenilo o naftilo sustituido; M es Hf o Zr y X es un grupo haluro o un grupo hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono.

11. El homopolímero de la reivindicación 10, que tiene un Mw de 200.000 g/mol o mayor, una fracción de péntadas mmmm de 0,98 o mayor, una temperatura de pico de fusión (T_{pf}) comprendida entre 150 °C y 170 °C y un calor de fusión de 95 J/g o más.

12. El homopolímero de las reivindicaciones 10 u 11, en el que el metaloceno se escoge entre los del grupo consistente en los siguientes: dihaluro de dimetilsilil bis(2-metil-4-fenilindenil)zirconio o dialquilo de dimetilsilil bis(2-metil-4-fenilindenil)zirconio; dicloruro de dimetilsilil bis(2-isopropil-4-naftilindenil)zirconio o dialquilo de dimetilsilil bis(2-isopropil-4-naftilindenil)zirconio; dicloruro de dimetilsilil bis(2-metil-4-naftilindenil)zirconio o dialquilo de dimetilsilil bis(2-metil-4-naftilindenil)zirconio; dicloruro de dimetilsilil bis(2-metil-4-(3'5'-di-t-butil)fenilindenil)zirconio o dialquilo de dimetilsilil bis(2-metil-4-(3'5'-di-t-butil)fenilindenil)zirconio o sus mezclas y el activador se escoge en el grupo formado por los compuestos: alumoxano, trimetilamoniotetrakis(pentafluorofenil)borato, N,N-dimetilaniliniotetrakis(pentafluorofenil)borato, trifenilcarbeniotetrakis(perfluorofenil)borato, N,N-dimetilaniliniotetrakis(perfluoronaftil)borato, N,N-dimetilaniliniotetrakis(perfluorofenil)borato, y sus mezclas.

13. El homopolímero de las reivindicaciones 10, 11 o 12, en el que de 40 % en peso a 80 % en peso de monómero de propileno y de 20 % en peso a 60 % en peso de disolvente, sobre la base del peso total de monómero de propileno y disolvente, se alimentan al reactor de polimerización.

14. El homopolímero de cualquiera de las reivindicaciones 10 a 13, en el que la productividad del catalizador es aproximadamente 100.000 g de polímero por g de metaloceno, o más.

15. Un artículo, como películas, piezas moldeadas, fibras y tejidos, fabricado a partir del homopolímero de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14.

FIGURA 1
Súper-enfriamiento ($T_{pf} - T_{pc}$) frente a T_{pf} para ejemplos de homopolímeros
de la invención frente a ejemplos de comparación

