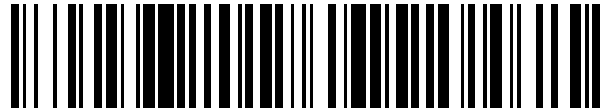


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 527 640**

51 Int. Cl.:

C08L 23/10 (2006.01)
C08L 23/12 (2006.01)
C08F 10/06 (2006.01)
C08F 297/08 (2006.01)
C08L 23/14 (2006.01)
C08F 110/06 (2006.01)
C08F 210/06 (2006.01)
C08F 10/00 (2006.01)
C08L 23/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.08.2011 E 11743784 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.12.2014 EP 2611862**

54 Título: **Polipropileno heterofásico con alta fluidez y propiedades mecánicas mejoradas**

30 Prioridad:

30.08.2010 EP 10009009

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

27.01.2015

73 Titular/es:

**BOREALIS AG (100.0%)
IZD Tower Wagramerstrasse 17-19
1220 Vienna, AT**

72 Inventor/es:

**KHEIRANDISH, SAEID;
DOSHEV, PETAR y
KNIESEL, CLAUDIA**

74 Agente/Representante:

DURÁN MOYA, Luis Alfonso

ES 2 527 640 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 heterofásico con alta fluidez y propiedades mecánicas mejoradas

5 La presente invención se refiere a una resina de polipropileno heterofásica que comprende una matriz homopolimérica de propileno cristalina (A) y una fase copolimérica de propileno amorfa (B) dispersada dentro de la matriz, que tiene excelentes propiedades mecánicas, en particular a bajas temperaturas, y al mismo tiempo alta fluidez. Además, la presente invención se refiere a un procedimiento de producción de la resina de polipropileno heterofásica, a la utilización de dicha resina en una composición de polipropileno y a artículos hechos de la resina de polipropileno heterofásica.

10 En los últimos años la demanda de plásticos a base de propileno de alto rendimiento con propiedades mecánicas y procesabilidad mejoradas ha crecido, principalmente debido a la tendencia en diversos sectores industriales (por ejemplo, industrias automovilística o de electrodomésticos) de que las piezas metálicas sean sustituidas por piezas de plástico.

15 El polipropileno isotáctico ofrece las características potenciales de un material de dicho tipo, y puede combinarse con diferentes polímeros elastoméricos para proporcionar un equilibrio ideal de flexibilidad y tenacidad. Una estrategia bien conocida para mejorar la tenacidad de un polipropileno isotáctico es la incorporación de un copolímero de etileno-propileno como fase dispersada en la matriz de polipropileno. La manera más sencilla de proporcionar un producto heterofásico es la combinación post-reactor. Sin embargo, esto da como resultado costes de combinación relativamente altos, cambios no deseados en las propiedades de la matriz y del caucho durante el procedimiento de combinación y mezclado parcialmente no homogéneo de la matriz y la fase de caucho. La producción en reactor de dichos materiales puede tanto reducir el coste de producción como mejorar la homogeneidad de la estructura de la fase, dando como resultado una mayor tenacidad a idéntico contenido de elastómero. Para conseguir esta homogeneidad, se requiere una elevada viscosidad de la matriz, que limita la fluidez de los materiales resultantes.

20 En aplicaciones habituales, se desea una elevada fluidez del material heterofásico.

30 El documento WO 2005/113672 da a conocer una composición de poliolefina heterofásica producida en presencia de un catalizador de Ziegler-Natta que tiene un contenido de caucho bimodal del 20 al 45% en peso, un índice de fluidez en el intervalo de 10 a 15 g/10min y un módulo de flexión en el intervalo de 800 a 1100 MPa.

35 El documento WO 01/58970 se refiere a composiciones de copolímero de impacto de propileno que comprenden una baja cantidad de copolímero de polipropileno amorfo.

40 El documento WO 05/104940 da a conocer una composición de alta fluidez de homopolímeros de propileno y copolímeros de propileno y etileno, en la que la fracción soluble en p-xileno a 25°C (XCS) se utiliza en una cantidad no mayor del 15,0% en peso.

45 El documento EP 2072546 A1 se refiere a un polipropileno heterofásico con buenas propiedades de impacto, en el que el polipropileno heterofásico preferentemente comprende una fracción soluble en p-xileno a 25°C (XCS) en una cantidad del 15 al 22% en peso.

El documento EP 2075284 A1 se refiere a una resina de polipropileno heterofásica que tiene un MFR (2,16 kg, 230°C) de más de 100 g/10 min. La composición muestra una elevada fluidez y buenas propiedades de impacto a bajas temperaturas.

50 En el sector automovilístico se desean específicamente materiales heterofásicos de alta fluidez. Se desea particularmente sustituir piezas de automóviles que pueden estar sometidas a temperaturas extremadamente bajas tales como -30 o -40°C, que se siguen fabricando de aleaciones metálicas, por plásticos más ligeros.

55 En términos generales, la fluidez de la resina de polipropileno heterofásica puede incrementarse incrementando el índice de fluidez de la fase matriz. Sin embargo, existen ciertas limitaciones. Una viscosidad demasiado baja de la matriz con respecto a la viscosidad del caucho dará como resultado una morfología grosera y, a su vez, mal comportamiento en caso de impacto, especialmente a bajas temperaturas.

60 Por lo tanto, sigue existiendo la necesidad de materiales que tengan un equilibrio aún mejor de fluidez y propiedades de impacto a baja temperatura, que puedan moldearse fácilmente por inyección.

65 La presente invención se basa en el descubrimiento de que el objetivo anterior puede conseguirse mediante una resina de polipropileno heterofásica que comprende una matriz homopolimérica de polipropileno cristalina (A) y una fase copolimérica de propileno/etileno o polipropileno/alfaolefina amorfa (B) dispersada dentro de la matriz, en la que la resina de polipropileno heterofásica tiene un índice de fluidez MFR₂ según 1133 a 230°C/2,16kg de 25 a por debajo de 100 g/10min y una fracción insoluble en p-xileno a 25°C (XCU) con una viscosidad intrínseca de menos de

ES 2 527 640 T3

1,1 dl/g, determinada según la norma DIN EN ISO 1628-1 y -3, y un punto de fusión de más de 150°C, y una fracción soluble en p-xileno a 25°C (XCS) que tiene un contenido de etileno y/o alfaolefina del 40 al 70% en peso y que no muestra punto de fusión en un análisis por DSC en el intervalo entre 0 y 300°C.

- 5 La resina de polipropileno heterofásica resultante tiene propiedades de impacto mejoradas, en particular a bajas temperaturas y, al mismo tiempo, alta fluidez.

Por lo tanto, la presente invención da a conocer una resina de polipropileno heterofásica que tiene un MFR₂, según la norma ISO1133, a 230/216 kg de 25 a un valor por debajo de 100 g/10 min que comprende una matriz homopolimérica de polipropileno cristalina (A) y una fase copolimérica de propileno/etileno o polipropileno/alfaolefina amorfa (B) dispersada dentro de la matriz, en la que la resina de polipropileno heterofásica tiene

- del 35 al 75% en peso de una fracción insoluble en p-xileno a 25°C (XCU) con
 - una viscosidad intrínseca de menos de 1,1 dl/g, determinada según la norma DIN EN ISO 1628-1 y -3, y
 - 15 un punto de fusión de más de 150°C, y
- del 25 al 65% en peso de una fracción soluble en p-xileno a 25°C (XCS) con
 - una viscosidad intrínseca de 2,0 a 5,0 dl/g, determinada según DIN EN ISO 1628-1 y -3,
 - un contenido de etileno y/o alfaolefina en el intervalo del 40 al 70% en peso, en base al peso total de la fracción XCS, y
 - 20 que no muestra punto de fusión en un análisis por DSC en el intervalo entre 0 y 300°C.

El término "polipropileno" indica un homopolímero o copolímero de propileno o una mezcla de dichos homopolímeros o copolímeros de propileno.

- 25 La expresión "que no muestra punto de fusión" indica que la fracción es, esencialmente, completamente amorfa.

La fracción insoluble en p-xileno (XCU) preferentemente comprende un homopolímero de propileno cristalino y muestra una cristalinidad, como mínimo, del 50%, más preferentemente, como mínimo, del 55% con respecto al análisis mediante difracción de rayos X en ángulo amplio.

- 30 La fracción soluble en p-xileno (XCS) preferentemente comprende un copolímero de propileno/etileno o propileno/alfaolefina que es, en gran medida, amorfo, es decir la cristalinidad de la fase es menor del 5%, preferentemente menor del 3% con respecto al análisis por difracción de rayos X en ángulo amplio. Es particularmente preferente que la fracción XCS no muestre fracciones de PP α -, β - o γ -cristalinas cuando se analizan mediante difracción de rayos X en ángulo amplio. Es preferente, además, que el polipropileno heterofásico no muestre un punto de fusión atribuido a poliolefina cristalina en DSC por debajo de 145°C.

- 35 Es preferente que las alfaolefinas utilizadas en la fase dispersa (B) se seleccionen entre el grupo de alfaolefinas de C₄ a C₁₂ que pueden ser lineales o ramificadas.

40 Además, es preferente que la fase dispersa (B) esté constituida por un copolímero de caucho de propileno-etileno.

En una realización preferente, la resina comprende la fase matriz (A) y la fase dispersa (B).

- 45 La fracción insoluble en p-xileno a 25°C (XCU) está destinada a ser la fracción de la resina de polipropileno que no es soluble en p-xileno a 25°C, que representa en su mayor parte homopolímero o copolímero de propileno isotáctico.

La fracción soluble en p-xileno (XCS) es designada la fracción de la resina de polipropileno que es soluble en p-xileno a 25°C, que representa en su mayor parte copolímero de etileno-propileno amorfo.

- 50 La fracción XCU de la presente invención tiene una cantidad de unidades monoméricas de propileno, como mínimo, del 97% molar, más preferentemente, como mínimo, el 99% molar.

- 55 La cantidad de unidades monoméricas de propileno en la fracción XCU se determina, preferentemente, mediante medición por RMN.

Preferentemente, la fracción XCU muestra un contenido de 2,1 regioinversiones por encima del 0,1% molar cuando se miden por medio de ¹³C-RMN, según la metodología descrita en los ejemplos.

- 60 Además, la fracción XCU está presente en una cantidad del 35 al 75% en peso, preferentemente del 37 al 73% en peso, más preferentemente del 40 al 71% en peso, aún más preferentemente del 42 al 70% en peso, de la forma más preferente del 40 al 60% en peso en la resina de polipropileno heterofásica.

- 65 La fracción XCU de la presente invención tiene una viscosidad intrínseca de menos de 1,1 dl/g o menos, preferentemente de 0,2 a 1,1 dl/g, más preferentemente de 0,3 a 1,0 dl/g, determinada según la norma DIN EN ISO 1628-1 y -3.

ES 2 527 640 T3

Además, el punto de fusión de la fracción XCU es más de 150°C, preferentemente más de 153°C. El límite superior para el punto de fusión de la fracción XCU es 175°C.

5 Además, es preferente que la fracción XCU tenga un índice de fluidez, como mínimo, de 200 g/10 min, más preferente, como mínimo, de 250 g/10min, de la forma más preferente, como mínimo, de 300 g/ 10min determinado según la norma ISO 1133 a 230°C/2,16 kg. El índice de fluidez de la fracción XCU es, preferentemente, no mayor de 2500 g/10 min, determinado según la norma ISO 1133 a 230°C/2,16 kg.

10 Es preferente, además, que la fracción XCU tenga un peso molecular promedio en peso M_w de 40 a 170 kg/mol, más preferentemente de 50 a 150 kg/mol, aún más preferentemente de 60 a 120 kg/mol, y preferentemente una distribución de peso molecular M_w/M_n (MWD) de 2,5 a 3,5, más preferentemente de 2,6 a 3,2, de la forma más preferente de 2,6 a 3,0.

15 Además, la fracción XCU tiene, preferentemente, una temperatura de cristalización T_c de 110 a 135°C, más preferentemente de 113 a 130°C, de la forma más preferente de 115 a 128°C, según se determina mediante DSC.

Según la presente invención, la fracción XCS se utiliza en una cantidad del 25 al 65% en peso, preferentemente del 27 al 63% en peso, más preferentemente del 29 al 60% en peso, aún más preferentemente del 30 al 58% en peso, y de la forma más preferente del 30 al 40% en peso en la resina de polipropileno heterofásica.

20 La fracción XCS preferentemente tiene una viscosidad intrínseca de 2,0 a 5,0 dl/g, preferentemente de 2,1 a 4,5 dl/g, más preferentemente de 2,1 a 4,0 dl/g, de la forma más preferente de 2,1 a 3,5 dl/g, determinada según la norma DIN EN ISO 1628-1 y -3.

25 Además, la fracción XCS no muestra punto de fusión en un análisis por DSC en el intervalo entre 0 y 300°C.

La cantidad de unidades monoméricas de etileno en la fracción XCS es del 40 al 70% en peso, preferentemente del 42 al 65% en peso, más preferentemente del 43 al 60% en peso, en base al peso total de la fracción XCS.

30 La cantidad de unidades monoméricas de propileno en la fracción XCS se determina, preferentemente, mediante medición por RMN preferentemente mostrando además una distribución estadística, como mínimo, del 50%, más preferentemente, como mínimo, el 60%, de la forma más preferente, como mínimo, el 65% de las unidades monoméricas de etileno en la fracción XCS.

35 Es preferente, además, que la fracción XCS tenga un peso molecular promedio en peso M_w de 250 a 900 kg/mol, más preferentemente de 280 a 800 kg/mol, aún más preferentemente de 300 a 750 kg/mol, determinado mediante GPC según la norma ISO 16014-1, y 4.

40 Preferentemente, la fracción XCS tiene una distribución de peso molecular M_w/M_n (MWD) de 1,0 a 4,0, más preferentemente de 1,5 a 3,5, de la forma más preferente de 2,0 a 3,0.

45 La resina de polipropileno heterofásica, según la presente invención, tiene preferentemente una resistencia al impacto con entalla Charpy a +23°C, como mínimo, de 30 kJ/m², más preferentemente, como mínimo, de 35 kJ/m², aún más preferente, como mínimo, de 45 kJ/m² y de la forma más preferente, como mínimo, de 50 kJ/m². La resistencia al impacto con entalla Charpy a +23°C puede ser de hasta 120 kJ/m², dando como resultado la fractura parcial de la muestra.

50 Además, la resina de polipropileno heterofásica preferentemente tiene una resistencia al impacto con entalla Charpy a -20°C, como mínimo, de 12,5 kJ/m², más preferentemente, como mínimo, 13 kJ/m², aún más preferente, como mínimo, 15 kJ/m². La resistencia al impacto con entalla Charpy a -20°C normalmente no será mayor de 70 kJ/m².

55 La resistencia al impacto con entalla Charpy a -40°C de la resina de polipropileno heterofásica de la presente invención preferentemente es, como mínimo, de 11 kJ/m², más preferentemente, como mínimo, 13 kJ/m², aún más preferentemente, como mínimo, 15 kJ/m² y de la forma más preferente, como mínimo, 17 kJ/m². La resistencia al impacto con entalla Charpy a -40°C normalmente no será mayor de 35 kJ/m².

60 Los valores elevados preferentes para resistencia al impacto con entalla Charpy indican excelentes propiedades de impacto de la resina de polipropileno a bajas temperaturas.

65 Además, la resina de polipropileno heterofásica de la presente invención tiene un alto índice de fluidez. El índice de fluidez depende principalmente del peso molecular promedio. Esto se debe al hecho de que las moléculas largas proporcionan al material una tendencia al flujo menor que las moléculas cortas. Una disminución de peso molecular significa un incremento del valor de MFR. El índice de fluidez (MFR) se mide en g/10 min del polímero descargado a través de una boquilla definida en condiciones de temperatura y presión especificadas y la medida de viscosidad del polímero que, a su vez, para cada tipo de polímero está influida principalmente por su peso molecular.

ES 2 527 640 T3

- 5 La resina de polipropileno heterofásica, según la presente invención, tiene un índice de fluidez MFR (2,16 kg, 230°C) de 25 a por debajo de 100g/10 min, preferentemente de 28 a 95 g/10 min, de la forma más preferente de 30 a 90 g/10 min, determinado según la norma ISO 1133, indicando de este modo una elevada fluidez de la resina de polipropileno.
- Además, es preferente que la resina de polipropileno heterofásica tenga un módulo de tracción, como mínimo, de 600 MPa, más preferentemente, como mínimo, de 700 MPa. El módulo de tracción normalmente no será mayor de 2000 MPa.
- 10 Además, es preferente que la resina de polipropileno tenga una temperatura de fusión T_m mayor de 145°C, más preferentemente mayor de 148°C, de la forma más preferente mayor de 150°C, según lo determinado mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC). El límite superior para el punto de fusión de la resina de polipropileno es 175°C.
- 15 En una realización preferente, la resina de polipropileno heterofásica se ha producido en un procedimiento de fases múltiples. Los procedimientos de fases múltiples también incluyen reactores de masa/ fase gaseosa conocidos como reactores multizona de fase gaseosa.
- 20 Un procedimiento de fases múltiples preferente es un procedimiento de "bucle-fase gaseosa", tal como el desarrollado por Borealis A/S, Dinamarca (conocido como tecnología BORSTAR®) descrito, por ejemplo, en la bibliografía de patentes, tal como en el documento EP 0 887 379 o en el documento WO 92/12182.
- 25 La resina de polipropileno heterofásica, según la presente invención, se produce preferentemente en un procedimiento de fases múltiples en una secuencia de reacción de fases múltiples. Por lo tanto, es preferente que la matriz homopolimérica de polipropileno (A) se produzca en el reactor de masa y después sea transferida al reactor de fase gaseosa en el que se produce la fase copolimérica de propileno/etileno y/o propileno/alfaolefina (B) en presencia del componente (A).
- 30 Por lo tanto, el procedimiento para producir la resina de polipropileno heterofásica de la presente invención preferentemente comprende
- (i) como mínimo una etapa de homopolimerización de polipropileno en masa líquido llevada a cabo a una temperatura de 60 a 90°C, preferentemente de 65°C a 88°C, de la forma más preferente de 65 a 85°C, y
- 35 (ii) como mínimo una etapa de copolimerización de propileno/etileno y/o propileno alfaolefina en fase gaseosa llevada a cabo a una temperatura de 55 a 90°C, preferentemente de 60°C a 85°C, más preferentemente de 65 a 85°C,
- 40 en el que la etapa de homopolimerización de polipropileno en masa líquido (i) se lleva a cabo antes de la etapa de copolimerización en fase gaseosa (ii), el sistema catalizador utilizado comprende un catalizador de sitio único asimétrico y la proporción molar entre la alimentación de comonomero y propileno es de 0,6 a 2,6, preferentemente de 0,8 a 2,4, más preferentemente de 0,8 a 2,3 en la etapa de copolimerización (ii).
- Las polimerizaciones en masa se realizan, preferentemente, en un llamado reactor de bucle.
- 45 Opcionalmente, el procedimiento puede comprender también una etapa de prepolimerización de una manera conocida en el sector y que puede preceder a la primera etapa de polimerización (i).
- El procedimiento es, preferentemente, un procedimiento continuo.
- 50 También es preferente que las reacciones de polimerización en ambas etapas del reactor (i) y (ii) se lleven a cabo a una presión relativa baja para garantizar que el catalizador utilizado tenga una vida útil prolongada.
- Por lo tanto, es preferente que, en el reactor de masa de la etapa (i), la presión esté en el intervalo de 20 bar a 80 bar, preferentemente de 25 bar a 60 bar, más preferentemente de 30 bar a 50 bar.
- 55 La presión del reactor de fase gaseosa de la etapa (ii) está, preferentemente, en el intervalo de 5 bar a 50 bar, preferentemente de 15 bar a 35 bar.
- El tiempo de residencia puede variar en ambas zonas del reactor. En una realización del procedimiento para producir el polímero de propileno, el tiempo de residencia en el reactor de masa, por ejemplo de bucle, está en el intervalo de 0,5 a 5 horas, por ejemplo de 0,5 a 2 horas.
- 60 Además, es preferente que en ambas etapas del reactor (i) y (ii) se añada hidrógeno para controlar la masa molar de manera conocida en sí misma.
- 65 El desarrollo de las reacciones de polimerización está controlado por su emisión térmica.

Si se desea, la polimerización puede realizarse de manera conocida en condiciones supercríticas en el reactor de masa, preferentemente de bucle, y/o como un modo condensado en el reactor de fase gaseosa.

5 En una realización adicional, los componentes (A) y (B) son polimerizados preferentemente por separado y se combinan mediante mezcla en fusión.

Según la presente invención, para producir la fase matriz (A) que muestra una elevada fluidez en fusión, se utiliza un sistema catalizador de sitio único (SSC).

10 Es conocido que existe un límite superior del MFR alcanzable que es específico del catalizador. Por ejemplo, para el catalizador BCF20P (obtenible de Borealis, Finlandia) respectivamente Polytrack 8502 (obtenible de Grace, Estados Unidos) con donador estándar en condiciones del procedimiento Borstar[®], el límite está en aproximadamente 400 g/10 min. Por el contrario, utilizando catalizadores de sitio único (SSC), que tienen una respuesta mucho mejor a H₂, es posible alcanzar valores de MFR de varios miles.

El sistema catalizador puede comprender, además, un activador como cocatalizador, tal como se describe en el documento WO 03/051934, que se incluyen en el presente documento como referencia.

20 Un catalizador de metalloceno asimétrico, según la presente invención, es un catalizador que comprende, como mínimo, dos ligandos orgánicos que difieren en su estructura química.

Es preferente, además, que el sistema catalizador tenga un área superficial menor de 25 m²/g, todavía más preferente menor de 20 m²/g, aún más preferente menor de 15 m²/g, todavía mejor, menos de 10 m²/g y de la forma más preferente menor de 5 m²/g. El área superficial, según la presente invención, se mide según la norma ISO 9277 (N₂).

Es preferente, en particular, que el sistema catalítico, según la presente invención, comprenda un catalizador asimétrico, es decir un catalizador tal como se define a continuación. En una realización específica, la porosidad del sistema catalizador no es detectable cuando se aplica el método según la norma DIN 66135 (N₂) y tiene un área superficial medida según la norma ISO 9277 (N₂) menor de 5 m²/g.

Preferentemente, el catalizador asimétrico empleado comprende un compuesto organometálico de un metal de transición de los grupos 3 a 10 de la tabla periódica (IUPAC) o de un actínido o lantánido.

35 El catalizador asimétrico es, más preferentemente, de un compuesto de metal de transición de fórmula (I)



40 en la que
M es un metal de transición de los grupos 3 a 10 de la tabla periódica (IUPAC), o de un actínido o lantánido, cada X es, independientemente, un ligando aniónico monovalente, tal como ligando σ, cada L es, independientemente, un ligando orgánico que se coordina con M,
R es un grupo puente que enlaza dos ligandos L,
45 m es 2 ó 3,
n es 0 ó 1,
q es 1, 2 ó 3,
m+q es igual a la valencia del metal, y
con la condición de que, como mínimo, dos ligandos "L" sean de estructura química diferente.

50 Dicho catalizador asimétrico es, preferentemente, un catalizador de sitio único (SSC).

En una definición más preferente, cada "L" es independientemente

55 (a) un cicloalquildieno sustituido o sin sustituir, es decir un ciclopentadieno, o un derivado a mono-, bi- o multifusionado de un cicloalquildieno, es decir un ciclopentadieno, que opcionalmente porta sustituyentes adicionales y/o uno o más átomos con heteroanillo de un grupo 13 a 16 de la tabla periódica (IUPAC); o

60 (b) un ligando, η¹- a η⁴- o η⁶- acrílico compuesto por átomos de los grupos 13 a 16 de la tabla periódica, y en el que el ligando de cadena abierta puede fusionarse con uno o dos, preferentemente dos, anillos aromáticos o no aromáticos y/o portar sustituyentes adicionales; o

65 (c) un ligando cíclico σ-, η¹- a η⁴- o η⁶-, mono-, bi- o multidentado compuesto por sistemas de anillo mono-, bi- o multicíclico sin sustituir o sustituidos seleccionados entre sistemas de anillo aromáticos o no aromáticos o parcialmente saturados y que contienen átomos de anillo de carbono y opcionalmente uno o más heteroátomos seleccionados entre los grupos 15 y 16 de la tabla periódica.

El término "ligando σ " se entiende en toda la descripción de manera conocida, es decir un grupo enlazado al metal en uno o más lugares mediante un enlace sigma. Un ligando aniónico monovalente preferente es halógeno, en particular cloro (Cl).

En una realización preferente, el catalizador asimétrico es, preferentemente, un compuesto de metal de transición de fórmula (I)



en la que

M es un metal de transición de los grupos 3 a 10 de la tabla periódica (IUPAC), o de un actínido o lantánido, cada X es, independientemente, un ligando aniónico monovalente, tal como ligando σ , cada L es, independientemente, un ligando orgánico que se coordina con M, en el que el ligando orgánico es un ligando cíclico orgánico insaturado, más preferentemente un cicloalquildieno sustituido o sin sustituir, es decir un ciclopentadieno, o un derivado mono-, bi- o multifusionado de un cicloalquildieno, es decir un ciclopentadieno, que opcionalmente porta sustituyentes adicionales y/o uno o más átomos con heteroanillo de un grupo 13 a 16 de la tabla periódica (IUPAC), R es un grupo puente que enlaza dos ligandos L,

m es 2 ó 3,

n es 0 ó 1,

q es 1, 2 ó 3,

m+q es igual a la valencia del metal, y

con la condición de que, como mínimo, dos ligandos "L" sean de estructura química diferente.

Según una realización preferente, dicho compuesto catalizador asimétrico (I) es un grupo de compuestos conocidos como metalocenos. Dichos metalocenos portan, como mínimo, un ligando orgánico, generalmente 1, 2 ó 3, por ejemplo 1 ó 2, que está unido mediante un enlace η al metal, por ejemplo un ligando η^{2-6} , tal como un ligando η^5 . Preferentemente, un metaloceno es un metal de transición de los grupos 4 a 6, más preferentemente circonio, que contiene, como mínimo, un ligando η^5 .

Preferentemente, el compuesto catalizador asimétrico tiene una fórmula (II):



en la que

M es Zr, Hf o Ti, preferentemente Zr

cada X es, independientemente, un ligando aniónico monovalente, tal como ligando σ ,

cada Cp es, independientemente, un ligando cíclico orgánico insaturado que se coordina con M,

R es un grupo puente que enlaza dos ligandos L,

m es 2,

n es 0 ó 1, más preferentemente 1,

q es 1, 2 ó 3, más preferentemente 2,

m+q es igual a la valencia del metal, y

como mínimo un ligando Cp, preferentemente ambos ligandos Cp, se seleccionan entre el grupo que comprende ciclopentadienilo sin sustituir, indenilo sin sustituir, tetrahydroindenilo sin sustituir, fluorenilo sin sustituir, ciclopentadienilo sustituido, indenilo sustituido, tetrahydroindenilo sustituido y fluorenilo sustituido, con la condición de que, en caso de que ambos ligandos Cp se seleccionen entre el grupo mencionado anteriormente, ambos ligandos Cp deben ser químicamente diferentes entre sí.

Preferentemente, el catalizador asimétrico es de fórmula (II) indicada anteriormente, en la que

M es Zr

cada X es Cl,

n es 1, y

q es 2.

Preferentemente, ambos ligandos Cp tienen diferentes residuos para obtener una estructura asimétrica.

Preferentemente, ambos ligandos Cp se seleccionan entre el grupo que comprende anillo de ciclopentadienilo sustituido, anillo de indenilo sustituido, anillo de tetrahydroindenilo sustituido y anillo de fluorenilo sustituido, en el que los ligandos Cp difieren en los sustituyentes enlazados a los anillos.

Los uno o más sustituyentes opcionales enlazados a ciclopentadienilo, indenilo, tetrahydroindenilo o fluorenilo pueden seleccionarse independientemente entre un grupo que incluye halógeno, hidrocarbilo (por ejemplo alquilo C_1-C_{20} , alquenilo C_2-C_{20} , alquinilo C_2-C_{20} , cicloalquilo C_3-C_{12} , arilo C_6-C_{20} o arilalquilo C_7-C_{20}), cicloalquilo C_3-C_{12} que contiene 1, 2, 3 ó 4 heteroátomos en el resto del anillo, heteroarilo C_6-C_{20} , haloalquilo C_1-C_{20} , $-SiR^3_3$, $-OSiR^3_3$, $-SR^3$,

-PR"₂ y -NR"₂, en la que cada R" es, independientemente, un hidrógeno o hidrocarbilo, por ejemplo alquilo C₁-C₂₀, alquenilo C₂-C₂₀, alquinilo C₂-C₂₀, cicloalquilo C₃-C₁₂ o arilo C₆-C₂₀.

Más preferentemente, ambos ligandos Cp son restos indenilo en los que cada resto indenilo porta uno o dos sustituyentes, tal como se ha definido anteriormente. Más preferentemente, cada ligando Cp es un resto indenilo que porta dos sustituyentes, tal como se ha definido anteriormente, con la condición de que los sustituyentes se seleccionen de tal manera que ambos ligandos Cp sean de estructura química diferente, es decir, ambos ligandos Cp difieran, como mínimo, en un sustituyente enlazado al resto indenilo, en particular difieran en el sustituyente enlazado al anillo de cinco miembros del resto indenilo.

Aún más preferentemente, ambos Cp son restos indenilo en los que los restos indenilo comprenden, como mínimo, en el anillo de cinco miembros del resto indenilo, más preferentemente en la posición 2, un sustituyente seleccionado entre el grupo que comprende alquilo, tal como alquilo C₁-C₆, por ejemplo metilo, etilo, isopropilo y trialquiloxisiloxi, en el que cada alquilo se selecciona, independientemente, entre alquilo C₁-C₆, tal como metilo o etilo, con la condición de que los restos indenilo de ambos Cp deben diferir químicamente entre sí, es decir los restos indenilo de ambos Cp comprenden diferentes sustituyentes.

Aún más preferente, ambos Cp son restos indenilo en los que los restos indenilo comprenden, como mínimo, en el anillo de seis miembros del resto indenilo, más preferentemente en la posición 4, un sustituyente seleccionado entre el grupo que comprende un resto anillo aromático de C₆-C₂₀, tal como fenilo o naftilo, preferentemente fenilo, que está opcionalmente sustituido con uno o más sustituyentes, tales como alquilo C₁-C₆, y un resto de anillo heteroaromático, con la condición de que los restos indenilo de ambos Cp deben diferir químicamente entre sí, es decir los restos indenilo de ambos Cp comprenden diferentes sustituyentes.

Todavía más preferentemente, ambos Cp son restos indenilo en los que los restos indenilo comprenden en el anillo de cinco miembros del resto indenilo, más preferentemente en la posición 2, un sustituyente y en el anillo de seis miembros del resto indenilo, más preferentemente en la posición 4, un sustituyente adicional, en el que el sustituyente del anillo de cinco miembros se selecciona entre el grupo que comprende alquilo, tal como alquilo C₁-C₆, por ejemplo metilo, etilo, isopropilo y trialquiloxisiloxi, en el que cada alquilo se selecciona independientemente entre alquilo C₁-C₆, tal como metilo o etilo, y el sustituyente adicional del anillo de seis miembros se selecciona entre el grupo que comprende un resto anillo aromático de C₆-C₂₀, tal como fenilo o naftilo, preferentemente fenilo, que está opcionalmente sustituido con uno o más sustituyentes, tales como alquilo C₁-C₆, y un resto de anillo heteroaromático, con la condición de que los restos indenilo de ambos Cp deben diferir químicamente entre sí, es decir los restos indenilo de ambos Cp comprenden diferentes sustituyentes. Es preferente, en particular, que ambos Cp sean anillos indenilo que comprenden dos sustituyentes cada uno y que difieran en los sustituyentes enlazados al anillo de cinco miembros de los anillos de indenilo.

En relación con el resto "R" es preferente que "R" tenga la fórmula (III)



en la que

Y es C, Si o Ge, y

R' es alquilo de C₁ a C₂₀, arilo C₆-C₁₂, o arilalquilo C₇-C₁₂.

En caso de que ambos ligandos Cp del catalizador asimétrico tal como se ha definido anteriormente, en el caso particular de dos restos indenilo, estén enlazados con un miembro puente R, el miembro puente R se coloca habitualmente en la posición 1. El miembro puente R puede contener uno o más átomos puente seleccionados, por ejemplo, entre C, Si y/o Ge, preferentemente entre C y/o Si. Un puente R preferible es -Si(R')₂-, en el que R' se selecciona independientemente entre uno o más de por ejemplo alquilo C₁-C₁₀, alquilo C₁-C₂₀, tal como arilo C₆-C₁₂, o C₇-C₄₀, tal como arilalquilo C₇-C₁₂, en el que alquilo como tal o como parte de arilalquilo es, preferentemente, alquilo C₁-C₆, tal como etilo o metilo, preferentemente metilo, y arilo es preferentemente fenilo. El puente -Si(R')₂- es, preferentemente, por ejemplo -Si(alquilo C₁-C₆)₂-, -Si(fenilo)₂- o -Si(alquilo C₁-C₆)(fenilo)-, tal como -Si(Me)₂-.

En una realización preferente, el catalizador asimétrico se define mediante la fórmula (IV)



en la que

cada X es, independientemente, un ligando aniónico monovalente, tal como ligando σ, en particular halógeno
ambos Cp se coordinan con M y se seleccionan entre el grupo que comprende ciclopentadienilo sin sustituir, indenilo sin sustituir, tetrahidroindenilo sin sustituir, fluorenilo sin sustituir, ciclopentadienilo sustituido, indenilo sustituido, tetrahidroindenilo sustituido y fluorenilo sustituido,

con la condición de que ambos ligandos Cp deben ser químicamente diferentes entre sí, y

R es un grupo puente que enlaza dos ligandos L,
en el que R se define mediante la fórmula (III)

-Y(R')₂-

(III)

en la que

- 5 Y es C, Si o Ge, y
R' es alquilo de C₁ a C₂₀, arilo C₆-C₁₂, o arilalquilo C₇-C₁₂.

10 Más preferentemente, el catalizador asimétrico se define mediante la fórmula (IV), en la que ambos Cp se seleccionan entre el grupo que consiste en ciclopentadienilo sustituido, indenilo sustituido, tetrahidroindenilo sustituido y fluorenilo sustituido.

15 Todavía más preferentemente, el catalizador asimétrico se define mediante la fórmula (IV), en la que ambos Cp se seleccionan entre el grupo que consiste en ciclopentadienilo sustituido, indenilo sustituido, tetrahidroindenilo sustituido y fluorenilo sustituido, con la condición de que ambos ligandos Cp difieran en los sustituyentes, es decir los sustituyentes tal como se han definido anteriormente, enlazados a ciclopentadienilo, indenilo, tetrahidroindenilo, o fluorenilo.

20 Aún más preferentemente el catalizador asimétrico se define mediante la fórmula (IV), en la que ambos Cp son indenilo y ambos indenilos difieren en un sustituyente, es decir en un sustituyente tal como se ha definido anteriormente enlazado al anillo de cinco miembros de indenilo.

Es preferente, en particular, que el catalizador asimétrico sea un catalizador no soportado sobre sílice tal como se ha definido anteriormente, en particular un catalizador de metaloceno tal como se ha definido anteriormente.

25 En una realización preferente, el catalizador asimétrico es dicloruro de dimetilsilil [(2-metil-(4'-tert.butil)-4-fenil-indenil)(2-isopropil-(4'-tert.butil)-4-fenil-indenil)]circonio. Más preferente, dicho catalizador asimétrico no está soportado sobre sílice.

30 Los componentes del catalizador asimétrico descrito anteriormente se preparan según los métodos descritos en el documento WO 01/48034.

35 En una realización preferente, el sistema catalizador asimétrico se obtiene mediante la tecnología de solidificación en emulsión, tal como se describe en el documento WO 03/051934. Este documento se incluye en el presente documento en su totalidad como referencia. Por lo tanto, en esta realización específica, el catalizador asimétrico está, preferentemente, en forma de partículas de catalizador sólidas, obtenibles mediante un procedimiento que comprende las etapas de

a) preparar una solución de uno o más componentes del catalizador asimétrico;

40 b) dispersar dicha solución en un disolvente inmiscible con ella para formar una emulsión en la que dichos uno o más componentes del catalizador están presentes en las gotas de la fase dispersada,

45 c) solidificar dicha fase dispersada para convertir dichas gotas en partículas sólidas y opcionalmente recuperar dichas partículas para obtener dicho catalizador.

Preferentemente, se utiliza un disolvente, más preferentemente un disolvente orgánico, para formar dicha solución. Aún más preferentemente, el disolvente orgánico se selecciona entre el grupo que consiste en un alcano lineal, alcano cíclico, alqueno lineal, alqueno cíclico, hidrocarburo aromático e hidrocarburo que contiene halógeno.

50 Además, el disolvente inmiscible que forma la fase continua es un disolvente inerte, más preferentemente el disolvente inmiscible comprende un disolvente orgánico fluorado y/o un derivado funcionalizado del mismo, aún más preferentemente el disolvente inmiscible comprende un hidrocarburo semifluorado, altamente fluorado o perfluorado y/o un derivado funcionalizado del mismo. Es preferente, en particular, que dicho disolvente inmiscible comprenda un perfluorohidrocarburo o un derivado funcionalizado del mismo, preferentemente perfluoroalcanos, perfluoroalquenos o perfluorocicloalcanos C₃-C₃₀, más preferente perfluoroalcanos, perfluoroalquenos o perfluorocicloalcanos C₄-C₁₀, particularmente preferentes perfluorohexano, perfluoroheptano, perfluorooctano o perfluoro (metilciclohexano) o una mezcla de los mismos.

60 Además, es preferente que la emulsión que comprenda dicha fase continua y que dicha fase dispersada sea un sistema bifásico o multifásico tal como es conocido en la técnica. Puede utilizarse un emulsionante para formar la emulsión. Después de la formación del sistema de emulsión, dicho catalizador se forma *in situ* a partir de componentes del catalizador en dicha solución.

65 En principio, el agente emulsionante puede ser cualquier agente adecuado que contribuya a la formación y/o estabilización de la emulsión y que no tenga ningún efecto adverso sobre la actividad catalítica del catalizador. El agente emulsionante puede ser, por ejemplo, un surfactante a base de hidrocarburos opcionalmente interrumpido

con (a) heteroátomo o heteroátomos, preferentemente hidrocarburos halogenados que tienen opcionalmente un grupo funcional, preferentemente hidrocarburos semifluorados, altamente fluorados o perfluorados tal como es conocido en la técnica. Como alternativa, el agente emulsionante puede prepararse durante la preparación de la emulsión, por ejemplo haciendo reaccionar a un precursor de surfactante con un compuesto de la solución catalizadora. Dicho precursor de surfactante puede ser un hidrocarburo halogenado con, como mínimo, un grupo funcional, por ejemplo un alcohol de C₁ a C₃₀ altamente fluorado, que reacciona por ejemplo con un componente cocatalizador, tal como aluminóxano.

En principio, puede utilizarse cualquier método de solidificación para formar las partículas sólidas a partir de las gotas dispersadas. Según una realización preferible, la solidificación se realiza mediante un tratamiento de cambio de temperatura. Por lo tanto, la emulsión sometida a un cambio gradual de temperatura de hasta 10°C/min, preferentemente, de 0,5 a 6°C/min y, más preferente mente, de 1 a 5°C/min. Aún más preferente, la emulsión está sometida a un cambio de temperatura de más de 40°C, preferentemente más de 50°C en menos de 10 segundos, preferentemente menos de 6 segundos.

Las partículas recubiertas tienen, preferentemente, un intervalo de tamaño promedio de 5 a 200 µm, más preferentemente de 10 a 100 µm.

Además, la forma de las partículas solidificadas tiene preferentemente una geometría esférica, una distribución del tamaño de las partículas predeterminada y un área superficial tal como se ha mencionado anteriormente por encima de, preferentemente, menos de 25 m²/g, aún más preferentemente, menos de 20 m²/g, todavía más preferentemente, menos de 15 m²/g, todavía aún más preferentemente, menos de 10 m²/g y, de la forma más preferente, menos de 5 m²/g, en la que dichas partículas se obtienen mediante el procedimiento tal como se ha descrito anteriormente.

Para más detalles, realizaciones y ejemplos del sistema de fase continua y dispersa, método de formación de la emulsión, agente emulsionante y métodos de solidificación, se hace referencia por ejemplo a la solicitud de patente internacional mencionada anteriormente WO 03/051934.

Son preferentes como cocatalizadores para metalocenos y no metalocenos, si se desea, los aluminóxanos, en particular los alquilaluminóxanos C₁-C₁₀, de la forma más particular metilaluminóxano (MAO). Dichos aluminóxanos pueden utilizarse como el único cocatalizador o junto con otros cocatalizadores. Por lo tanto, aparte o además de los aluminóxanos, pueden utilizarse otros catalizadores que forman complejos catiónicos. Dichos activadores están disponibles en el mercado o pueden prepararse según la bibliografía de la técnica anterior.

Cocatalizadores de aluminóxano adicionales se describen, entre otros, en el documento WO 94/28034 que se incorpora en el presente documento como referencia. Estos son oligómeros lineales o cíclicos que tienen hasta 40, preferentemente de 3 a 20, unidades repetidas -(Al(Rⁿ))O)- (en las que Rⁿ es hidrógeno, alquilo C₁-C₁₀ (preferentemente metilo) o arilo C₆-C₁₈ o mezclas de los mismos).

La utilización y cantidades de dichos activadores están dentro de las habilidades de un experto en la materia. Como ejemplo, con los activadores de boro, puede utilizarse una proporción del metal de transición con respecto al activador de boro de 5:1 a 1:5, preferentemente de 2:1 a 1:2, tal como 1:1. En caso de aluminóxanos preferentes, tales como metilaluminóxano (MAO), la cantidad de Al, proporcionada por aluminóxano, puede seleccionarse para proporcionar una proporción molar de Al:metal de transición por ejemplo en el intervalo de 1 a 10 000, adecuadamente de 5 a 8000, preferentemente de 10 a 7000, por ejemplo de 100 a 4000, tal como de 1000 a 3000. Habitualmente en el caso de catalizador sólido (heterogéneo) la proporción está preferentemente por debajo de 500.

La cantidad de cocatalizador que se empleará en el catalizador de la presente invención es, por lo tanto, variable, y depende de las condiciones y el compuesto de metal de transición particular seleccionado de una manera bien conocida por un experto en la materia.

Cualesquiera componentes adicionales que estarán contenidos en la solución que comprende el compuesto de organotransición pueden añadirse a dicha solución antes o, como alternativa, después de la etapa de dispersión.

Además, la presente invención se refiere a una composición de polipropileno heterofásica que comprende la resina de polipropileno heterofásica de la presente invención y modificadores en una cantidad de hasta el 10% en peso, así como aditivos en una cantidad de hasta el 1% en peso.

Estos modificadores y/o aditivos pueden incluirse durante el procedimiento de polimerización o después de la polimerización mediante mezclado en fusión. Los modificadores adecuados incluyen otros termoplásticos como homopolímeros o copolímeros de polietileno, poli-1-buteno, y/o poli-4-metilpenteno-1 termoplástico así como cargas minerales como talco o carbonato cálcico. Los aditivos adecuados incluyen estabilizantes, lubricantes, agentes nucleantes, pigmentos y agentes espumantes.

Además, la presente invención se refiere a artículos que comprenden la resina de polipropileno heterofásica o la

composición de polipropileno heterofásica, según la presente invención, producida mediante cualquier procedimiento de conversión habitual adecuado para polímeros termoplásticos como moldeo por inyección, moldeo por soplado con extrusión, moldeo por soplado con inyección y estirado o extrusión de película colada.

- 5 Además, la presente invención se refiere a la utilización de la resina de polipropileno heterofásica, según la presente invención, para producir dicho artículo.

10 Aplicaciones habituales que requieren la utilización de resinas de polipropileno heterofásico de alto impacto, según la presente invención, o composiciones a base de dichas resinas que comprenden además cargas, refuerzos y elastómeros, son componentes técnicos como componentes para automóviles o piezas de aparatos, también elementos de envasado para el transporte como cajones o cajas multiuso.

En lo sucesivo, la presente invención se describe por medio de ejemplos.

15 Ejemplos:

1. Métodos

20 a) Índice de fluidez

El índice de fluidez (MFR) se determina según la norma ISO 1133 y se indica en g/10 min. El MFR es una indicación de la fluidez y, por lo tanto, la procesabilidad, del polímero. Cuanto mayor sea el índice de fluidez, menor será la viscosidad del polímero. El MFR2 de polipropileno se determina a una temperatura de 230°C y una carga de 2,16 kg.

25 b) Fracción soluble en xileno

30 La fracción soluble en xileno (XCS), tal como se define y se describe en la presente invención, se determina de la siguiente manera: 2,0 g del polímero se disolvieron en 250 ml de p-xileno a 135°C con agitación. Después de 30 minutos, la solución se dejó enfriar durante 15 minutos a temperatura ambiente y a continuación se le dejó sedimentar durante 30 minutos a $25 \pm 0,5^\circ\text{C}$. La solución se filtró con papel de filtro en dos matraces de 100 ml. La solución del primer recipiente de 100 ml se evaporó en flujo de nitrógeno y el residuo se secó al vacío a 90°C hasta que se alcanzó un peso constante. La fracción soluble en xileno (porcentaje) puede determinarse entonces de la siguiente manera:

$$35 \text{ XCS \%} = (100 \times m_1 \times v_0) / (m_0 \times v_1),$$

en la que m_0 designa la cantidad de polímero inicial (gramos), m_1 define el peso de residuo (gramos), v_0 define el volumen inicial (mililitros) y v_1 define el volumen de la muestra analizada (mililitro). La fracción insoluble en p-xileno a 25°C (XCU) es entonces igual al 100% - XCS%.

40 c) Viscosidad intrínseca

El valor de viscosidad intrínseca (IV) se incrementa con el peso molecular de un polímero. La viscosidad intrínseca de la fracción XCU y la XCS se mide en decalina a 135°C según la norma DIN EN ISO 1628-1 y -3.

45 d) Pesos moleculares

50 El peso molecular promedio en peso M_w , peso molecular promedio en número, el peso molecular z y la distribución de peso molecular ($MWD = M_w/M_n$ en la que M_n es el peso molecular promedio en número y M_w es el peso molecular promedio en peso) se miden mediante un método basado en la norma ISO 16014-1:2003 y la norma ISO 16014-4:2003. Se utilizó un instrumento Waters Alliance GPCV 2000, equipado con detector del índice de refracción y viscosímetro en línea con 3 columnas de gel TSK (GMHXL-HT) de TosohHaas y 1,2,4-triclorobenceno (TCB, estabilizado con 200 mg/l de 2,6-Ditertbutil-4-metil-fenol) como disolvente a 145°C y a un caudal constante de 1 ml/min. Se inyectaron 216,5 μl de solución de muestra por análisis. El conjunto de columna se calibró utilizando calibración relativa con 19 estándares de poliestireno (PS) de MWD estrecha en el intervalo de 0,5 kg/mol a 11500 kg/mol y un conjunto de estándares de polipropileno anchos bien caracterizados. Todas las muestras se prepararon disolviendo 5 - 10 mg de polímero en 10 ml (a 160°C) de TCB estabilizado (igual que la fase móvil) y manteniendo agitación continua durante 3 horas antes del muestreo en el instrumento de GPC.

60 En el caso de PP, las constantes son: K: 19×10^{-3} ml/g y a: 0,725 para PP

e) Cuantificación de microestructura mediante espectroscopía ^{13}C -RMN

65 Se utilizó espectroscopía por resonancia magnética nuclear (RMN) cuantitativa para cuantificar la isotacticidad, regiorregularidad y el contenido de comonomero de los polímeros.

Se registraron espectros de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN cuantitativos en el estado en solución utilizando un espectrómetro de RMN Bruker Advance III 400 que funcionaba a 400,15 y 100,62 MHz para ^1H y ^{13}C respectivamente. Todos los espectros se registraron utilizando un cabezal de sonda de temperatura ampliada de 10 mm optimizado para ^{13}C a 125°C utilizando nitrógeno gaseoso para todos los componentes neumáticos.

5 Para homopolímeros de polipropileno, se disolvieron aproximadamente 200 mg de material en 1,2-tetracloroetano-*d*₂ (TCE-*d*₂). Para garantizar una solución homogénea, después de la preparación de la muestra inicial en un bloque térmico, el tubo de RMN se calentó adicionalmente en un horno rotatorio durante, como mínimo, 1 hora. En el momento de la inserción en el imán, el tubo se hizo girar a 10 Hz. Esta configuración se seleccionó principalmente para la elevada resolución necesaria para la cuantificación de la distribución de la tacticidad. {busico01, busico97} Se empleó excitación por pulso único convencional utilizando NOE y el esquema de desacoplamiento WALTZ16 binivel {zhou07,busico07}. Se captaron un total de 8192 (8k) transitorios por espectro.

15 Para copolímeros de etileno-propileno, se disolvieron aproximadamente 200 mg de material en 3 ml de 1,2-tetracloroetano-*d*₂ (TCE-*d*₂) junto con acetilacetato de cromo (III) (Cr(acac)₃) dando como resultado una solución 65 mM de agente de relajación en el disolvente {singh09}. Para garantizar una solución homogénea, después de la preparación de la muestra inicial en un bloque térmico, el tubo de RMN se calentó adicionalmente en un horno rotatorio durante, como mínimo, 1 hora. En el momento de la inserción en el imán el tubo se hizo girar a 10 Hz. Esta configuración se seleccionó principalmente para la alta resolución y era cuantitativamente necesaria para la cuantificación precisa del contenido de etileno. Se empleó excitación por pulso único convencional sin NOE, utilizando un ángulo de la punta optimizado, 1 s de retardo de reciclado y un esquema de desacoplamiento WALTZ16 binivel {zhou07,busico07}. Se adquirieron un total de 6144 (6k) transitorios por espectro.

20 Los espectros de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN cuantitativa se procesaron, se integraron y se determinaron propiedades cuantitativas relevantes a partir de las integrales utilizando programas informáticos patentados.

25 Para copolímeros de etileno-propileno todos los desplazamientos químicos se referenciaron indirectamente al grupo metileno central del bloque de etileno (EEE) a 30,00 ppm utilizando el desplazamiento químico del disolvente. Este enfoque permitía una referenciación comparable incluso cuando esta unidad estructural no estaba presente.

30 Para homopolímeros de polipropileno, todos los desplazamientos químicos se referencian internamente al elemento pentavalente isotáctico de metilo (m_{mmm}) a 21,85 ppm.

35 Se observaron señales características correspondientes a regiodefectos {resconi00, cheng84, wang00} o al comonomero.

La distribución de tacticidad se cuantificó a través de integración de la región de metilo entre 23,6-19,7 ppm corrigiendo para cualesquiera sitios no relacionados con las estereosecuencias de interés. {busico01, busico97}.

40 Específicamente la influencia de regiodefectos y el comonomero sobre la cuantificación de la distribución de tacticidad se corrigió mediante sustracción de integrales de regiodefecto y comonomero representativas de las regiones de la integral específicas de las estereosecuencias.

45 La isotacticidad se determinó a nivel del elemento pentavalente y se describió como el porcentaje de secuencias de elemento pentavalente isotáctico (m_{mmm}) con respecto a todas las secuencias de elemento pentavalente:

$$[\text{m}_{\text{mmm}}] \% = 100 * / \text{m}_{\text{mmm}} / \text{suma de todos los elementos pentavalentes}$$

50 La presencia de regiodefectos eritro 2,1 se indicó mediante la presencia de los dos sitios metilo a 17,7 y 17,2 ppm y se confirmó mediante otros sitios característicos.

No se observaron señales características correspondientes a otros tipos de regiodefectos {resconi00}.

55 La cantidad de regiodefectos eritro 2,1 se cuantificó utilizando la integral promedio de los dos sitios metilo característicos a 17,7 y 17,2 ppm:

$$P_{21e} = (I_{e6} + I_{e8}) / 2$$

60 La cantidad de propeno insertado primario 1,2 se cuantificó en base a la región metilo con corrección emprendida para sitios incluidos en esta región no relacionados con la inserción primaria y para sitios de inserción primaria excluidos de esta región:

$$P_{12} = I_{\text{CH}_3} + P_{12e}$$

65 La cantidad total de propeno se cuantificó como la suma de propeno insertado primario y todos los demás regiodefectos presentes:

$$P_{\text{total}} = P_{12} + P_{21e}$$

El porcentaje molar de regiodefectos eritro 2,1 se cuantificó con respecto a todo el propeno:

$$[21e] \% \text{ molar} = 100 * (P_{21e} / P_{\text{total}})$$

Para copolímero, se observaron señales características correspondientes a la incorporación de etileno {cheng84}.

Con regiodefectos también observados {resconi00, cheng84, wang00} se requería la corrección para la influencia de dichos defectos sobre el contenido de comonomero.

La fracción molar de etileno en el polímero se cuantificó utilizando el método de Wang et. al. {wang00} a través de integración de múltiples señales por toda la región espectral de un espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ adquirido utilizando condiciones definidas. Este método se seleccionó por su precisión, naturaleza robusta y capacidad para explicar la presencia de regiodefectos cuando es necesario. Las regiones integrales se ajustaron ligeramente para incrementar la aplicabilidad a un intervalo más amplio de contenidos de comonomero.

La incorporación de comonomero en porcentaje molar en el polímero se calculó a partir de la fracción molar según:

$$E[\% \text{ molar}] = 100 * fE$$

La incorporación de comonomero en porcentaje en peso en el polímero se calculó a partir de la fracción molar según:

$$E[\% \text{ en peso}] = 100 * (fE * 28,05) / ((fE * 28,05) + ((1-fE) * (42,08)))$$

La distribución de secuencia del comonomero a nivel de tríada se determinó utilizando el método de Kakugo y otros {Kakugo82} a través de integración de múltiples señales por toda la región espectral de un espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ adquirido utilizando condiciones definidas. Este método se seleccionó por su naturaleza robusta. Las regiones integrales se ajustaron ligeramente para incrementar la aplicabilidad a un intervalo más amplio de contenidos de comonomero.

El porcentaje molar de una secuencia de tríada de comonomero dada en el polímero se calculó a partir de la fracción molar determinada mediante el método de Kakugo et al. {Kakugo82} según:

$$\text{XXX} [\% \text{ molar}] = 100 * f\text{XXX}$$

La incorporación de comonomero en fracción molar en el polímero, según se determina a partir de la distribución de secuencia del comonomero a nivel de tríada, se calcularon a partir de la distribución de tríada utilizando relaciones necesarias conocidas {Randall89}:

$$f\text{XEX} = f\text{EEE} + f\text{PEE} + f\text{PEP}$$

$$f\text{XPX} = f\text{PPP} + f\text{EPP} + f\text{EPE}$$

donde PEE y EPP representan la suma de las secuencias reversibles PEE/EEP y EPP/PPE respectivamente.

La aleatoriedad de la distribución del comonomero se cuantificó como la cantidad relativa de secuencias de etileno aisladas en comparación con todo el etileno incorporado. La aleatoriedad se calculó a partir de la distribución de secuencias de tríada utilizando la relación:

$$R(E) [\%] = 100 * (f\text{PEP} / f\text{XEX})$$

busico01
Busico, V., Cipullo, R., Prog. Polym. Sci. 26 (2001) 443

busico97
Busico, V., Cipullo, R., Monaco, G., Vacatello, M., Segre, A.L., Macromolecules 30 (1997) 6251

zhou07
Zhou, Z., Kuemmerle, R., Qiu, X., Redwine, D., Cong, R., Taha, A., Baugh, D. Winniford, B., J. Mag. Reson. 187 (2007) 225

busico07
Busico, V., Carbonniere, P., Cipullo, R., Pellecchia, R., Severn, J., Talarico, G., Macromol. Rapid Commun. 2007, 28,

1128

resconi00

Resconi, L., Cavallo, L., Fait, A., Piemontesi, F., Chem. Rev. 2000, 100, 1253

5

wang00

Wang, W-J., Zhu, S., Macromolecules 33 (2000), 1157

cheng84

10 Cheng, H. N., Macromolecules 17 (1984), 1950

singh09

Singh, G., Kothari, A., Gupta, V., Polymer Testing 28 5 (2009), 475

15

kakugo82

Kakugo, M., Naito, Y., Mizunuma, K., Miyatake, T. Macromolecules 15 (1982) 1150

randall89

Randall, J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. Phys. 1989, C29, 201

20

f) Temperaturas de fusión y de cristalización

25 Las temperaturas de fusión y de cristalización T_m y T_c se determinan según la norma ISO 11357-1, -2 y -3 con un aparato TA-Instruments 2920 Dual-Cell con aparato de refrigeración RSC y estación de datos. Se aplica una velocidad de calentamiento y enfriamiento de 10°C/m in en un ciclo de calor/frío/calor entre +23 y +210°C, siendo la temperatura de cristalización T_c determinada en la etapa de enfriamiento y siendo la temperatura de fusión T_m determinada en la segunda etapa de calentamiento.

g) Resistencia al impacto con entalla Charpy

30

La resistencia al impacto Charpy se determinó según la norma ISO 179-1eA:2000 en muestras con entalla en forma de V de 80x10x4 mm³ a 23°C (resistencia al impacto Charpy (23°C)), -20 °C (resistencia al impacto Charpy (-20°C)) y -40°C (resistencia al impacto Charpy (-40°C)). Cuando no se indica lo contrario, se utilizó una velocidad de impacto estándar de 2,9 m/s.

35

Las muestras de prueba se prepararon mediante moldeo por inyección utilizando una maquinaria IM V 60 TECH en línea según la norma ISO 1872-2. La temperatura del fundido era de 200°C y la temperatura del molde era de 40°C.

h) Módulo de tracción

40

Las propiedades de resistencia a la tracción se determinaron según la norma ISO 527-2. Se utilizaron muestras moldeadas por compresión de tipo 1A, que se prepararon según la norma ISO 1872-2.

45 El módulo de tracción (en MPa) se determinó según la norma ISO 527-2. La medición se realizó a una temperatura de 23°C con una velocidad de alargamiento de 1 mm/m in.

2. Composiciones:**Catalizador:**

50

Se preparó un catalizador sin soporte (III), tal como se describe en el ejemplo 5 del documento WO 03/051934, mientras se utilizaba un metaloceno asimétrico dicloruro de dimetilsilil [(2-metil-(4'-tert.butil)-4-fenil-indenil)(2-isopropil-(4'-tert.butil)-4-fenil-indenil)]circonio.

55 En los ejemplos comparativos a base de ZN, el sistema catalizador era un catalizador modificado con Vinilciclohexilo (VHC) preparado según el ejemplo 1 del documento WO99/24479, en combinación con cocatalizador trietilaluminio (TEA) y como donador externo ED dicitlopentildimetoxisilano (donador D) o dietilaminotrietoxisilano (donador U).

Polimerización:

60

65 Los ejemplos de la invención y comparativos a base de SSC se prepararon en un reactor a escala de laboratorio de 2 l llenado inicialmente con N₂ a 1 bar gauge. Se añadieron en primer lugar catalizador, una pequeña cantidad de trietilaluminio e hidrógeno en el reactor. Se alimentó polipropileno líquido y se llevó a cabo una prepolimerización a 20°C durante 6 min. La agitación comenzó y la temperatura se incrementó a una temperatura de punto de ajuste de 70°C. Pueden encontrarse datos adicionales en la tabla 1. En estas condiciones, se llevó a cabo la polimerización del componente matriz. En una etapa posterior en el mismo recipiente en presencia de las partículas de la matriz

con catalizador aún activo, se realizó una polimerización en fase gaseosa para formar la fase dispersa de etileno-propileno. La temperatura de funcionamiento en la fase gaseosa era 80°C, véase de nuevo la tabla 1. Esta elevada temperatura y el hecho de que el etileno estuviera actuando como un agente de transferencia de cadena condujeron a una caída de la viscosidad intrínseca de la fracción XCS producida. Se detuvo la alimentación de hidrógeno y la viscosidad intrínseca de la fracción XCS se reguló mediante la proporción C₂/C₃. Al final de la polimerización, el reactor se purgó.

Tabla 1 - Preparación de los ejemplos de la invención y los ejemplos comparativos a base de SSC:

10 Ejemplos:

	EJ1	EJ2	EJ3	EC1	EC2
Polimerización en masa					
Temperatura [°C]	70	70	70	70	70
Presión [bar]	30	30	30	30	30
Presión parcial de H ₂ [bar]	0,9	1,1	1,0	0,9	0,8
Tiempo de residencia [h]	1,0	1,0	1,0	0,9	0,8
Polimerización en fase gaseosa					
Temperatura [°C]	80	80	80	80	80
Presión [bar]	18	18	18	18	18
C ₂ /C ₃ [mol/mol]	0,90	1,00	2,33	0,25	3,00
Tiempo de residencia [h]	1,3	1,3	1,0	2,5	0,9

15 El copolímero de impacto de etileno-propileno comercial EF015AE (disponible de Borealis Polyolefine GmbH, Austria) que tiene un MFR de 18 g/10min, un contenido de XCS del 29,0% en peso y un contenido total de C₂ del 20,0% en peso, se utilizó como ejemplo comparativo 2. Otros ejemplos comparativos se prepararon utilizando tecnología Borstar® en una instalación que tenía un reactor de bucle y tres reactores de lecho fluido gaseoso conectados en serie. Los detalles del procedimiento respectivo pueden encontrarse en la tabla 2.

20 Tabla 2 Preparación de ejemplos comparativos basados en Ziegler-Natta:

	EC4	EC5	EC6
Donador	D	U	D
Proporción Al/Ti [mol/mol]	490	522	425
Proporción Al/donador [mol/mol]	39,6	25,4	20,0
Bucle			
T [°C]	85	75	85
Presión [bar]	54	56	55
H ₂ /C ₃ [mol/kmol]	15,2	17,4	11,1
Alimentación de C ₃ [kg/h]	199,6	200,1	196
Tiempo de residencia [h]	0,45	0,44	0,56
1° GPR (reactor de fase gaseosa)			
T[°C]	85	85	85
Presión [bar]	19	21	26
H ₂ /C ₃ [mol/kmol]	169	130	75
Alimentación de C ₃ [kg/h]	43,0	44,1	51,2
Tiempo de residencia [h]	2,0	1,9	1,6
Contenido de C ₂ [% en peso]	0,0	0,0	0,0
MFR [g/10min]	175	280	34

	EC4	EC5	EC6
Bucle dividido/1º GPR	49/51	49/51	47/53
2º GPR			
T [°C]	80	80	80
Presión [bar]	29	29	27
H ₂ /C ₃ [mol/-kmol]	127	75	125
C ₂ /C ₃ [mol/kmol]	802	514	457
Alimentación de C ₃ [kg/h]	60	80	50
Tiempo de residencia [h]	1,47	1,37	1,34
Contenido de C ₂ [% en peso]	13,7	10,4	7,2
3º GPR			
T [°C]	65	80	80
Presión [bar]	14	26	29
H ₂ /C ₂ [mol/kmol]	120	141	231
C ₂ /C ₃ [mol/kmol]	3572	508	438
Alimentación de C ₂ [kg/h]	14,5	24	60
Tiempo de residencia [h]	0,90	0,92	0,87
C ₂ [% en peso]	14,3	17,2	11,1
División 2º GPR/ 3º GPR	51/49	52/48	53/47

Después del procedimiento de polimerización, los materiales se granularon en presencia antioxidantes estándar y estabilizantes del procedimiento. La granulación se realizó en una extrusora de doble husillo (tipo PRISM TSE24E, diámetro del tornillo 24 mm, proporción L/d 48) con el siguiente perfil de temperatura: Zona 1; Zona 2; Zona 3; Zona 4; Zona 5; de 210°C; 215°C; 220°C; 215°C; 210°C con secuentemente. La velocidad del husillo se ajustó a 250 rpm y el rendimiento a 3 kg/h. El polímero se secó en un horno, asistido por un flujo de nitrógeno caliente, y se analizaron las muestras. Los resultados se resumen en las tablas 3 y 4. La figura 1 muestra la clara ventaja mecánica de los ejemplos de la invención, visible como una relación mejorada entre resistencia al impacto y módulo.

5

10 Tabla 3 - Caracterización de los ejemplos de la invención

	EJ1	EJ2	EJ3
MFR ₂ -Matriz [g/10min]	210	300	350
MFR ₂ -total [g/10min]	39	88	32
XS [% en peso]	30,6	29,7	30,6
C ₂ -total [% en peso]	14,2	12,7	21,2
IV (XU) [dl/g]	1,04	0,91	0,91
Mw (XU) [kg/mol]	103	90	88
MWD (XU) [-]	2,6	2,7	2,8
C ₂ (XS) [% en peso]	46,4	42,8	69,2
IV (XS) [dl/g]	2,10	2,12	2,51
Mw (XS) [kg/mol]	203	201	305
MWD (XS) [-]	3,0	3,0	3,3
IV(XS) / IV(XU) [-]	2,02	2,33	2,76
Tm (PP) = Tm (XU) [°C]	154	154	154
Tc [°C]	117	117	118
Tm (PE)	-	-	-

ES 2 527 640 T3

	EJ1	EJ2	EJ3
Módulo de tracción [MPa]	660	710	695
Charpy NIS 1eA +23°C [kJ/m ²]	54,0	47,0	38,8
Charpy NIS 1eA -20°C [kJ/m ²]	17,0	13,0	13,0
Charpy NIS 1eA -40°C [kJ/m ²]	15,0	11,0	11,3

Tabla 4 - Caracterización de los ejemplos comparativos

	EC1	EC2	EC3	EC4	EC5	EC6
MFR ₂ -Matriz [g/10min]	250	180	85	175	280	34
MFR ₂ -total [g/10min]	65	53	18	43	40	13
XS [% en peso]	36,9	22,8	29,0	28,6	32,5	28,9
C ₂ -total [% en peso]	6,5	16,8	20,0	12,0	17,8	11,5
IV (XU) [dl/g]	1,0	1,2	1,7	1,2	0,9	2,0
Mw (XU) [kg/mol]	96	121	297	202	130	n.d.
MWD (XU) [-]	2,7	4,9	4,9	4,4	4,0	n.d.
C ₂ (XS) [% en peso]	17,1	73,7	65,5	42,5	46,0	34,5
IV (XS) [dl/g]	1,8	2,6	3,0	2,2	2,3	1,8
Mw (XS) [kg/mol]	190	371	443	265	280	n.d.
MWD (XS) [-]	3,1	4,6	6,2	4,5	4,2	n.d.
IV(XS) / IV(XU) [-]	1,8	2,2	1,8	1,8	2,6	0,9
T _m = T _m (XU) [°C]	153	154	165	166	165	165
T _c [°C]	117	118	112	127	127	126
Módulo de tracción [MPa]	400	745	840	1317	1108	1102
Charpy NIS 1eA +23°C [kJ/m ²]	64,3	3,6	33,0	7,8	9,2	26,8
Charpy NIS 1eA -20°C [kJ/m ²]	12,0	3,5	7,0	5,3	6,0	7,2
Charpy NIS 1eA -40°C [kJ/m ²]	10,8	2,9	4,5	4,8	5,4	n.d.
n.d. - no determinado						

REIVINDICACIONES

1. Resina de polipropileno heterofásica que tiene un MFR₂ según la norma ISO 1133 a 230°C/2,16kg de 25 a 95 g/10 min que comprende una matriz homopolimérica de polipropileno cristalina (A) y una fase copolimérica de propileno/etileno o polipropileno/alfaolefina amorfa (B) dispersada dentro de la matriz, en la que la resina de polipropileno heterofásica tiene
- del 35 al 75% en peso de una fracción insoluble en p-xileno a 25°C (XCU) con una viscosidad intrínseca de menos de 1,1 dl/g, determinada según la norma DIN EN ISO 1628-1 y -3, y un punto de fusión de más de 150°C, y
 - del 25 al 65% en peso de una fracción soluble en p-xileno a 25°C (XCS) con una viscosidad intrínseca de 2,0 a 5,0 dl/g, determinada según la norma DIN EN ISO 1628-1 y -3, un contenido de etileno y/o alfaolefina en el intervalo del 40 al 70% en peso, en base al peso total de la fracción XCS, y ausencia de punto de fusión, en un análisis por DSC en el intervalo entre 0 y 300°C, y la resina de polipropileno heterofásica tiene una resistencia al impacto con entalla Charpy a -20°C, como mínimo, de 12,5 kJ/m², determinada según la norma ISO 179-1/1eA.
2. Resina de polipropileno heterofásica, según la reivindicación 1, en la que la fracción XCU tiene un índice de fluidez, como mínimo, de 200 g/10 min determinado según la norma ISO 1133 a 230°C/2,16 kg.
3. Resina de polipropileno heterofásica, según la reivindicación 1 ó 2, en la que la fracción XCS tiene un peso molecular promedio en peso M_w de 250 a 900 kg/mol medido mediante GPC según la norma ISO 16014-1 y 4.
4. Resina de polipropileno heterofásica, según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la fracción XCS tiene una distribución de peso molecular (MWD) de 1,0 a 4,0 medida mediante GPC según la norma ISO 16014-1 y 4.
5. Resina de polipropileno heterofásica, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la resina tiene una resistencia al impacto con entalla Charpy a +23°C, como mínimo, de 30 kJ/m², determinada según la norma ISO 179-1/1 eA.
6. Resina de polipropileno heterofásica, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la resina tiene una resistencia al impacto con entalla Charpy a -40°C, como mínimo, de 11 kJ/m², determinada según la norma ISO 179-1/1eA.
7. Resina de polipropileno heterofásica, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la resina se ha producido en un procedimiento de fases múltiples.
8. Resina de polipropileno heterofásica, según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la resina de polipropileno tiene un módulo de tracción, como mínimo, de 600 MPa, cuando se determina según la norma ISO 527-2 sobre muestras moldeadas por compresión de tipo 1A producidas según la norma ISO 1872-2.
9. Resina de polipropileno heterofásica, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la resina se ha producido en presencia de un sistema catalizador que comprende un catalizador asimétrico.
10. Resina de polipropileno heterofásica, según la reivindicación 9, en la que el catalizador asimétrico es dicloruro de dimetilsilil [(2-metil-(4'-tert.butil)-4-fenil-indenil)(2-isopropil-(4'-tert.butil)-4-fenil-indenil)]-circonio.
11. Utilización de la resina de polipropileno heterofásica, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, para producir un artículo.
12. Composición heterofásica que comprende una resina de polipropileno heterofásica, según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, y aditivos en una cantidad de hasta el 10% en peso.
13. Procedimiento para producir una resina de polipropileno heterofásica, en el que el procedimiento comprende
- (i) como mínimo una etapa de homopolimerización de polipropileno en masa líquido llevada a cabo a una temperatura de 80 a 90°C, y
 - (ii) como mínimo una etapa de copolimerización de propileno/etileno y/o propileno alfaolefina en fase gaseosa llevada a cabo a una temperatura de 55 a 90°C, y
- en el que la etapa de homopolimerización de polipropileno en masa líquido (i) se lleva a cabo antes de la etapa de copolimerización en fase gaseosa (ii), el sistema catalizador utilizado comprende un catalizador de sitio único asimétrico, y la proporción molar entre alimentación de comonomero y propileno en la etapa de copolimerización (ii) es de 0,6 a 2,6.

Figura 1

