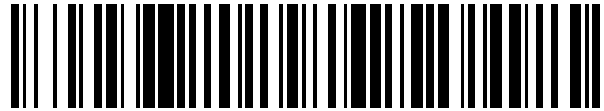


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 550 044**

51 Int. Cl.:

C08L 23/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.04.2012 E 12165430 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.07.2015 EP 2657285**

54 Título: **Polipropileno moldeado con alto contenido de forma beta**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
04.11.2015

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**TRANCHIDA, DAVIDE;
KANDIOLLER, GOTTFRIED y
RESONI, LUIGI**

74 Agente/Representante:

MIR PLAJA, Mireia

ES 2 550 044 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 moldeado con alto contenido de forma beta

5 Descripción

[0001] La presente invención se refiere a un polipropileno moldeado (por compresión) y no nucleado, con un alto contenido de forma beta. Particularmente, la presente invención se refiere a un polipropileno isotáctico moldeado (por compresión), de tipo metaloceno y no nucleado, con un alto contenido de forma beta.

10

[0002] Hasta el momento, en la bibliografía no se ha informado de la aparición de forma beta en polipropileno isotáctico basado en metaloceno, cristalizado y fundido (MC-iPP). Únicamente cuando se adicionan agentes nucleantes, puede observarse la aparición de forma beta para estos polímeros. Busse et al (*J. Macromolecules* 2000, 33, 8775-8770) describen la aparición de fase beta en MC-iPP (concentración de defectos según se determina por ^{13}C -NMR: 1,1%) solamente tras la adición del agente nucleante dicarboxamida de N,N-diciclohexil-2,6-naftaleno (0,3% en peso). En ausencia del agente nucleante, no se observó fase beta. Krache et al (*Macromolecules* 2007, 40, 6871-6878) describen la competición entre polimorfos alfa, beta y gamma en MC-iPP beta-nucleado. Observaron que la adición de un 1% en peso de un agente beta-nucleante típico no era suficiente para desarrollar ninguna cantidad apreciable de modificación beta, mientras que, comparativamente, la misma cantidad de agente nucleante adicionado a un iPP de Ziegler-Natta (ZN-iPP) conduce a prácticamente un 100% de forma beta.

15

20

[0003] El documento WO-A-2010/57841 da a conocer un copolímero de propileno con polimorfos con un alto contenido beta mediante la adición de un agente betanucleante.

25

[0004] No obstante, los catalizadores de ZN presentan la desventaja de que, en el polímero resultante, se encuentran residuos polares como cloro, aluminio, titanio, magnesio o silicio que se originan por el catalizador Ziegler-Natta utilizado. Dichos residuos pueden tener un impacto negativo sobre los productos deseados, por ejemplo, productos moldeados. Por contraposición a esto, con un catalizador metaloceno es obtenible un polipropileno que está esencialmente exento de residuos no deseados.

30

[0005] Por ello, el objetivo de la presente invención es proporcionar un producto de polipropileno moldeado que evite las desventajas del contenido de residuos de catalizadores ZN, pero que siga presentando un contenido considerable de fase beta. Por otra parte, es un objetivo de la presente invención evitar el uso de agentes nucleantes.

35

[0006] La presente invención se basa en el hallazgo de que se obtiene un polipropileno con fase β moldeando o moldeando por compresión un homopolímero de propileno altamente isotáctico.

[0007] Por lo tanto, en un primer aspecto, la presente invención se refiere a un producto de homopolímero de polipropileno moldeado, que comprende por lo menos un 90% en peso de un homopolímero de polipropileno que tiene

40

(a) una isotacticidad en pentadas (mmmm) igual o superior al 98,0% molar según se determina mediante espectroscopia de ^{13}C NMR, y

(b) una temperatura de fusión (T_m), medida por calorimetría diferencial de barrido (DSC), de por lo menos 140,0 °C, y

45

(c) un contenido de fase beta comprendido entre el 10 y el 90%, en donde dicha fase β se mide por medio de dispersión de rayos X de ángulo amplio (WAXS),

en donde el producto de polipropileno moldeado está exento de agente betanucleante.

50

[0008] El producto de homopolímero de polipropileno moldeado según la invención comprende por lo menos un 90% en peso de un homopolímero de polipropileno según se ha descrito anteriormente. En otras realizaciones de la invención, el producto de homopolímero de polipropileno moldeado comprende por lo menos un 95% en peso, por lo menos un 97% en peso o por lo menos un 99% en peso de un homopolímero de polipropileno según se describe en la presente. En otra realización de la invención, el producto de homopolímero de polipropileno moldeado comprende un 100% en peso, como mucho un 99,9% en peso, como mucho un 99,7% en peso, como mucho un 99,5% en peso o un 99,2% en peso de un homopolímero de polipropileno según se describe en la presente. Debe entenderse que toda combinación de límites inferiores y superiores que se han proporcionado más arriba se considera como dada a conocer, por ejemplo que el producto de homopolímero de polipropileno según la invención comprenda un homopolímero de polipropileno de acuerdo con lo descrito en la presente en el intervalo de entre el 90% en peso y el 100% en peso, o por ejemplo en el intervalo de entre el 90% en peso y el 99,7% en peso. En una realización, el homopolímero de polipropileno es el único polímero dentro del producto de homopolímero de polipropileno moldeado. Todavía en otra realización preferida, el producto de homopolímero de polipropileno moldeado está compuesto por el homopolímero de propileno según se describe en la presente.

60

5 **[0009]** Existe una diferencia crucial en la microestructura de las cadenas entre polipropilenos producidos con un catalizador metalloceno y un catalizador Ziegler-Natta. La regularidad de las cadenas de polipropileno basado en metalloceno se reduce por estéreo- y regio-defectos, mientras que la regularidad de las cadenas de polipropilenos basados en Ziegler-Natta se reduce únicamente por los estéreo-defectos. Es importante indicar que el presente homopolímero de polipropileno es un homopolímero de propileno isotáctico de tipo metalloceno.

10 **[0010]** La expresión homopolímero que se usa en la presente invención se refiere a un polipropileno que está compuesto sustancialmente, es decir, en por lo menos un 99,5% en peso, más preferentemente en por lo menos un 99,8% en peso, por unidades de propileno. En una realización preferida, en el homopolímero de propileno son detectables únicamente unidades de propileno. El contenido de comónómeros se puede determinar con espectroscopia de ^{13}C NMR, tal como se descrito posteriormente en los ejemplos.

15 **[0011]** Además es importante indicar que el producto de homopolímero de propileno moldeado según la presente invención está exento de agentes nucleantes.

20 **[0012]** El homopolímero de propileno se puede definir por su estéreo-regularidad, es decir, por su isotacticidad en pentadas. Así, se prefiere que el homopolímero de propileno tenga una isotacticidad en pentadas (mmmm) bastante alta, es decir, igual o superior al 98,0% molar, más preferentemente igual o superior al 98,5% molar, todavía más preferentemente igual o superior al 99,0% molar, aún más preferentemente en el intervalo de entre igual o superior al 98,5 y por debajo del 100,0% molar, por ejemplo entre igual o superior al 98,9 e igual o por debajo del 99,8% molar.

25 **[0013]** Por otro lado, el contenido de estéreo-secuencias mrrm será preferentemente bastante bajo. Por consiguiente, se prefiere que los estéreo-defectos mrrm del homopolímero de propileno estén preferentemente por debajo del 1,0% molar, más preferentemente que sean iguales o inferiores el 0,8% molar, aún más preferentemente iguales o inferiores al 0,5% molar, todavía más preferentemente en el intervalo de entre iguales o superiores al 0,0 e iguales o inferiores al 1,0% molar, aún más preferentemente en el intervalo de entre iguales o superiores al 0,0 e iguales o inferiores al 0,5% molar.

30 **[0014]** En una realización, el homopolímero de propileno isotáctico, por ejemplo el homopolímero de propileno isotáctico basado en metalloceno, contiene una cantidad detectable de regio-defectos, es decir, regio-defectos 2,1 eritro. Por consiguiente, el homopolímero de propileno isotáctico, por ejemplo el homopolímero de propileno isotáctico basado en metalloceno, tiene preferentemente regio-defectos 2,1 eritro entre iguales o superiores al 0,0 ó iguales o inferiores al 1,2% molar, por ejemplo entre iguales o superiores al 0,1 e iguales o inferiores al 1,2% molar según se determina mediante espectroscopia de ^{13}C NMR. Preferentemente, el homopolímero de propileno isotáctico, por ejemplo el homopolímero de propileno isotáctico basado en metalloceno, se caracteriza por una concentración bastante baja de regio-errores, por ejemplo regio-defectos <2,1>eritro, en comparación con polipropilenos basados en metalloceno conocidos. Por consiguiente, se prefiere que el homopolímero de propileno de la presente invención, por ejemplo el homopolímero de propileno isotáctico basado en metalloceno, tenga regio-defectos <2,1>eritro entre iguales o superiores al 0,0 e iguales o inferiores al 1,2% molar, por ejemplo entre iguales o superiores al 0,1 e iguales o inferiores al 1,2% molar, más preferentemente entre iguales o superiores al 0,0 e iguales o inferiores al 0,9% molar, por ejemplo entre iguales o superiores al 0,1 e iguales o inferiores al 0,9% molar, todavía más preferentemente entre iguales o superiores al 0,00 e iguales o inferiores al 0,80% molar, por ejemplo entre iguales o superiores al 0,10 e iguales o inferiores al 0,80% molar, aún más preferentemente entre iguales o superiores al 0,00 e iguales o inferiores al 0,70% molar, por ejemplo entre iguales o superiores al 0,10 e iguales o inferiores al 0,70% molar, determinados por espectroscopia de ^{13}C .

45 **[0015]** Además, el homopolímero de propileno se puede definir por la temperatura de fusión (T_m). De este modo, se valora que el homopolímero de propileno tenga una temperatura de fusión (T_m), medida por calorimetría diferencial de barrido (DSC), de por lo menos 140,0 °C, más preferentemente de por lo menos 147 °C. El límite superior de la temperatura de fusión (T_m) puede venir dado como 175°C, 173°C, 171°C ó 170°C. De este modo, se valora en particular que la temperatura de fusión (T_m), medida por calorimetría diferencial de barrido (DSC), del homopolímero de propileno esté en el intervalo de entre 140 y 175 °C, más preferentemente en el intervalo de entre 147 y 175 °C, aún más preferentemente en el intervalo de entre 150 y 175 °C, por ejemplo en el intervalo de entre 153 y 175 °C.

55 **[0016]** Tal como se pone de manifiesto a partir de la expresión "homopolímero de propileno", la presente invención no define una composición de polímeros diferentes. Por consiguiente, el homopolímero de propileno puede comprender otros aditivos aunque no componentes poliméricos diferentes al homopolímero. Se prefiere especialmente que el homopolímero de propileno esté exento de agentes nucleantes, en particular exento de agentes β -nucleantes y/o agentes α -nucleantes.

60 **[0017]** El homopolímero de propileno en el producto de homopolímero de propileno moldeado (por compresión) de acuerdo con la invención contiene sorprendentemente una cantidad considerable de fase beta (fase β , modificación β o forma β) de polipropileno cristalino. Por consiguiente, se valora que el homopolímero de propileno en el producto moldeado (por compresión) tenga un contenido de fase beta igual o superior al 10%, igual o superior al 12%, en donde

5 dicha fase β se ha medido sobre muestras moldeadas por compresión, preferentemente sobre muestras moldeadas por compresión preparadas según se define en la sección de ejemplos, por medio de dispersión de rayos X de ángulo amplio (WAXS). El límite superior del contenido de fase beta es preferentemente igual o inferior al 90 %, igual o inferior al 80 %, igual o inferior al 70 %. Debe entenderse que toda combinación de los límites inferiores y superiores dados está destinada a considerarse como dada a conocer, por ejemplo un intervalo de fase beta de entre el 12 y el 80 % o de entre el 12 y el 70 %.

10 **[0018]** Además, se prefiere que el homopolímero de propileno de la presente invención tenga un índice de fluidez (MFR) dado en un intervalo específico. Por consiguiente, se prefiere que en la presente invención el homopolímero de propileno tenga un MFR₂ (230 °C) no superior a 10,0 g/10 min, más preferentemente igual o inferior a 7,0 g/10 min, todavía más preferentemente inferior a 6,5 g/10 min. Como límite inferior, puede aportarse un valor de MFR₂ (230 °C) de 0,05 g/10 min. Debe entenderse que toda combinación de límites superiores con los inferiores se considera por la presente como dada a conocer.

15 **[0019]** El homopolímero de propileno de la presente invención se caracteriza preferentemente por un contenido de solubles en xileno en frío (XCS) bastante bajo, es decir, por un contenido de solubles en xileno en frío (XCS) igual o inferior al 1,5% en peso, más preferentemente igual o inferior al 1,0% en peso, aún más preferentemente igual o inferior al 0,8% en peso, por ejemplo igual o inferior al 0,5% en peso. Así, se valora en particular que el homopolímero de propileno de la presente invención tenga un contenido de solubles en xileno en frío (XCS) en el intervalo de entre 0,0 e igual o inferior al 1,5% en peso, más preferentemente en el intervalo de entre el 0,0 e igual o inferior al 1,0% en peso, aún más preferentemente en el intervalo de entre el 0,0 e igual o inferior al 0,8% en peso, por ejemplo en el intervalo de entre el 0,0 e igual o inferior al 0,5% en peso.

25 **[0020]** En una realización preferida, el producto de homopolímero de propileno moldeado (por compresión) tiene las mismas propiedades de micro-estructura, es decir, isotacticidad en pentadas mmmm y estéreo-defecto mrrm, temperatura de fusión, índice de fluidez y contenido de solubles en xileno en frío (XCS), y fase beta que el homopolímero de propileno.

30 **[0021]** El producto de homopolímero de propileno moldeado de la presente invención es preferentemente un homopolímero de propileno moldeado (por compresión). Sorprendentemente se ha hallado que la fase beta se forma tras el moldeo, en particular tras el moldeo por compresión.

35 **[0022]** Los términos “moldeo” o “moldeado” según esta invención se interpretan en sentido amplio y por lo tanto abarcan artículos obtenidos mediante cualquier tipo de procesos de formación por medio de moldeo. Los términos “moldeo” o “moldeado” abarcan en particular, por ejemplo, artículos moldeados por inyección, moldeados por compresión o extruidos. También se cubren combinaciones de estos procesos de formación, moldeo por extrusión-soplado, moldeo por inyección-soplado, moldeo por inyección y estirado-soplado. En el proceso del moldeo por compresión, el material de moldeo se coloca en una cavidad de molde y se calienta hasta una temperatura por encima de la temperatura de fusión (T_m). La cavidad del molde se cierra y se aplica una presión de fuerza superior que es mayor que la presión atmosférica. Después de esto el material se enfría, manteniéndose la presión opcionalmente durante la fase de enfriamiento. En el proceso de moldeo por inyección, el material de moldeo se alimenta a un barril calentado (donde se calienta y moldea) y se fuerza a pasar a una cavidad de moldeo donde se enfría bajo presión. En el proceso de extrusión, el material se calienta y se moldea en la extrusora y se empuja a través de una matriz. Con respecto a las definiciones de extrusión y moldeo se hace referencia al “Polypropylene Handbook”, Nello Pasquini, 2ª edición, Hanser.

45 **[0023]** Según la presente invención, un (producto de) homopolímero de propileno moldeado se ha fundido ya sea con o sin presión. A su vez, un (producto de) homopolímero de propileno moldeado por compresión se ha fundido bajo presión, es decir, una presión que es superior a la presión atmosférica.

50 **[0024]** El producto de homopolímero de propileno moldeado, en particular el producto de homopolímero de propileno moldeado por compresión de la presente invención, es preferentemente de un tamaño mayor que 30x5x0,6 mm. En particular, de la presente invención se excluirá el tamaño de 30x5x0,6 mm.

55 **[0025]** El producto de polímero moldeado según la presente invención se puede preparar mediante un proceso que comprende las siguientes etapas:

- 60 (a) calentar un polvo de homopolímero de propileno isotáctico a una temperatura igual o superior a la temperatura de fusión (T_m), medida por calorimetría diferencial de barrido (DSC), de dicho polvo, y mantener la temperatura durante por lo menos 1 minuto; y
(c) enfriar el homopolímero de propileno moldeado hasta temperatura ambiente.

[0026] El producto moldeado por compresión según la presente invención se puede preparar mediante un proceso que comprende las siguientes etapas:

- (a) calentar un polvo de homopolímero de propileno a una temperatura igual o superior a la temperatura de fusión (T_m), medida por calorimetría diferencial de barrido (DSC), de dicho polvo, y mantener la temperatura durante por lo menos 1 minuto; aplicar simultáneamente presión en el intervalo de entre 1 y 140 MPa
- (b) opcionalmente mantener la presión de la etapa (a) sin calentamiento adicional, y
- (c) enfriar el homopolímero de propileno moldeado por compresión hasta temperatura ambiente.

[0027] Por lo tanto, la expresión "polvo de polímero" o "polvo" se aplican indistintamente en la presente invención y definen preferentemente el polímero obtenido de manera directa a partir de polimerización, es decir, el "polímero tal como es", sin procesado adicional.

[0028] La totalidad de la presente invención, un (polvo de) homopolímero de propileno preferido es un (polvo de) homopolímero de propileno basado en metaloceno. Así, en una realización preferida durante la totalidad de la presente invención, la expresión "(polvo de) homopolímero de propileno" se puede sustituir por la expresión "(polvo de) homopolímero de propileno basado en metaloceno".

[0029] La expresión "igual o superior a la temperatura de fusión (T_m), medida por calorimetría diferencial de barrido (DSC), del homopolímero de propileno" en la etapa (a) significa una temperatura al menos tan alta como la temperatura T_m , según se mide mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC), del homopolímero de propileno a procesar, preferentemente significa un intervalo de temperaturas de entre T_m y 80 °C por encima de la temperatura T_m , más preferentemente significa un intervalo de temperaturas de entre T_m y 65 °C por encima de la temperatura T_m .

[0030] Alternativamente, la expresión "igual o superior a la temperatura de fusión (T_m), medida por calorimetría diferencial de barrido (DSC), del homopolímero de propileno" se puede proporcionar como un intervalo de temperaturas de entre T_m y 240 °C, más preferentemente de entre T_m y 230 °C, todavía más preferentemente de entre T_m y 220 °C, aún más preferentemente de entre T_m y 215 °C.

[0031] Alternativamente, la expresión "igual o superior a la temperatura de fusión (T_m), medida por calorimetría diferencial de barrido (DSC), del homopolímero de propileno" se puede proporcionar en términos absolutos, es decir un intervalo de entre 165 °C y 240 °C, preferentemente entre 170 °C y 230 °C, más preferentemente entre 180 °C y 220 °C, por ejemplo entre 185 °C y 215 °C.

[0032] En una realización preferida, el polvo de homopolímero de propileno no solamente se expone a una cierta temperatura sino también a una cierta presión. Por consiguiente, se prefiere que durante toda la etapa (a) se aplique una presión específica. Así, en algunas realizaciones, la presión inferior dada para la etapa (a) puede ser 1 MPa, 3 MPa, 5 MPa, 8 MPa, ó 10 MPa. La presión superior se puede dar como 140 MPa, 120 MPa, 110 MPa, 100 MPa, 90 MPa, u 80 MPa. Debe entenderse que los límites superiores e inferiores según se proporcionan en la presente se pueden combinar entre sí. Por otra parte, se prefiere que durante la aplicación de presión, esta se mantenga constante. En una realización preferida, la presión está entre 2 y 100 MPa, más preferentemente entre 3 y 80 MPa, por ejemplo entre 5 y 50 MPa.

[0033] La temperatura y opcionalmente la presión aplicada en la etapa (a) se mantendrá durante un cierto tiempo. Preferentemente, la temperatura y opcionalmente la presión se deberían mantener durante al menos 1 minuto, tal como por ejemplo entre 1 y 15 minutos. En algunas realizaciones, el límite inferior del tiempo es 1 minuto, 2 minutos, 3 minutos, ó 4 minutos. En algunas realizaciones, límite superior del tiempo es 15 minutos, 13 minutos, 10 minutos, 7 minutos.

[0034] Por consiguiente, en la etapa (a), la temperatura y opcionalmente la presión se mantiene preferentemente durante por lo menos 1 minuto, tal como por ejemplo entre 1 y 15 minutos. En algunas realizaciones, el límite inferior del tiempo es 1 minuto, 2 minutos, 3 minutos, ó 4 minutos. En algunas realizaciones, el límite superior del tiempo es 15 minutos, 13 minutos, 10 minutos, 7 minutos. Debe entenderse que cada límite inferior se puede combinar con uno cualquiera de los límites superiores. Así, en una realización preferida, la presión se mantiene preferentemente durante entre 2 y 7 minutos.

[0035] En la etapa opcional (b), se aplica presión sobre el homopolímero de propileno preferentemente sin calentamiento adicional. Preferentemente, los valores e intervalos de presión, respectivamente, descritos para la etapa (a) son igualmente aplicables para la etapa (b). Más preferentemente, en la etapa (b) la presión de la etapa (a) se mantiene sin calentamiento adicional. Más preferentemente, la presión de la etapa (b) difiere en no más de 1 MPa, preferentemente en no más de 0,5 MPa, por ejemplo en no más de 0,05 MPa con respecto a la presión aplicada en la etapa (a). En una realización específica, la presión de la etapa (a) y (b) son idénticas, es decir, no es detectable ninguna diferencia en la presión.

[0036] En una realización, la presión en la etapa (b) se mantiene durante entre 1 y 15 minutos. En algunas realizaciones, el límite inferior del tiempo es 1 minuto, 2 minutos, 3 minutos, ó 4 minutos. En algunas realizaciones, el límite superior del tiempo es 15 minutos, 13 minutos, 10 minutos, 7 minutos. En una realización, el producto de la etapa

(a) se transfiere para la etapa (b) a otra prensa mantenida a temperatura ambiente, aplicando así la presión de la etapa (a) y aguantando la presión mantenida durante entre 1 y 15 minutos, por ejemplo entre 2 y 10 minutos. Por consiguiente, en algunas realizaciones, el límite inferior del tiempo es 1 minuto, 2 minutos, 3 minutos, ó 4 minutos. En algunas realizaciones, el límite superior del tiempo es 15 minutos, 13 minutos, 10 minutos, 7 minutos.

5

[0037] Debe entenderse que cada límite inferior se puede combinar con uno cualquiera de los límites superiores. Así, en una realización preferida, la presión en la etapa (b) se mantiene preferentemente durante entre 2 y 7 minutos.

10

[0038] La expresión “temperatura ambiente” en el sentido de la presente invención es la temperatura del aire ambiental, es decir, entre 15 y 30 °C.

[0039] En la etapa (c), el producto obtenido en la etapa (a) o (b) se deja enfriar a temperatura ambiente.

15

[0040] En la etapa (c) no se obligatorio seleccionar una velocidad de enfriamiento específica. No obstante, pueden aplicarse velocidades de enfriamiento específicas, tales como una velocidad de enfriamiento seleccionada en un intervalo de 100 a 0,1 °C/minuto, más preferentemente en el intervalo de 50 a 1 °C/minuto.

20

[0041] En la medida en la que el procesado de polímeros implica volver a fundir y cristalizar un producto de homopolímero de propileno ya moldeado, es importante que la fusión y el enfriamiento del producto obtenido en el proceso anterior no afecte al contenido de fase beta en el producto de homopolímero de propileno moldeado tratado con una fusión/cristalización adicional. Para garantizar un contenido de fase beta en un producto de homopolímero de propileno moldeado adicionalmente, deben cumplirse las siguientes condiciones.

25

[0042] En una posible etapa (d), el producto obtenido de la etapa (c) se somete a un proceso de fusión. Así, el producto de homopolímero de propileno moldeado (por compresión) se calienta a una temperatura por encima de la temperatura de fusión (T_m), medida por calorimetría diferencial de barrido (DSC), del homopolímero de propileno. Se prefiere que la temperatura no sea demasiado alta de manera que la historia térmica del propileno no se destruya completamente. Por lo tanto, se prefiere que la temperatura aplicada no sea superior a 300 °C, preferentemente no superior a 250 °C, más preferentemente no superior a 230 °C. Por consiguiente, se valora que la temperatura esté en el intervalo de 180 a 300 °C, más preferentemente en el intervalo de 190 a 250 °C, por ejemplo en el intervalo de 195 a 230 °C.

30

[0043] Particularmente, la expresión “igual o superior a la temperatura de fusión (T_m), medida por calorimetría diferencial de barrido (DSC) del homopolímero de propileno” en la etapa (d) significa una temperatura al menos tan alta como la temperatura T_m según se mide por calorimetría diferencial de barrido (DSC), preferentemente significa un intervalo de temperaturas de T_m a 70 °C por encima de la temperatura T_m , más preferentemente significa un intervalo de temperaturas de T_m a 60 °C por encima de la temperatura T_m .

35

[0044] Además, se prefiere que la temperatura no se aplique durante demasiado tiempo. Preferentemente, los límites de tiempo son de 1 a 15 minutos. El límite inferior del tiempo de aplicación se puede seleccionar de entre 1 minuto, 2 minutos, 3 minutos, 5 minutos, ó 7 minutos. El límite superior del tiempo de aplicación se puede seleccionar de entre 15 minutos, 13 minutos, ó 10 minutos. Debe entenderse que cada límite inferior dado se puede combinar con cada límite superior dado.

40

[0045] Un aspecto de la presente invención es la microestructura de las cadenas del homopolímero de propileno. El homopolímero de propileno de la presente invención se produce mediante un sistema de catalizador sólido específico según se define de forma detallada posteriormente. Este sistema de catalizador sólido específico – aunque se basa en un catalizador metaloceno – permite que un experto produzca un homopolímero de propileno con una concentración bastante baja de estéreo- y regio- defectos, respectivamente.

45

[0046] Por consiguiente, en lo sucesivo se describen metalocenos preferidos.

50

[0047] Por tanto, el homopolímero de propileno de esta invención se produce preferentemente en presencia de un catalizador de un único centro activo, en particular en presencia de un catalizador metaloceno, por ejemplo un catalizador metaloceno de fórmula (I).

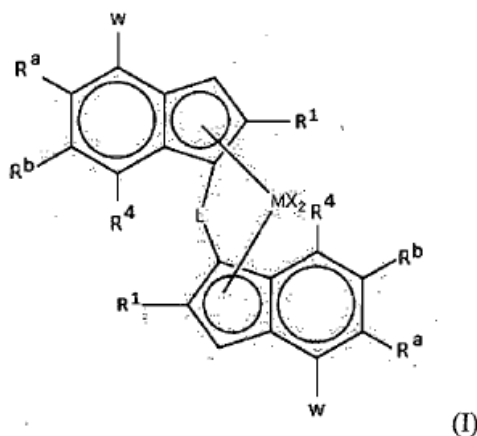
55

[0048] Por consiguiente, el producto de homopolímero de propileno moldeado se produce preferentemente mediante un proceso que comprende las etapas de

60

(a) polimerizar propileno en presencia de un sistema de catalizador sólido, comprendiendo dicho sistema de catalizador sólido

(i) un complejo de fórmula (I)



en donde

5

M es circonio o hafnio;

cada X es un ligando sigma;

10

L es un puente bivalente seleccionado de entre $-R'_2C-$, $-R'_2C-CR'_2-$, $-R'_2Si-$, $-R'_2-Si-SiR'_2-$, $-R'_2Ge-$, en donde cada R' es independientemente un átomo de hidrógeno, C_1-C_{20} -hidrocarbilo, tri(C_1-C_{20} -alquil)sililo, C_6-C_{20} -arilo, C_7-C_{20} -arilalquilo o C_7-C_{20} -alquilarilo;

15

cada R^1 es independientemente un radical de C_1-C_{20} hidrocarbilo que contiene opcionalmente uno o más heteroátomos de los grupos 14-16, o es un radical de C_4-C_{20} hidrocarbilo ramificado en el átomo β con respecto al anillo de ciclopentadienilo, que contiene opcionalmente uno o más heteroátomos pertenecientes a los grupos 14-16, o es un radical de C_3-C_{20} hidrocarbilo ramificado en el átomo β con respecto al anillo de ciclopentadienilo donde el átomo β es un átomo de Si;

20

cada R^a es independientemente hidrógeno o un grupo de C_1-C_{20} hidrocarbilo alifático, que contiene opcionalmente uno o más heteroátomos de los grupos 14-16;

25

cada R^b es independientemente hidrógeno o un grupo de C_1-C_{20} hidrocarbilo alifático que contiene opcionalmente uno o más heteroátomos de los grupos 14-16; o

30

un grupo R^a y R^b en átomos de carbono adyacentes se puede considerar conjuntamente de manera que forma un anillo de carbonos saturado de 5 miembros el cual está sustituido opcionalmente por n grupos R^{18} , estando n entre 0 y 3; cada R^{18} es igual o diferente y puede ser un grupo de C_1-C_{20} hidrocarbilo, o un radical de C_1-C_{20} hidrocarbilo que contenga opcionalmente uno o más heteroátomos pertenecientes a grupos 14-16;

35

cada R^4 es independientemente un grupo de C_{1-20} hidrocarbilo alifático que contiene opcionalmente uno o más heteroátomos de los grupos 14-16, o es un átomo de hidrógeno;

40

cada grupo W es independientemente un grupo arilo o heteroarilo que tiene hasta 20 átomos de carbono sustituidos opcionalmente por uno o más grupos R^5 ;

45

cada R^5 es igual o diferente y es un grupo de C_1-C_{20} hidrocarbilo que contiene opcionalmente uno o más heteroátomos pertenecientes a grupos 14-16; o dos grupos R^5 en átomos de carbono adyacentes considerados conjuntamente pueden formar un anillo no aromático de 5 ó 6 miembros, fusionado, con el grupo W, estando sustituido opcionalmente el propio anillo con uno o más grupo(s) de C_1-C_{20} hidrocarbilo, o dos grupos R^5 adyacentes considerados conjuntamente pueden formar otro anillo mono o multicíclico condensado a W opcionalmente sustituido por uno o dos grupos R^5 ;

y

(ii) opcionalmente un cocatalizador que comprende un compuesto de un metal del grupo 13, por ejemplo, boro.

[0049] El producto de homopolímero de propileno moldeado de acuerdo con la presente invención se forma sometiendo el homopolímero de propileno que se describe en la presente a una etapa de moldeo.

[0050] Preferentemente, dicha etapa de moldeo es una etapa de moldeo por compresión.

[0051] Por lo tanto, la expresión grupo de C₁-C₂₀ hidrocarbilo incluye C₁-C₂₀ alquilo, C₂-C₂ alqueno, C₂-C₂₀ alquino, C₃-C₂₀ cicloalquilo, C₃-C₂₀ cicloalqueno, grupos de C₆-C₂₀ arilo, grupos de C₇-C₂₀ alquilarilo o grupos de C₇-C₂₀ de arilalquilo, o evidentemente mezclas de estos grupos, tales como cicloalquilo sustituido por alquilo.

[0052] A no ser que se establezca lo contrario, los grupos preferidos de C₁-C₂₀ hidrocarbilo son C₁-C₂₀ alquilo, C₄-C₂₀ cicloalquilo, grupos de C₅-C₂₀ cicloalquil-alquilo, grupos de C₇-C₂₀ alquilarilo, grupos de C₇-C₂₀ arilalquilo o grupos de C₆-C₂₀ arilo, especialmente grupos de C₁-C₁₀ alquilo, grupos de C₆-C₁₀ arilo, o grupos de C₇-C₁₂ arilalquilo, por ejemplo grupos de C₁-C₈ alquilo. Los grupos de hidrocarbilo preferidos de la manera más especial son metilo, etilo, propilo, isopropilo, tertbutilo, isobutilo, C₅-C₆ cicloalquilo, ciclohexilmetilo, fenilo o bencilo.

[0053] El término halo incluye grupos fluoro, cloro, bromo y yodo, especialmente grupos cloro, cuando está en relación con la definición de complejo.

[0054] La expresión grupo heterocíclico significa una estructura de anillo no aromático preferentemente monocíclico que comprende por lo menos un heteroátomo, por ejemplo, piperidinilo o piperacínilo.

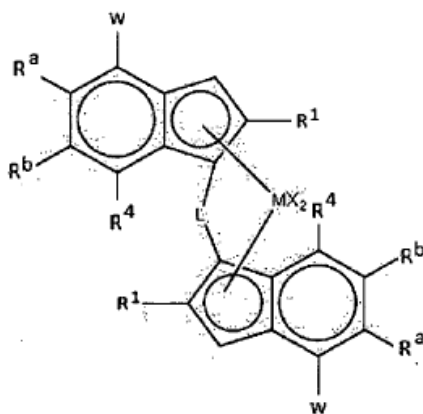
[0055] El término heteroarilo significa una estructura de anillo aromático preferentemente monocíclico que comprende por lo menos un heteroátomo. Los grupos de heteroarilo preferidos tienen de 1 a 4 heteroátomos seleccionados de entre O, S y N. Los grupos de heteroarilo preferidos incluyen furanilo, tiofenilo, oxazol, tiazol, isotiazol, isooxazol, triazol y piridilo.

[0056] Cualquier grupo que incluye "uno o más heteroátomos pertenecientes a los grupos 14-16" significa preferentemente O, S o N. Los grupos de N se pueden presentar como -NH- o NR"- donde R" es C₁-C₁₀ alquilo. Puede haber, por ejemplo, de 1 a 4 heteroátomos.

[0057] El estado de oxidación del ion metálico está gobernado principalmente por la naturaleza del ion metálico en cuestión y la estabilidad de los estados de oxidación individuales de cada ion metálico.

[0058] Se apreciará que en los complejos de la invención, el ion metálico M está coordinado por ligandos X para satisfacer la valencia del ion metálico y llenar sus sitios de coordinación disponibles. La naturaleza de estos ligandos o puede variar considerablemente.

[0059] Un subgrupo preferido de los metallocenos pertenece al grupo de fórmula (I),



en donde

M es circonio o hafnio;

cada X es un ligando sigma;

L es un puente bivalente seleccionado de entre $-R'_2C-$, $-R'_2C-CR'_{2-}$, $-R'_2Si-$, $-R'_2Si-SiR'_{2-}$, $-R'_2Ge-$, en donde cada R' es independientemente un átomo de hidrógeno, C₁-C₂₀-hidrocarbilo, tri(C₁-C₂₀-alquil)sililo, C₆-C₂₀-arilo, C₇-C₂₀-arilalquilo, o C₇-C₂₀-alquilarilo;

5 cada R¹ es independientemente un radical de C₁-C₂₀ hidrocarbilo que contiene opcionalmente uno o más heteroátomos de los grupos 14-16;

10 cada R^a es independientemente hidrógeno o un grupo de C₁-C₂₀ hidrocarbilo alifático que contiene opcionalmente uno o más heteroátomos de los grupos 14-16;

15 cada R^b es independientemente hidrógeno o un grupo de C₁-C₂₀ hidrocarbilo alifático que contiene opcionalmente uno o más heteroátomos de los grupos 14-16; o

20 un grupo R^a y R^b en átomos de carbono adyacentes se puede considerar conjuntamente para formar un anillo de carbonos saturado de 5 miembros el cual está opcionalmente sustituido por un grupo R¹⁸;

25 cada R¹⁸ es un grupo de C₁-C₂₀ hidrocarbilo;

30 cada R⁴ es independientemente hidrógeno o un grupo de C₁₋₂₀ hidrocarbilo alifático que contiene opcionalmente uno o más heteroátomos de los grupos 14-16;

35 cada grupo W es independientemente un grupo de arilo o heteroarilo que tiene hasta 20 átomos de carbono con sustitución opcional de uno o más grupos R⁹;

40 cada R⁵ es un grupo de C₁-C₂₀ hidrocarbilo, o dos grupos R⁵ en átomos de carbono adyacentes considerados conjuntamente pueden formar un anillo no aromático fusionado de 5 ó 6 miembros con el grupo W, estando opcionalmente sustituido el propio anillo mencionado con uno o más grupo(s) de C₁-C₂₀ hidrocarbilo;

45 y (ii) un cocatalizador que comprende un compuesto de un metal del grupo 13, por ejemplo, boro.

50 **[0060]** Son ejemplos para los catalizadores de fórmula I:

MC1: dicloruro de *rac*-dimetilsilanodiilbis[2-metil-4-(3,5-di-*tert*-butilfenil)-7-metoxiindenil] hafnio

MC2: dicloruro de *rac*-dimetilsilanodiilbis(2-*iso*-butil4-fenil-5-metoxi-6-*tert*-butilinden-1-il) circonio

55 MC3: dicloruro de *rac*-dimetilsilanodiilbis[2-metil-4-(3,5-di-*tert*-butilfenil)-7-metoxiindenil] circonio

60 **[0061]** El catalizador de la invención se puede usar en una forma sin soporte o con soporte. El catalizador de la invención se puede usar como un catalizador homogéneo o catalizador heterogéneo, prefiriéndose este último.

65 **[0062]** El catalizador de la invención en forma sólida, preferentemente en forma de particulado sólido o bien se puede sustentar en un material portador externo, como sílice o alúmina, o bien, en una realización particularmente preferida, está libre de portador externo, aunque sigue estando en forma sólida. Idealmente, el catalizador sólido se puede obtener mediante un proceso en el cual

70 (a) se forma un sistema de emulsión líquido/líquido, comprendiendo dicho sistema de emulsión líquido/líquido una solución de los componentes del catalizador (i) y (ii) dispersada en un disolvente para formar gotitas dispersadas; y
(b) se forman partículas sólidas solidificando dichas gotitas dispersadas.

75 **[0063]** Con la expresión libre de portador externo se pretende significar que el catalizador no contiene un soporte externo, tal como un soporte inorgánico, por ejemplo, sílice o alúmina, o un material de soporte polimérico orgánico.

80 **[0064]** Los dos ligandos multicíclicos que constituyen el complejo de fórmula (I) son preferentemente idénticos y por tanto el complejo de fórmula (I) puede ser simétrico. Los complejos de la invención pueden estar en sus formas meso o racémica (o una mezcla de las mismas). Preferentemente, se usa la forma racémica (*rac*).

85 **[0065]** El presente sistema de catalizador sólido comprende (I) un complejo en el cual el ion metálico está coordinado por un ligando según se define en la presente; y normalmente (II) un compuesto de alquilo de aluminio (u otro cocatalizador apropiado), o el producto de reacción del mismo. Así, el cocatalizador es preferentemente un alumoxano, como MAO o un alumoxano diferente de MAO.

90 **[0066]** No obstante, alternativamente, los catalizadores de la invención se pueden usar con otros cocatalizadores, por ejemplo compuestos de boro tales como B(C₆F₅)₃, C₆H₅N(CH₃)₂H:B(C₆F₅)₄, (C₆H₅)₃C:B(C₆F₅)₄ o Ni(CN)₄[B(C₆F₅)₃]₄²⁻.

95 **[0067]** Se prefiere notablemente el uso de aluminoxanos, especialmente MAO.

- 5 [0068] Las cantidades adecuadas de cocatalizador serán bien conocidas para aquellos expertos. Típicamente, las relaciones molares de Al a M van de 1:1 a 1.000:1 mol/mol. Preferentemente, cuando como cocatalizador se usa un alquilo de aluminio, la relación molar del aluminio en el activador con respecto al metal de transición en el complejo va de 1 a 500 mol/mol, preferentemente de 10 a 400 mol/mol y en particular de 50 a 400 mol/mol.
- 10 [0069] El sistema de catalizador usado está en forma de particulado sólido, aunque sin soporte, es decir está libre de material de soporte como sílice, alúmina o circonia o un óxido mixto tal como sílice-alúmina, en particular sílice, alúmina o sílice-alúmina.
- 15 [0070] Para proporcionar el sistema de catalizador sólido usado se prefiere utilizar un sistema de emulsión líquido-líquido. El proceso conlleva la formación de los componentes de catalizador de dispersión (i) y (ii) en un disolvente, y la solidificación de dichas gotitas dispersadas para formar partículas sólidas.
- 20 [0071] En particular, el método conlleva la preparación de una solución de uno o más componentes del catalizador; la dispersión de dicha solución en un disolvente para formar una emulsión en la cual dicho o dichos componentes de catalizador están presentes en las gotitas de la fase dispersa; la formación de partículas sólidas que comprenden dicho catalizador, y opcionalmente la recuperación de dichas partículas.
- 25 [0072] Este proceso permite la fabricación del sistema de catalizador sólido con morfología mejorada, por ejemplo con una forma esférica y un tamaño de partículas predeterminados y sin utilizar ningún material de soporte poroso externo añadido, tal como un óxido inorgánico, por ejemplo sílice.
- 30 [0073] Con la expresión “preparar una solución de uno o más componentes de catalizador” se pretende significar que los compuestos que forman el catalizador se pueden combinar en una solución la cual se dispersa en el disolvente inmiscible, o, alternativamente, se pueden preparar por lo menos dos soluciones de catalizador independientes para cada parte de los compuestos que forman el catalizador, las cuales a continuación se dispersan sucesivamente en el disolvente. En una realización preferida para formar el sistema de catalizador sólido, se pueden preparar por lo menos dos soluciones independientes para cada uno o parte de dicho catalizador, las cuales a continuación se dispersan sucesivamente en el disolvente inmiscible.
- 35 [0074] Más preferentemente, una solución del complejo que comprende el compuesto del metal de transición y el cocatalizador se combina con el disolvente para formar una emulsión en donde ese disolvente inerte forma la fase líquida continua y la solución que comprende los componentes del catalizador forma la fase dispersa (fase discontinua) en forma de gotitas dispersas. A continuación, las gotitas se solidifican para formar partículas de catalizador sólidas, y las partículas sólidas se separan del líquido y opcionalmente son lavadas y/o secadas. El disolvente que forma la fase continua puede ser inmiscible en la solución de catalizador por lo menos en las condiciones (por ejemplo, temperaturas) usadas durante la etapa de dispersión.
- 40 [0075] La expresión “inmiscible con la solución de catalizador” significa que el disolvente (fase continua) es totalmente inmiscible o parcialmente inmiscible, es decir, no totalmente miscible con la solución de la fase dispersa.
- 45 [0076] Preferentemente, dicho disolvente es inerte en relación con los compuestos del sistema de catalizador a producir. En el documento WO03/051934 puede encontrarse una exposición completa del proceso necesario.
- 50 [0077] El disolvente inerte debe ser químicamente inerte al menos en las condiciones (por ejemplo, temperatura) usadas durante la etapa de dispersión. Preferentemente, el disolvente de dicha fase continua no contiene disueltas en el mismo ningunas cantidades significativas de compuestos que forman el catalizador. Así, las partículas sólidas del catalizador se forman en las gotitas a partir de los compuestos que se originan en la fase dispersa (es decir, se proporcionan a la emulsión en una solución dispersa en la fase continua).
- 55 [0078] Los términos “inmovilización” y “solidificación” se usan en la presente de forma intercambiable con la misma finalidad, es decir, para formar partículas de catalizador sólidas de flujo libre en ausencia de un portador particulado poroso externo, tal como sílice. La solidificación se produce por lo tanto dentro de las gotitas. Dicha etapa se puede efectuar de diversas maneras según se da a conocer en dicho documento WO03/051934. Preferentemente, la solidificación viene provocada por un estímulo externo en el sistema de emulsión, tal como un cambio de temperatura que provoca la solidificación. De este modo, en dicha etapa el(los) componente(s) del catalizador permanecen “fijados” dentro de las partículas sólidas formadas. También es posible que uno o más de los componentes del catalizador puedan tomar parte en la reacción de solidificación/inmovilización.
- 60 [0079] Por consiguiente, pueden obtenerse partículas uniformes en cuanto a la composición, sólidas, que tienen un intervalo predeterminado de tamaño de las partículas.

[0080] Además, el tamaño de partícula del sistema de catalizador sólido utilizado en la presente se puede controlar con el tamaño de las gotitas en la solución, y pueden obtenerse partículas esféricas con una distribución uniforme del tamaño de las partículas.

5 **[0081]** Los principios para preparar sistemas de emulsión de dos fases son conocidos en el campo de la química. Por lo tanto, para formar el sistema líquido de dos fases, la solución del(de los) componente(s) del catalizador y el disolvente utilizado como fase líquida continua tienen que ser esencialmente inmiscibles al menos durante la etapa de dispersión. Esto se puede lograr de una manera conocida, por ejemplo, seleccionando de manera correspondiente dichos dos líquidos y/o la temperatura de la etapa de dispersión/etapa de solidificación.

10 **[0082]** Para formar la solución del(de los) componente(s) del catalizador se puede utilizar un disolvente. Dicho disolvente se selecciona de manera que disuelve dicho(s) componente(s) del catalizador. El disolvente puede ser preferentemente un disolvente orgánico, tal como el que se usa en el sector, que comprende un hidrocarburo opcionalmente sustituido tal como un hidrocarburo aromático, alicíclico o alifático lineal o ramificado, tal como un alcano lineal o cíclico, un hidrocarburo aromático y/o un hidrocarburo que contenga halógenos. Son ejemplos de hidrocarburos aromáticos el tolueno, el benceno, el etilbenceno, el propilbenceno, el butilbenceno y hexileno. El tolueno es uno de los disolventes preferidos. La solución puede comprender uno o más disolventes. Por lo tanto, un disolvente del tipo mencionado se puede usar para facilitar la formación de la emulsión, y habitualmente no forma parte de las partículas solidificadas, sino que, por ejemplo, se retira después de la etapa de solidificación junto con la fase continua.

15 **[0083]** Alternativamente, en la solidificación puede tomar parte un disolvente, por ejemplo, un hidrocarburo inerte que tenga un punto de fusión elevado (ceras), tal como por encima de 40 °C, adecuadamente por encima de 70 °C, por ejemplo por encima de 80 °C ó 90 °C, se puede usar como disolvente de la fase dispersa para inmovilizar los compuestos del catalizador dentro de las gotitas formadas.

20 **[0084]** En otra realización, el disolvente está compuesto de manera parcial o completa por un monómero líquido, por ejemplo, un monómero de olefina líquido diseñado para polimerizarse en una etapa de inmovilización de "prepolimerización".

25 **[0085]** El disolvente usado para formar la fase líquida continua es un disolvente individual o una mezcla de diferentes disolventes, y puede ser inmiscible con la solución de los componentes del catalizador al menos en las condiciones (por ejemplo, temperaturas) utilizadas durante la etapa de dispersión. Preferentemente, dicho disolvente es inerte en relación con dichos compuestos.

30 **[0086]** La expresión "inerte en relación con dichos compuestos" significa en la presente que el disolvente de la fase continua es químicamente inerte, es decir, no experimenta ninguna relación química con ningún componente que forma el catalizador. Así, las partículas sólidas del catalizador se forman en las gotitas a partir de los compuestos que se originan en la fase dispersa, es decir, se proporcionan a la emulsión en una solución dispersa en la fase continua.

35 **[0087]** Se prefiere que los componentes del catalizador utilizados para formar el catalizador sólido no sean solubles en el disolvente de la fase líquida continua. Preferentemente, dichos componentes del catalizador son esencialmente insolubles en dicho disolvente que forma la fase continua.

40 **[0088]** La solidificación tiene lugar esencialmente después de que se hayan formado las gotitas, es decir, la solidificación se efectúa dentro de las gotitas, por ejemplo, provocando una reacción de solidificación entre los compuestos presentes en las gotitas. Además, incluso si se adiciona al sistema por separado algún agente solidificante, el mismo reacciona dentro de la fase de las gotitas y ningún componente que forma el catalizador pasa a la fase continua.

45 **[0089]** El término "emulsión" utilizado en la presente abarca sistemas tanto bifásicos como multifásicos.

50 **[0090]** En una realización preferida, dicho disolvente que forma la fase continua es un disolvente inerte que incluye un disolvente orgánico halogenado o mezclas del mismo, preferentemente disolventes orgánicos fluorados y particularmente disolventes orgánicos semifluorados, altamente fluorados o perfluorados y derivados funcionalizados de los mismos. Son ejemplos de los disolventes antes mencionados los hidrocarburos semifluorados, altamente fluorados o perfluorados, tales como alcanos, alquenos y cicloalcanos, éteres, por ejemplo, éteres perfluorados y aminas, particularmente aminas terciarias, y derivados funcionalizados de los mismos. Se prefieren los hidrocarburos semifluorados, altamente fluorados o perfluorados, particularmente perfluorados, por ejemplo, perfluorohidrocarburos de, por ejemplo, C₃-C₃₀, tal como C₄-C₁₀. Los ejemplos específicos de perfluoroalcanos y perfluorocicloalcanos adecuados incluyen perfluoro-hexano, -heptano, -octano y -(metilciclohexano). Hidrocarburos semi-fluorados se refiere particularmente a n-alcanos semifluorados, tales como perfluoroalquil-alcano.

55 **[0091]** Los hidrocarburos "semi fluorados" incluyen también aquellos hidrocarburos en los que se alternan bloques de -C-F y -C-H. "Altamente fluorado" significa que la mayor parte de las unidades de -C-H están sustituidas con unidades

de -C-F. "Perfluorado" significa que todas las unidades de -C-H están sustituidas con unidades de -C-F. Véanse los artículos de A. Enders y G. Maas en "Chemie in unserer Zeit", 34. Jarg. 2000, n.º 6, y de Pierandrea Lo Nostro en "Advances in Colloid and Interface Science", 56 (1995) 245-287, *Elsevier Science*.

5 **[0092]** La emulsión se puede formar por cualesquiera medios conocidos en la técnica: por mezclado, por ejemplo agitando dicha solución vigorosamente en dicho disolvente que forma la fase continua o por medio de cilindros mezcladores, o por medio de ondas ultrasónicas, o utilizando un método denominado de cambio de fase, para preparar la emulsión en primer lugar formando un sistema homogéneo que a continuación se transfiere cambiando la temperatura del sistema a un sistema bifásico de manera que se forman gotitas.

10 **[0093]** El estado de dos fases se mantiene durante la etapa de formación de la emulsión y la etapa de solidificación, por ejemplo mediante una agitación apropiada.

15 **[0094]** Adicionalmente, pueden usarse agentes emulsionantes/estabilizadores de emulsión, preferentemente según una manera conocida en la técnica, para facilitar la formación y/o la estabilidad de la emulsión. Con dichos fines, por ejemplo pueden utilizarse surfactantes, por ejemplo una clase basada en hidrocarburos (que incluye hidrocarburos poliméricos con un peso molecular, por ejemplo, hasta 10.000 y opcionalmente interrumpidos con un(os) heteroátomo(s)), preferentemente hidrocarburos halogenados, tales como hidrocarburos semifluorados o altamente fluorados que tienen opcionalmente un grupo funcional seleccionado, por ejemplo, de -OH, -SH, -NH₂, NR''₂, -COOH, -COONH₂, óxidos de alquenos, -CR''=CH₂, donde R'' es hidrógeno, o un grupo C₁-C₂₀ alquilo, C₂-C₂₀ alquenilo o C₂-C₂₀ alquinilo, grupos oxo, éteres cíclicos y/o cualquier reactivo derivados de estos grupos, como alcoxi, o grupos de éster alquílico de ácido carboxílico, o, preferentemente hidrocarburos semifluorados, altamente fluorados o perfluorados que tengan un terminal funcionalizado. Los surfactantes se pueden adicionar a la solución del catalizador, que forma la fase dispersa de la emulsión, para facilitar la formación de la emulsión y estabilizar la emulsión.

25 **[0095]** Alternativamente, también se puede formar un medio auxiliar emulsionante y/o estabilizador de la emulsión haciendo reaccionar un precursor de surfactante que sea portador de por lo menos un grupo funcional con un compuesto reactivo con dicho grupo funcional y presente en la solución del catalizador o en el disolvente que forma la fase continua. El producto de reacción obtenido actúa como el medio auxiliar emulsionante real y o estabilizador en el sistema de emulsión formado.

30 **[0096]** Los ejemplos de los precursores de surfactante utilizables para formar dicho producto de reacción incluyen, por ejemplo, surfactantes conocidos que son portadores de por lo menos un grupo funcional seleccionado, por ejemplo, de -OH, -SH, -NH₂, NR''₂, -COOH, -COONH₂, óxidos de alquenos, -CR''=CH₂, donde R'' es hidrógeno, o un grupo C₁-C₂₀ alquilo, C₂-C₂₀ alquenilo o C₂-C₂₀ alquinilo, grupos oxo, éteres cíclicos con entre 3 y 5 átomos en el anillo, y/o cualquier reactivo derivado de estos grupos, como grupos de alcoxi o de éster alquílico de ácido carboxílico; por ejemplo, hidrocarburos semifluorados, altamente fluorados o perfluorados que sean portadores de uno o más de dichos grupos funcionales. Preferentemente, el precursor de surfactante tiene una funcionalidad de terminal tal como se define anteriormente.

40 **[0097]** El compuesto que reacciona con dicho precursor de surfactante está contenido preferentemente en la solución de catalizador y puede ser un aditivo adicional o uno o más de los compuestos que forman el catalizador. Dicho compuesto es, por ejemplo, un compuesto del grupo 13 (por ejemplo, MAO y/o un compuesto de alquilo de aluminio y/o un compuesto de metal de transición).

45 **[0098]** Si se usa un precursor de surfactante, este preferentemente en primer lugar se hace reaccionar con un compuesto de la solución de catalizador antes de la adición del compuesto de metal de transición. En una realización, por ejemplo, un alcohol C_{1-n} (adecuadamente C₄-C₃₀ o C₅-C₁₅) altamente fluorado (por ejemplo, heptanol, octanol o nonanol altamente fluorado), óxido (por ejemplo, propenóxido) o éster de acrilato se hace reaccionar con un cocatalizador para formar el surfactante "real". A continuación, a dicha solución se añade una cantidad adicional de cocatalizador y el compuesto del metal de transición, y la solución obtenida se dispersa en el disolvente que forma la fase continua. La solución de surfactante "real" se puede preparar antes de la etapa de dispersión o en el sistema dispersado. Si dicha solución se realiza antes de la etapa de dispersión, entonces la solución de surfactante "real" preparada y la solución del metal de transición se pueden dispersar sucesivamente (por ejemplo, primero la solución de surfactante) en el disolvente inmiscible, o se pueden combinar juntas antes de la etapa de dispersión.

55 **[0099]** La solidificación del(de los) componente(s) del catalizador en las gotitas dispersas se puede efectuar de varias maneras, por ejemplo provocando o acelerando la formación de dichos productos de reacción, que forman el catalizador sólido, de los compuestos presentes en las gotitas. Esto se puede efectuar, en función de los compuestos utilizados y/o la velocidad de solidificación deseada, con o sin un estímulo externo, tal como un cambio de temperatura del sistema.

60 **[0100]** En una realización particularmente preferida, la solidificación se efectúa después de que se haya formado el sistema de emulsión sometiendo el sistema a un estímulo externo, tal como un cambio de temperatura. Diferencias de temperatura de, por ejemplo, 5 a 100 °C, tales como de 10 a 100 °C, o de 20 a 90 °C, tal como de 50 a 90 °C.

5 **[0101]** El sistema emulsión se puede someter a un cambio rápido de temperatura para provocar una solidificación rápida en el sistema dispersado. La fase dispersa se puede someter, por ejemplo, a un cambio de temperatura inmediato (en un milisegundos hasta unos pocos segundos) con el fin de alcanzar una solidificación instantánea del(de los) componente(s) dentro de las gotitas. El cambio de temperatura apropiado, es decir, un aumento o una reducción de la temperatura de un sistema de emulsión, que se requiere para la velocidad de solidificación deseada de los componentes no se puede limitar a ningún intervalo específico, sino que depende naturalmente del sistema de emulsión, es decir de los componentes utilizados y de sus concentraciones/relaciones, así como de los disolventes usados, y el mismo se selecciona de forma correspondiente. Resulta también evidente que se puede usar cualquier técnica para proporcionar un efecto suficiente de calentamiento o enfriamiento en el sistema dispersado con el fin de provocar la solidificación deseada.

15 **[0102]** En una realización, el efecto de calentamiento o enfriamiento se obtiene llevando el sistema de emulsión con una cierta temperatura a un medio receptor inerte con una temperatura significativamente diferente, por ejemplo, tal como se ha mencionado anteriormente, con lo cual dicho cambio de temperatura del sistema de emulsión es suficiente para provocar la solidificación rápida de las gotitas. El medio receptor puede ser gaseoso, por ejemplo, aire, o un líquido, preferentemente un disolvente, o una mezcla de dos o más disolventes, en donde el(los) componente(s) del catalizador es(son) inmisible(s) y el cual es inerte en relación con el(los) componente(s) del catalizador. Por ejemplo, el medio receptor comprende el mismo disolvente inmisible utilizado como fase continua en la primera etapa de formación de la emulsión.

25 **[0103]** Dichos disolventes se pueden usar solos o en forma de una mezcla con otros disolventes, tales como hidrocarburos alifáticos o aromáticos, tales como alcanos. Preferentemente, se usa un disolvente fluorado como medio receptor, el cual puede ser el mismo que la fase continua en la formación de la emulsión, por ejemplo, hidrocarburo perfluorado.

30 **[0104]** Alternativamente, la diferencia de temperatura se puede llevar a cabo mediante un calentamiento gradual del sistema de emulsión, por ejemplo, de hasta 10 °C por minuto, preferentemente de 0,5 a 6 °C por minuto, y más preferentemente de 1 a 5 °C por minuto.

35 **[0105]** En caso de que se use una masa fundida de, por ejemplo, un disolvente de hidrocarburo, para formar la fase dispersa, la solidificación de las gotitas se puede llevar a cabo enfriando el sistema con el uso de la diferencia de temperatura antes mencionado.

40 **[0106]** Preferentemente, el cambio de "una fase" que es utilizable para formar una emulsión también se puede usar para solidificar el contenido catalíticamente activo dentro de las gotitas de un sistema de emulsión llevando a cabo, nuevamente, un cambio de temperatura en el sistema dispersado, con lo cual el disolvente utilizado en las gotitas se convierte en miscible con la fase continua, preferentemente una fase continua fluorosa según se ha definido anteriormente, de manera que las gotitas se ven privadas del disolvente y los componentes de solidificación que quedan en las "gotitas" comienzan a solidificar. De este modo, la inmiscibilidad se puede ajustar con respecto a los disolventes y condiciones (temperatura) con el fin de controlar la etapa de solidificación.

45 **[0107]** La miscibilidad de, por ejemplo, disolventes orgánicos con disolventes fluorosos se puede hallar en la bibliografía y puede ser escogida de forma correspondiente por los expertos. Además, las temperaturas críticas necesarias para el cambio de fase están disponibles en la bibliografía o se pueden determinar utilizando métodos conocidos en la técnica, por ejemplo, la Teoría de Hildebrand-Scatchard. Se hace referencia también a los artículos de A. Enders y G. y de Pierandrea Lo Nostro citados anteriormente.

50 **[0108]** Por lo tanto, de acuerdo con la invención, la totalidad o solamente parte de la gotita se puede convertir en una forma sólida. El tamaño de la gotita "solidificada" puede ser menor o mayor que el correspondiente de la gotita original, por ejemplo, si la cantidad de monómero usado para la prepolimerización es relativamente grande.

55 **[0109]** La forma en gotitas de las partículas se puede mantener sustancialmente. Las partículas formadas pueden presentar un intervalo medio de tamaños de 1 a 500 µm, por ejemplo, de 5 a 500 µm, ventajosamente de 5 a 200 µm o de 10 a 150 µm. Es posible incluso un intervalo medio de tamaños de 5 a 60 µm. El tamaño se puede seleccionar en función de la polimerización para la que se use el catalizador. Ventajosamente, las partículas tienen una forma esencialmente esférica, presentan una baja porosidad y un área superficial reducida.

60 **[0110]** La formación de la solución se puede llevar a cabo a una temperatura de 0 a 100 °C, por ejemplo de 20 a 80 °C. La etapa de dispersión se puede llevar a cabo de -20 a 100 °C, por ejemplo, aproximadamente de -10 a 70 °C, tal como de -5 a 30 °C, por ejemplo, en torno a 0 °C.

[0111] A la dispersión obtenida se le puede adicionar un agente emulsionante según se ha definido anteriormente, para mejorar/estabilizar la formación de las gotitas. La solidificación del componente del catalizador en las gotitas se lleva a

cabo preferentemente elevando la temperatura de la mezcla, por ejemplo desde 0 °C hasta 100 °C, por ejemplo, hasta entre 60 y 90 °C, gradualmente. Por ejemplo, entre 1 y 180 minutos, por ejemplo entre 1 y 90 ó entre 5 y 30 minutos, o en forma de un cambio térmico rápido. El tiempo de calentamiento depende del tamaño del reactor.

5 **[0112]** Durante la etapa de solidificación, la cual se lleva a cabo preferentemente a aproximadamente entre 60 y 100 °C, preferentemente a aproximadamente entre 75 y 95 °C, (por debajo del punto de ebullición de los disolventes), los disolventes preferentemente se pueden retirar y opcionalmente los sólidos se lavan con una solución de lavado, la cual puede ser cualquier disolvente o mezcla de disolventes tales como los correspondientes que se han definido anteriormente y/o que se utilizan en la técnica, preferentemente un hidrocarburo, tal como pentano, hexano o heptano, de forma adecuada heptano. El catalizador lavado se puede secar o se puede formar una suspensión (*slurry*) del mismo en un aceite y se puede utilizar como suspensión (*slurry*) de catalizador-aceite en el proceso de polimerización.

10 **[0113]** La totalidad o parte de las etapas de preparación se pueden realizar de una manera continua. Se remite al documento WO2006/069733 que describe principios de dichos métodos de preparación continua o semicontinua de los tipos de catalizador sólido, preparados mediante el método de emulsión/solidificación.

15 **[0114]** La polimerización de propileno utilizando el sistema de catalizador sólido antes definido se puede llevar a cabo en uno o más, por ejemplo, 1, 2 ó 3, reactores de polimerización, utilizando técnicas de polimerización convencionales, por ejemplo, polimerización en fase gaseosa, en fase de solución, en suspensión (*slurry*) o en masa.

20 **[0115]** En general, se prefiere normalmente una combinación de suspensión (*slurry*) (o masa) y por lo menos un reactor de fase gaseosa, de manera que el orden de los reactores es particularmente en suspensión (*slurry*) (o en masa) y a continuación uno o más reactores de fase gaseosa.

25 **[0116]** Para los reactores en suspensión (*slurry*), la temperatura de reacción estará generalmente en el intervalo de 60 a 110 °C (por ejemplo, de 60 a 90 °C), la presión de los reactores estará generalmente en el intervalo de 5 a 80 bares (por ejemplo, de 20 a 60 bares), y el tiempo de residencia estará generalmente en el intervalo de 0,1 a 5 horas (por ejemplo, de 0,3 a 2 horas). Como medio de reacción se utiliza habitualmente propileno.

30 **[0117]** Para los reactores de fase gaseosa, la temperatura de reacción utilizada estará generalmente en el intervalo de 60 a 115 °C (por ejemplo, de 70 a 110 °C), la presión de los reactores estará generalmente en el intervalo de 10 a 25 bares, y el tiempo de residencia será generalmente de 0,5 a 8 horas (por ejemplo, de 0,5 a 4 horas). El gas utilizado será propileno opcionalmente en forma de mezcla con un gas no reactivo tal como nitrógeno o propano. Además de las etapas y reactores de polimerización concretos, el proceso puede contener cualquier etapa de polimerización adicional, como una etapa de prepolimerización, y cualquier etapa adicional de manipulación después de los reactores tal como es conocido en la técnica.

35 **[0118]** Generalmente, la cantidad de sistema de catalizador sólido utilizada dependerá de la naturaleza del catalizador, los tipos de reactor y las condiciones y las propiedades deseadas para el producto polimérico. Tal como es bien sabido en la técnica, se puede usar hidrógeno para controlar el peso molecular del polímero.

40 **[0119]** A continuación se describirá más detalladamente la presente invención por medio de los ejemplos y ejemplos comparativos.

45 Ejemplos

A. Métodos de medición

50 **[0120]** Las siguientes definiciones de términos y métodos de determinación se aplican para la anterior descripción general de la invención así como en los siguientes ejemplos a no ser que se defina lo contrario.

Cuantificación de la microestructura por espectroscopia de NMR

55 **[0121]** Se usó espectroscopia de resonancia magnética nuclear (NMR) cuantitativa para cuantificar la estéreo-regularidad (tacticidad) y la regio-regularidad de los polímeros.

60 **[0122]** Se registraron espectros de NMR de ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ cuantitativa en el estado de solución usando un espectrómetro de NMR Bruker Avance III 400 que funcionaba a 400,15 y 100,62 MHz para ^1H y ^{13}C respectivamente. Todos los espectros se registraron usando un cabezal de sonda de temperatura extendida, de 10 mm, optimizado para ^{13}C , a 125 °C, usando gas nitrógeno para todos los componentes neumáticos.

[0123] 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 calefactor, el tubo de NMR se calentó adicionalmente en un horno rotatorio durante por lo menos 1 hora. Tras

la inserción en el imán, el tubo se hizo girar a 10 Hz. Esta configuración se escogió principalmente por la alta resolución necesaria para la cuantificación de la distribución de la tacticidad (Busico, V., Cipullo, R., *Prog. Polym. Sci.* 26 (2001) 443; Busico, V.; Cipullo, R., Monaco, G., Vacatello, M., Segre, A.L., *Macromolecules* 30 (1997) 6251). Se utilizó una excitación convencional de un solo impulso haciendo uso del esquema de desacoplamiento WALTZ16 bi-nivel y NOE (Zhou, Z., Kuemmerle, R., Qiu, X., Redwine, D., Cong, R., Taha, A., Baugh, D., Winniford, B., *J. Mag. Reson.* 187 (2007) 225; Busico, v., Carbonniere, P., Cipullo, R., Pellecchia, R., Severn, J., Talarico, G., *Macromol. Rapid Commun.* 2007, 28, 11289). Se adquirió un total de 8.192 (8k) transitorios por espectro.

[0124] Se procesaron y se integraron espectros de NMR de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ cuantitativa y se determinaron propiedades cuantitativas relevantes a partir de las integrales usando programas de ordenador privados.

[0125] Para homopolímeros de polipropileno, todos los desplazamientos químicos se remitieron internamente a la pentada isotáctica de metilo (mmmm) a 21,85 ppm.

[0126] La distribución de la tacticidad se cuantificó a través de la integración de la región de metilo entre 23,6 y 19,7 ppm corrigiendo cualquier sitio no relacionado con las estéreo-secuencias de interés (Busico, V., Cipullo, R., *Prog. Polym. Sci.* 26 (2001) 443; Busico, V., Cipullo, R., Monaco, G., Vacatello, M., Segre, A.L., *Macromolecules* 30 (1997) 6251).

[0127] Específicamente, se corrigió la influencia de los regio-defectos y el comonomero sobre la cuantificación de la distribución de la tacticidad mediante la resta de integrales representativas de regio-defectos y comonomeros con respecto a las regiones de integrales específicas de las estéreo-secuencias.

[0128] La isotacticidad se determinó en el nivel de las pentadas y se comunicó como el porcentaje de secuencias de pentadas isotácticas (mmmm) con respecto a todas las secuencias de pentadas:

$$[\text{mmmm}] \% = 100 * (\text{mmmm} / \text{suma de todas las pentadas})$$

[0129] Se indicó la presencia de regio-defectos 2,1 eritro por la presencia de los dos sitios de metilo en 17,7 y 17,2 ppm y la misma se confirmó mediante otros sitios característicos.

[0130] No se observaron señales características correspondientes a otros tipos de regio-defectos (Resconi, L., Cavallo, L., Fait, A., Piemontesi, F., *Chem. Rev.* 2000, 100, 1253).

[0131] Se cuantificó la cantidad de regio-defectos 2,1 eritro usando la integral promedio de los dos sitios de metilo característicos en 17,7 y 17,2 ppm:

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

[0132] Se cuantificó la cantidad de propeno insertado primario 1,2 basándose en la región de metilo, llevándose a cabo una corrección para sitios incluidos en esta región no relacionados con la inserción primaria y para sitios de inserción primaria excluidos de esta región:

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

[0133] Se cuantificó la cantidad total de propeno como la suma de propeno insertado primario y la totalidad del resto de regio-defectos presentes:

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

[0134] Se cuantificó el porcentaje molar de regio-defectos 2,1 eritro con respecto a todo el propeno:

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

[0135] El MFR_2 (230°C) se mide de acuerdo con la ISO 1133 (230°C, 2,16 kg de carga).

[0136] Los solubles en xileno (XCS, %): el contenido de solubles en xileno en frío (XCS) se determina a 25 °C de acuerdo con la ISO 16152; primera edición; 2005-07-01.

[0137] Temperatura de fusión (T_m) y calor de fusión (H_f), temperatura de cristalización (T_c) y calor de cristalización (H_c): medidos con calorimetría diferencial de barrido (DSC) Mettler T Q2000 sobre muestras de 5 a 10 mg. La DSC se ejecuta de acuerdo con la ISO 11357-3:1999 en un ciclo de calor/frío/calor con una velocidad de barrido de 10 °C/minuto en el intervalo de temperatura de +23 a +210 °C. La temperatura de cristalización y el calor de cristalización (H_c) se

determinan a partir de la etapa de enfriamiento, mientras que la temperatura de fusión y el calor de fusión (H_f) se determinan a partir de la segunda etapa de calentamiento.

5 **[0138] Porosidad:** BET con gas N_2 , ASTM 4641, aparato Micromeritics Tristar 3000; preparación de las muestras: a una temperatura de 50 °C, 6 horas al vacío.

[0139] Área superficial: BET con gas N_2 ASTM D 3663, aparato Micromeritics Tristar 3000: preparación de las muestras a una temperatura de 50 °C, 6 horas al vacío.

10 **Moldeo por compresión:**

[0140] Se han preparado muestras de acuerdo con la ISO 173-2, en un molde de ensayo (*frame mould*):

Condiciones para el moldeo por compresión de muestras de prueba:

15

Temperatura de moldeo	[°C]	210
Velocidad de enfriamiento media	[°C/min]	15
Temperatura de desmoldeo	[°C]	≤40
Presión total	[MPa]	5
Tiempo de presión total	[min]	5
Presión de precalentamiento	[MPa]	ninguna
Tiempo de precalentamiento	[min]	10

Medición de WAXS (Dispersión de Rayos X de Ángulo Rápido):

20 **[0141]** Para medir la dispersión de rayos X de ángulo amplio (WAXS) de las muestras se utilizó un Bruker D8 Discover. El difractómetro estaba equipado con un tubo de rayos X con un blanco de cobre funcionando a 30 kV y 20 mA y un detector GADDS 2-D. Para dirigir el haz sobre la superficie, se usó una colimación de puntos (0,5 mm). La medición se efectuó en geometría de reflexión, y se midieron 28 ángulos en el intervalo de 10° a 32,5°. Se recopilaron datos durante 300 s.

25 **[0142]** Se adquirió la curva de intensidad con respecto a 2-theta con los mismos parámetros de medición sobre una muestra de polipropileno amorfo, que se preparó mediante extracción con disolventes. Se obtuvo un halo amorfo suavizando la curva. El halo amorfo se ha restado de la curva de intensidad medida con respecto a 2-theta para dar como resultado la curva cristalina.

30 **[0143]** El índice de cristalinidad X_c se puede definir con el área bajo la curva cristalina y el espectro original usando el método de Challa, Hermans y Weidinger [Challa G, Hermans PH, Weidinger A, *Makromol. Chem.* 56, 169 (1962)] como:

$$X_c = \frac{\text{Área bajo la curva cristalina}}{\text{Área bajo el espectro original}} \times 100$$

35 **[0144]** La cantidad de forma β del polipropileno dentro de la fase cristalina K_β se calcula usando el método de Jones [Turner-Jones A, Aizlewood JM, Beckett DR, *Makromol. Chem.* 75, 134 (1974)] de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$K_\beta = \frac{I^\beta(300)}{I^\alpha(110) + I^\alpha(040) + I^\alpha(130) + I^\beta(300)}$$

40 donde, $I^\beta(300)$ es la intensidad del pico $\beta(300)$, $I^\alpha(110)$ es la intensidad del pico $\alpha(110)$, $I^\alpha(040)$ es la intensidad del pico $\alpha(040)$ e $I^\alpha(130)$ es la intensidad del pico $\alpha(130)$ obtenida después de restar el halo amorfo.

[0145] La cantidad de forma γ de iPP dentro de la fase cristalina K_γ se calcula usando el método desarrollado por Pae [Pae KD, *J. Polym. Sci.*, Parte A, 6, 657 (1968)] como:

45

$$K_\gamma = \frac{I^\gamma(117)}{I^\alpha(130) + I^\gamma(117)}$$

donde, $I^\alpha(130)$ es la intensidad del pico $\alpha(130)$ e $I^\gamma(117)$ es la intensidad del pico $\gamma(117)$ obtenida después de restar una línea de base que une la base de estos picos.

5 [0146] La cuantificación del sistema cristalino de tres fases se ha llevado a cabo siguiendo procedimiento que se explica en *Macromol. Rapid Commun.* 26, 1253 (2005) de Obadal M, Cermak R, Stoklasa K. Para sistemas cristalinos de tres fases, se han usado las siguientes ecuaciones con el fin de determinar $K\alpha$ (cantidad de fase α), $K\beta$ (cantidad de fase β) y $K\gamma$ (cantidad de fase γ):

$$K_{\beta} = \frac{I^{\beta}(300)}{I^{\alpha}(110) + I^{\alpha}(040) + I^{\alpha}(130) + I^{\beta}(300) + I^{\gamma}(117)}$$

$$K_{\alpha+\gamma} = 1 - K_{\beta}$$

$$K_{\gamma} = G \times K_{\alpha+\gamma}$$

y

$$K_{\alpha} = 1 - K_{\beta} - K_{\gamma}$$

10

B. Ejemplos

B.1 Preparación de los metallocenos

15 [0147] El metalloceno MC1 es dicloruro de rac-dimetilsilanodiilbis[2-metil-4-(3,5-di-tert-butilfenil)-7-metoxi-indenil]hafnio, y se sintetizó tal como describen Rieger y Schöbel en *Chemistry-A European Journal*, volumen 18, edición 14, 2 de abril de 2012, páginas: 4174 a 4178, información de soporte.

20 [0148] El metalloceno MC2 es dicloruro de rac-dimetilsilanodiilbis(2-iso-butyl-4-fenil-5-metoxi-6-tert-butylinden-1-il) circonio, y se sintetizó tal como se describe a continuación:

25 Reactivos y procedimientos generales: todas las manipulaciones con compuestos sensibles al aire y a la humedad se llevaron a cabo o bien en una atmósfera de argón purificado cuidadosamente utilizando una técnica Schlenk convencional o bien en una Caja de Guantes de atmósfera controlada. El *tert*-butil-2-metoxibenceno se obtuvo a partir de 2-*tert*-butilfenol (Merck) y dimetilsulfato (Merck) en presencia de NaOH 40% (Reachim) y "Bu₄NBr (Acros) en diclorometano según se describe en [WO 2007116034, 2007 de Basell Polyolefine GmbH]. Malonato de dietilo (Acros), bromuro de isobutilo (Acros), pivaldehído (Acros), dietil-amina (Acros), paraform (Acros), ácido metanosulfónico (Aldrich), Et₄Ni (Acros), Pd(OAc)₂ (Aldrich), NaBPh₄ (Aldrich), di-*tert*-butil(2'-metil-2-bifenil)fosfina (Aldrich), TsOH (Acros), ⁿBuLi 2,5 M en hexanos (Chemetall), NaBH₄ (Aldrich), CuCN (Merck), ZrCl₄(THF)₂ (Aldrich), gel de sílice de 60 (40-63 um, Merck), bromo (Merck), KOH (Merck), Na₂SO₄ (Akzo Nobel), HCl 12 M (Reachim, Rusia), metanol (Merck), CDCl₃ (Deutero, GmbH), CH₂Cl₂, (Merck), etanol 96% (Merck), etanol anhidro (Merck), metanol (Merck), acetato de potasio (Acros), Na₂SO₃ (Merck), Na₂CO₃ (Merck), K₂CO₃ (Merck), ZnCl₂ (Merck), P₄O₁₀ (Merck), sodio en trozos (Merck), gas hidrógeno (Linde), anhídrido acético (Acros), tetrahidrofurano (Merck), hexanos (Merck), tolueno (Merck), acetato de etilo (Merck), éter dietílico (Merck) para extracciones y diclorometano (Merck) se utilizaron tal como se recibieron. El tetrahidrofurano (Merck) y el éter dietílico (Merck) recién destilada a partir de cetilo de benzofenona se utilizaron para catálisis y síntesis organometálica. DMF (Merck) se secó y destiló sobre CaH₂. CD₂Cl₂ (Deutero GmbH) para experimentos de NMR se secó y se mantuvo sobre CaH₂. Tolueno (Merck) y hexanos (Merck) para síntesis organometálica se mantuvieron y destilaron sobre aleación de Na/K.

40

45 [0149] Ácido isobutilmalónico: a una solución de etóxido de sodio obtenida a partir de 46,0 g (2,00 moles) de sodio en trozos y 1.000 cm³ de etanol anhidro se le adicionaron 320 g (2,00 moles) de malonato de dietilo a temperatura ambiente. La mezcla obtenida se agitó durante 30 minutos a esa temperatura, y a continuación se adicionaron 274 g (2,00 moles) de bromuro de isobutilo. La mezcla resultante se sometió a reflujo durante 5 h, y a continuación se destiló etanol. Al residuo enfriado se le adicionaron 1.500 ml de agua fría y 500 ml de acetato de etilo. La capa orgánica se separó, se secó sobre Na₂SO₄ y a continuación se evaporó a sequedad. La rectificación fraccionada del residuo proporcionó 357 g de líquido incoloro, bp 177-187 °C/220 mm Hg. Este producto contenía aproximadamente un 10% de malonato de dietilo. A una solución de 117,3 g (542 mmoles) de isobutilmalonato de dietilo en 500 ml de metanol se le adicionó una solución de 125 g de hidróxido de potasio en 1.000 cm³ de agua. La mezcla resultante se sometió a reflujo durante 5 h, a continuación se destilaron etanol y metanol. Más adelante se adicionaron 1.000 cm³ de agua, y a continuación esta mezcla se acidificó con HCl 12 M a un pH 1,0. Se extrajo ácido isobutilmalónico con 4 x 500 ml de éter. El extracto combinado se evaporó a sequedad. Al residuo se le adicionaron 300 ml de tolueno. Nuevamente, la mezcla obtenida se evaporó a sequedad para eliminar la humedad. A una solución del residuo en 150 ml de tolueno se adicionaron 500 ml de hexanos. El precipitado formado se filtró, se lavó con 50 ml de hexanos y se secó al vacío. Este procedimiento proporcionó 72,8 g (84%) del producto del título en forma de sólido cristalino blanco. Anal. calc. para C₇H₁₂O₄: C, 52,49; H, 7,55. Hallado: C, 52,18; H, 7,71, ¹H NMR (CDCl₃): δ 11,75 (br.s, 2H, CO₂H), 3,52 (t, J = 7,6 Hz,

55

1H, CHCO_2H), 1,83 (dt, $J = 7,6$ Hz, $J = 6,6$ Hz, 2H, CH_2), 1,65 (d-sept, $J = 7,6$ Hz, $J = 6,6$ Hz, 1H, Me_2CH), 0,94 (d, $J = 6,6$ Hz, 6H, Me_2CH). ^{13}C NMR (CDCl_3): δ 175,5, 49,9, 37,4, 28,1, 22,1.

5 **[0150]** Ácido 2-isobutilacrílico: a una solución de 72,9 g (0,455 mol) de ácido isobutilmalónico en 650 ml de acetato de etilo se le adicionaron por goteo a 5 °C 54,2 ml (38,3 g, 0,524 mol) de dietilamina. Para suspensión obtenida se adicionaron 19,2 g (0,640 mol) de paraform. La mezcla resultante se sometió a reflujo durante 5 h, a continuación se enfrió a 5 °C, y se adicionaron 350 ml de éter y 1.000 cm^3 de HCl 2 M. Después del mezclado, la capa orgánica se separó, la capa acuosa se extrajo adicionalmente con 2 x 500 ml de éter. El extracto orgánico combinado se secó sobre Na_2SO_4 y a continuación se evaporó a sequedad. La rectificación del residuo al vacío proporcionó el producto del título, 10 bp 75-77 °C/6 mm Hg. Rendimiento 51,5 g (88%) de líquido incoloro. Anal. calc. para $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_2$: C, 65,60; H, 9,44. Hallado: C, 65,78; H, 9,53. ^1H NMR (CDCl_3): δ 12,0 (br.s, 1H, CO_2H), 6,31 (d, $J = 1,5$ Hz, 1H, $\text{CHH}'=\text{C}$), 5,60 (m, 1H, $\text{CHH}'=\text{C}$), 2,17 (dd, $J = 7,1$ Hz, $J = 0,9$ Hz, 2H, $^1\text{PrCH}_2$), 1,82 (nonet, $J = 6,7$ Hz, 1H, CHMe_2), 1,82 (d, $J = 6,7$ Hz, 6H, CHMe_2). ^{13}C NMR (CDCl_3): δ 173,3, 139,2, 128,2, 40,9, 27,1, 22,2.

15 **[0151]** 6-*tert*-butil-2-isobutil-5-metoxiindan-1-ona: al reactivo Iton (obtenido a partir de 110 g de P_4O_{10} y 560 ml de ácido metanosulfónico a 110 °C) se le adicionó por goteo y con agitación vigorosa una mezcla de 59,4 g (0,362 mol) de 1-*tert*-butil-2-metoxibenceno y 51,5 g (0,402 mol) de ácido 2-isobutilacrílico a una velocidad tal que se mantuvo la temperatura a 60 ± 1 °C (durante aproximadamente 40 minutos). La mezcla resultante se agitó durante 40 minutos a 65 °C, se enfrió a temperatura ambiente, y a continuación se vertió en 1.000 cm^3 de hielo con 1.000 cm^3 de agua. El producto se extrajo con 3 x 500 ml de diclorometano. El extracto orgánico combinado se lavó con K_2CO_3 acuoso, se secó sobre Na_2SO_4 y a continuación se evaporó a sequedad. La rectificación fraccionada del residuo produjo aceite rojo oscuro, b.p. 165-174 °C/5 mm Hg. Este aceite se recristalizó a partir de 100 ml de hexanos. Cristales blancos que precipitaron a 5 °C fueron recogidos, lavados con 20 ml de hexanos fríos, y se secaron al vacío. Rendimiento 24,9 g (25 %) del producto del título. 20 Anal. calc. para $\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{O}_2$: C, 78,79; H, 9,55. Hallado: C, 78,65; H, 9,42. ^1H NMR (CDCl_3): δ 7,66 (s, 1H, 7-H en indanona), 6,85 (s, 1H, 4-H en indanona), 3,91 (s, 3H, OMe), 3,22 (dd, $J = 17,0$ Hz, $J = 7,5$ Hz, 1H, 3-H en indanona), 2,70 (dd, $J = 17,0$ Hz, $J = 3,7$ Hz, 1H, 3'-H en indanona), 2,65 (m, 1H, 2-H en indanona), 1,80 (m, 2H, $\text{CHH}'\text{CHMe}_2$ y CHMe_2), 1,36 (s, 9H, ^tBu), 1,25 (m, 1H, $\text{CHH}'\text{CHMe}_2$), 0,96 (d, $J = 6,3$ Hz, 6H, CHMe_2). ^{13}C NMR(CDCl_3): δ 208,0, 164,6, 154,6, 138,8, 129,2, 122,0, 107,8, 55,2, 46,1, 41,0, 35,1, 33,1 29,6, 26,7, 23,5, 21,7. 4-Bromo-6-*tert*-butil-2-isobutil-5-metoxiindan-1-ona: a una mezcla de 24,9 g (90,9 μmol) de 6-*tert*-butil-2-isobutil-5-metoxiindan-1-ona, 25,8 g de acetato de potasio, 0,5 g de Et_4NI , 50 ml de diclorometano y 150 ml de agua se adicionaron por goteo y con agitación vigorosa a 5 °C durante 5 minutos 4,66 ml (14,5 g, 90,9 μmol) de bromo. Esta mezcla se agitó a 5 °C durante 3 h, a continuación se adicionaron 15,2 g de acetato de potasio, y finalmente se adicionaron 2,56 ml (8,24 g, 51,6 μmol) de bromo. La mezcla resultante se agitó adicionalmente a esta temperatura durante 1 h, y a continuación se lavó con Na_2SO_3 acuoso para eliminar un exceso de bromo. El producto se extrajo con 3 x 150 ml de diclorometano. El extracto orgánico combinado se secó sobre K_2CO_3 , se evaporó a sequedad, y el residuo se secó al vacío. Este procedimiento proporcionó 35 31,9 g (99 %) de material cristalino amarillento el cual se utilizó posteriormente sin ninguna purificación adicional. Anal. calc. para $\text{C}_{18}\text{H}_{25}\text{BrO}_2$: C 61,19; H, 7,13. Hallado: C, 60,98; H, 6,99. ^1H NMR (CDCl_3): δ 7,66 (s, 1H, 7-H en indanona), 3,99 (s, 3H, OMe), 3,20 (dd, $J = 17,1$ Hz, $J = 7,4$, 1H, 3-H en indanona), 2,68 (m, 1H, 2-H en indanona), 2,62 (dd, $J = 17,1$ Hz, $J = 3,8$ Hz, 1H, 3'-H en indanona), 1,80 (m, 2H, $\text{CHH}'\text{CHMe}_2$ y CHMe_2), 1,37 (s, 9H, ^tBu), 1,27 (m, 1H, $\text{CHH}'\text{CHMe}_2$), 0,96 (d, $J = 6,3$ Hz, 6H, CHMe_2). ^{13}C NMR (CDCl_3): δ 207,8, 162,7, 154,1 145,4, 133,0, 121,4, 116,6, 40 61,6, 46,1, 40,7, 35,6, 34,5, 30,6, 26,5, 23,6, 21,6.

[0152] 6-*tert*-butil-2-isobutil-5-metoxi-4-fenilindan-1-ona: una mezcla de 31,9 g (90,3 μmol) de 4-bromo-6-*tert*-butil-2-isobutil-5-metoxiindan-1-ona, 12,7 g (37,1 μmol) de NaBPh_4 , 0,223 g (0,993 μmol , 1,1 % molar de $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, 0,464 g (1,49 μmol , 1,65 % molar) de di-*tert*-butil(2'-metil-2-bifenilil)fosfina, 20,0 g de Na_2CO_3 , 300 ml de THF y 150 ml de agua se sometió a reflujo durante 10 h. Más adelante, se adicionaron 500 ml de agua, y el producto se extrajo con 3 x 200 ml de diclorometano. El extracto orgánico combinado se secó sobre K_2CO_3 y a continuación se evaporó a sequedad. El producto se aisló por cromatografía *flash* sobre gel de sílice 60 (40-63 μm , eluyente: hexanos-diclorometano = 2:1 y a continuación 1:1, vol). Rendimiento 15,7 g (50%) de material cristalino amarillento. Anal. calc. para $\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{O}_2$: C, 82,24; H, 8,63. Hallado: C, 82,38; H, 8,77. ^1H NMR (CDCl_3): δ 7,74 (s, 1H, 7-H en indanona), 7,35-7,51 (m, 5H, Ph), 3,27 (s, 3H, OMe), 3,05 (dd, $J = 17,4$ Hz, $J = 7,6$ Hz, 1H, 3-H en indanona), 2,62 (m, 1H, 2-H en indanona), 2,50 (dd, $J = 17,4$ Hz, $J = 3,3$ Hz, 1H, 3'-H en indanona), 1,79 (m, 1H, $\text{CHH}'\text{CHMe}_2$), 1,70 (m, 1H, CHMe_2), 1,41 (s, 9H, ^tBu), 1,25 (m, 1H, $\text{CHH}'\text{CHMe}_2$), 0,96 (d, $J = 5,5$ Hz, 3H, CHMeMe'), 0,96 (d, $J = 5,5$ Hz, 3H, CHMeMe'). ^{13}C NMR (CDCl_3): δ 208,6, 163,4, 152,8, 143,4, 136,4, 132,5, 131,4, 129,5, 128,7, 127,5, 121,5, 60,5, 46,1, 40,7, 35,4, 32,6, 50 30,5, 26,4, 23,5, 21,4.

[0153] 5-*tert*-butil-2-isobutil-6-metoxi-7-fenil-1H-indeno: a una solución de 9,0 g (25,7 μmol) de 6-*tert*-butil-2-isobutil-5-metoxi-4-fenilindan-1-ona en 100 ml de THF y 50 ml de metanol se adicionaron 10,0 g (0,265 mol) de NaBH_4 en pequeñas porciones con agitaciones vigorosas durante aproximadamente 1,5 h a temperatura ambiente. Esta mezcla se agitó adicionalmente durante la noche y a continuación se acidificó en HCl 2 M a un pH 1. El producto se extrajo con 3 x 150 ml de diclorometano. El extracto orgánico se evaporó a sequedad, y una mezcla del residuo con 150 ml de tolueno y 0,5 g de TsOH se sometió a reflujo durante 15 minutos utilizando un cabezal Dean-Stark. La solución obtenida se lavó con K_2CO_3 acuoso al 10%. La capa orgánica se separó, y la capa acuosa se extrajo con 2 x 50 ml de diclorometano. El extracto orgánico combinado se secó sobre K_2CO_3 , se evaporó a sequedad, y a continuación se hizo pasar a través de

una capa corta de gel de sílice 60 (40-63 μm). La capa de gel de sílice se lavó adicionalmente con hexanos-diclorometano (1:1, vol.). El eluido se evaporó a sequedad, y el residuo se secó al vacío. Este procedimiento proporcionó 8,52 g (99%) de aceite amarillento del producto del título el cual se usó posteriormente sin ninguna purificación adicional. Anal. calc. para $\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{O}$: C, 86,18; H, 9,04. Hallado: C, 86,35; H, 9,12. ^1H NMR (CDCl_3): δ 7,48-7,51 (m, 2H, 2,6-H en Ph), 7,41-7,46 (m, 2H, 3,5-H en Ph), 7,32-7,37 (m, 1H, 4-H en Ph), 7,25 (d, $J = 1,9$ Hz, 1H, 4-H en indeno), 6,46 (m, 1H, 3-H en indeno), 3,22 (s, 3H, OMe), 3,12 (m, 2H, 1,1'-H en indeno), 2,26 (d, $J = 7,1$ Hz, 2H, CH_2CHMe_2), 1,80 (sept, $J = 6,8$ Hz, 1H, CHMe_2), 1,44 (s, 9H, ^tBu), 0,89 (d, $J = 6,6$ Hz, 6H, CHMe_2). ^{13}C NMR (CDCl_3): δ 149,2, 141,6, 141,1, 140, 6, 139,4, 138,5, 131,6, 129,6, 128,4, 127,2, 126,9, 117,4, 60,7, 41,3, 40,8, 35,2, 31,0, 28,2, 22,6. Bis(2-isobutil-4-fenil-5-metoxi-6-*tert*-butil-1*H*-inden-1-il)(dimetil)silano: a una solución de 8,50 g (25,4 mmoles) de 5-*tert*-butil-2-isobutil-6-metoxi-7-fenil-1*H*-indeno en 250 ml de éter se adicionaron 10,2 ml (25,5 mmoles) de $^n\text{BuLi}$ 2,5 M en hexanos a -50 $^\circ\text{C}$. Esta mezcla se agitó durante 12 h a temperatura ambiente, se enfrió nuevamente a -50 $^\circ\text{C}$, y a continuación se adicionaron 0,100 g (1,12 mmoles) de CuCN . Más adelante, esta mezcla se agitó durante 15 minutos a -25 $^\circ\text{C}$, se enfrió a -40 $^\circ\text{C}$, y se adicionaron 1,64 g (12,7 mmoles) de diclorometilsilano en una sola fracción. La mezcla resultante se agitó durante la noche a temperatura ambiente, y a continuación se adicionaron 0,5 ml de agua y 100 ml de benceno. Esta mezcla se filtró a través de una capa corta de gel de sílice 60 (40-63 μm). Esta capa se lavó adicionalmente con 100 ml de diclorometano. El filtrado obtenido se evaporó a sequedad, y el residuo se secó al vacío. Este procedimiento proporcionó 9,18 g (99%) de sólido amarillento del cual se observó que era una mezcla de aproximadamente 1 a 1 de compuestos *rac* y *meso*. Anal. calc. para $\text{C}_{50}\text{H}_{64}\text{O}_2\text{Si}$: C, 82,82; H, 8,90. Hallado: C, 83,07; H, 9,10. ^1H NMR (CDCl_3): δ 7,42-7,57 (m, 16H, 2,3,5,6-H en Ph de compuestos *rac* y *meso*), 7,33-7,40 (m, 8H, 4-H en pH y 7-H en indenilo de compuestos *rac* y *meso*), 6,47(s, 2H, 3-H en indenilo de compuesto *meso*), 6,32 (s, 2H, 3-H en indenilo de compuesto *rac*), 3,69 (s, 2H, 1-H en indenilo de compuesto *meso*), 3,67 (s, 2H, 1-H en indenilo de compuesto *rac*), 3,24 (s, 12H, OMe de compuestos *rac* y *meso*), 2,25-2,43 (m, 6H), 1,83-2,03 (m, 6H), 1,46 (s, 18H, ^tBu en indenilo de compuesto *rac*), 1,44 (s, 18H, ^tBu en compuesto *meso*), 0,92 (d, $J = 6,6$ Hz, 6H, CHMeMe' de compuesto *meso*), 0,84 (d, $J = 6,6$ Hz, 6H, CHMeMe' de compuesto *meso*), 0,82 (d, $J = 6,6$ Hz, 6H, CHMeMe' de compuesto *rac*), 0,71 (d, $J = 6,6$ Hz, 6H, CHMeMe' de compuesto *rac*), -0,06 (s, 6H, Me_2Si de compuesto *rac*), -0,14 (s, 3H, $\text{MeMe}'\text{Si}$ de compuesto *meso*), -0,36 (s, 3H, $\text{MeMe}'\text{Si}$ de compuesto *meso*). ^{13}C NMR (CDCl_3): δ 155,4, 155,3, 151,9, 151,2, 143,6, 143,4, 139,5, 139,4, 138,4, 138,3, 137,2, 137,0, 130,30, 130,27, 128,25, 128,22, 127,34, 127,29, 126,60, 126,57, 126,7, 125,3, 120,7, 120,5, 60,52, 60,50, 45,8, 45,7, 41,4, 40,7, 35,20, 35,15, 31,28, 31,24, 28,9, 28,8, 23,30, 23,27, 22,2, 22,0, -4,2, -4,3, -5,1.

[0154] Dicloruro de dimetilsilandiilbis(2-isobutil-4-fenil-5-metoxi-6-*tert*-butil-1*H*-inden-1-il)circonio: a una solución de 9,18 g (12,7 mmol) de bis(6-*tert*-butil-2-isobutil-5-metoxi-4-fenil-1*H*-inden-1-il)(dimetil)silano en 200 ml de éter se adicionaron 10,1 ml (25,3 mmol) de $^n\text{BuLi}$ 2,5 M en hexanos a -60 $^\circ\text{C}$. Esta mezcla se agitó durante 4,5 h a temperatura ambiente, a continuación se enfrió a -60 $^\circ\text{C}$, y se adicionaron 4,78 g (12,7 mmoles) de $\text{ZrCl}_2(\text{THF})_2$. La mezcla resultante se agitó durante 24 h a temperatura ambiente y a continuación se evaporó a sequedad. Al residuo cristalino rojo-naranja se adicionaron 150 ml de tolueno. Esta mezcla se calentó a 70 $^\circ\text{C}$, se mezcló a través de frita de vidrio (G3), y el filtrado se evaporó a aproximadamente 35 ml. Más adelante, se adicionaron 65 ml de hexanos. La suspensión formada se calentó para disolver el precipitado. De esta mezcla precipitaron cristales rojos a temperatura ambiente que fueron recogidos y los mismos se secaron al vacío. Este procedimiento proporcionó 1,06 g (10%) de complejo *meso* puro. El líquido madre se evaporó a aproximadamente 40 ml, se calentó para disolver el precipitado formado. De esta solución precipitaron cristales de color naranja a -30 $^\circ\text{C}$ y los mismos se recogieron, y se secaron al vacío. Rendimiento 3,01 g (27%) de complejo *rac* que incluye aproximadamente un 3% de complejo *meso* el cual se purificó adicionalmente por medio de cristalización a partir de hexanos-tolueno (1:1, vol.) para proporcionar complejo *rac* analíticamente puro en forma de solvato con tolueno. Basándose en las pruebas de la espectroscopia de NMR, esta muestra incluía 0,88 molécula de tolueno por molécula de metaloceno. Dicloruro de *rac*-dimetil silanodiilbis(2-isobutil-4-fenil-5-metoxi-6-*tert*-butil-1*H*-inden-1-il)circonio, solvato con tolueno (0,88 C_7H_8): Anal. calc. para $\text{C}_{56,16}\text{H}_{70,04}\text{Cl}_2\text{O}_2\text{SiZr}$: C, 69,80; H, 7,31. Hallado: C, 69,86; H, 7,26. ^1H NMR (CD_2Cl_2): δ 7,61 (br.m, 4H, 2,6-H en Ph del complejo), 7,54 (s, 2H, 7-H en indenilo), 7,44 (m, 4H, 3,5-H en Ph del complejo), 7,35 (m, 2H, 4-H en Ph del complejo), 7,12-7,25 (m, 0,88 x 5H, Ph en tolueno), 6,55 (s, 2H, 3-H en indenilo), 3,35 (s, 6H, OMe), 2,61 (dd, $J = 13,6$ Hz, $J = 7,2$ Hz, 2H, $\text{CHH}'\text{CH}_2\text{Me}_2$), 2,34 (s, 0,88 x 3H, Me en tolueno), 2,03 (dd, $J = 13,6$ Hz, $J = 7,3$ Hz, 2H, $\text{CHH}'\text{CH}_2\text{Me}_2$), 1,64 (m, 2H, CHMe_2), 1,40 (s, 18H, ^tBu), 1,31 (s, 6H, SiMe_2), 0,84 (dd, $J = 6,6$ Hz, 6H, CHMeMe'), 0,76 (d, $J = 6,6$ Hz, 6H, CHMeMe'). ^{13}C NMR (CD_2Cl_2): δ 161,5, 145,6, 142,0, 138,6, 135,2, 131,4, 130,0, 128,9, 128,5, 124,7, 123,0, 121,4, 83,4, 64,0, 43,5, 37,3, 34,1, 31,7, 23,8, 23,5, 5,0.

[0155] El metaloceno MC3 es dicloruro de *rac*-dimetilsilanodiilbis[2-metil-4-(3,5-di-*tert*-butilfenil)-7-metoxi-indenil] circonio, y se sintetizó tal como describen Rieger y Schöbel en *Chemistry-A European Journal*, volumen 18, edición 14, 2 de abril de 2012, páginas: 4174-4178, información de soporte.

B.2 Preparación de los catalizadores

[0156] Catalizador 1: el MC1 se ha activado y utilizado en la polimerización según se describe posteriormente en el ejemplo 1 de polimerización B.3 (véase también *Chemistry-A European Journal*, volumen 18, edición 14, 2 de abril de 2012, páginas: 4174 a 4178, información de soporte).

[0157] Catalizador 1: el MC2 se ha utilizado en la preparación del catalizador prepolimerizado sólido según se describe en el documento WO 2011/135005, ejemplo de catalizador 2E2.

[0158] Catalizador 3: el MC3 se ha utilizado en la preparación del catalizador prepolimerizado sólido según se describe posteriormente:

Catalizadores activados con MAO: el catalizador se preparó de acuerdo con el procedimiento que se describe en el Ejemplo 5 del documento WO 2003/051934 con hexadecafluoro-1,3-dimetilciclohexano como disolvente inmiscible, y una mezcla de ésteres de acrilato de perfluoro-alkiletilo que tienen diferentes longitudes de cadena de perfluoroalquilo como precursor del surfactante. La preparación detallada del catalizador se llevó a cabo de manera siguiente:

Dentro de una caja de guantes, 80 μ l de una mezcla comercial de ésteres de acrilato de perfluoroalquiletilo secos y desgasificados se mezclaron con 2 ml de MAO en una botella con septum y se dejaron reaccionar durante la noche (solución de surfactante). Al día siguiente, 69,4 mg del metaloceno MC3 se disolvieron en 4 mL de la solución de MAO en otra botella con septum y se dejaron en agitación dentro de la caja de guantes (solución de catalizador).

[0159] Después de 60 minutos, los 4 mL de la solución de catalizador y 1 mL de la solución de surfactante se adicionaron sucesivamente a un reactor de vidrio de emulsificación de 50 mL que contenía 40 mL de hexadecafluoro-1,3-dimetilciclohexano a -10 °C y equipado con agitador superior (velocidad de agitación = 600 rpm). Se formó inmediatamente una emulsión de color rojo-naranja y la misma se agitó durante 15 minutos a 0 °C /600 rpm. A continuación, la emulsión se transfirió por medio de un tubo de Teflón de 2/4 a 100 mL de hexadecafluoro-1,3-dimetilciclohexano caliente a 90 °C, y se agitó a 600 rpm hasta que se completó la transferencia. La velocidad de agitación se redujo a 300 rpm y se retiró el baño de aceite. Se continuó con la agitación a temperatura ambiente durante 15 minutos más. Cuando el agitador se apagó, el catalizador se dejó a sentar encima de la fase continua la cual se sacó por sifón después de 45 minutos. El catalizador sólido rojo restante se secó durante 2 horas a 50 °C sobre un flujo de argón.

[0160] Prepolimerización del catalizador: la pre-polimerización fuera de línea del catalizador MC3 se efectuó en un reactor de presión de 125 mL equipado con líneas de alimentación de gas y un agitador superior. En el reactor dentro de una caja de guantes se cargaron perfluoro-1,3-dimetilciclohexano seco y desgasificado (15 cm³) y 579 mg del catalizador rojo que se debe pre-polimerizar, y el reactor se selló. A continuación, el reactor se sacó de la caja de guantes y se colocó dentro de un baño enfriado con agua a 25 °C. A continuación se conectaron el agitador superior y las líneas de alimentación. La línea de alimentación se presurizó con hidrógeno, y el experimento se inició abriendo la válvula entre la línea de alimentación de H₂ y el reactor. Al mismo tiempo se inició la alimentación de propileno a través de la misma línea de alimentación de H₂ para garantizar que la totalidad del hidrógeno se alimentaría al reactor. La alimentación de propileno se dejó abierta, y el consumo de monómeros se compensó manteniendo constante la presión total en el reactor (5 bares). El experimento se continuó durante 22 minutos hasta que se alcanzó un grado de polimerización de 1,1 g/g. A continuación, el reactor se volvió a colocar dentro de la caja de guantes antes de abrirlo y el contenido se vertió en un recipiente de vidrio. El perfluoro-1,3-dimetilciclohexano se evaporó hasta que se obtuvo un peso constante para producir un catalizador pre-polimerizado de color rosa. El grado de prepolimerización se determinó gravimétricamente.

B.3 Ejemplos de polimerización

Ejemplo 1: polimerización de propileno con el Catalizador 1 (MC1) para producir polipropileno PP1.

[0161] La polimerización se llevó a cabo en tolueno a 0 °C en un autoclave de acero Büchi de 1-L, a presión y temperatura constantes. La autoclave se cargó en primer lugar con 300 ml de tolueno y 3 mL de una solución de TIBA 1,1 M en tolueno y se agitó durante 1 h a 90 °C. Después de un enfriamiento a temperatura ambiente y de retirar esta solución, el autoclave se cargó con 280 ml de tolueno y 1 mL de una solución de TIBA 1,1 M en tolueno. El metaloceno MC1 se disolvió en 10 ml de tolueno, se adicionaron 200 eq de TIBA y posteriormente la mezcla se agitó durante 1 h a

[0162] °C. Una cantidad de esta solución correspondiente a 4 μ moles de MC1 se adicionó por medio de una jeringa al autoclave, que a continuación se enfrió a 0 °C. Después de esto, la presión de propeno se ajustó a 3 bar-g. La polimerización se inició adicionando la solución de

[0163] tetraquis(pentafluorofenil)borato de tritilo (5 eq en 10 mL de tolueno) por medio de una bureta de presión al autoclave. El consumo de propeno se midió con un caudalímetro de gas (Bronkhorst F-111C-HA-33P). La presión (controlador de presión Bronkhorst P-602C-FAC-33P) y la temperatura (Thermo Scientific HAAKE DynaMax) se mantuvieron constantes durante el procedimiento completo de polimerización. La presión, la temperatura y el consumo de propeno se monitorizaron también y se registraron en línea durante el proceso completo de polimerización. La

reacción de polimerización se templó (*quenched*) después de 197 minutos con metanol. Posteriormente, el contenido del autoclave se vertió en metanol acidificado. El polímero se filtró, se lavó exhaustivamente con metanol y se secó al vacío a 80 °C durante varias horas. En la tabla 1 se enumeran propiedades del polipropileno. Con el proceso indicado anteriormente se obtiene un producto moldeado de dicho polipropileno.

Ejemplo 2 (comparación): polimerización de propileno con el Catalizador 2 (MC2) para proporcionar polipropileno PP2.

[0164] Esto se describe en el ejemplo 2a del documento WO2011135005.

Ejemplo 3: polimerización de propileno con el Catalizador 3 (MC3) para proporcionar polipropileno PP3.

[0165] Un autoclave agitado (agitador de doble hélice) con un volumen de 21,2 dm³ que contenía ~ 0,4 bar-g de propileno se llenó con 5,43 kg adicionales de propileno. Después de adicionar H₂ 0,4 NL y 0,97 mmol de trietilaluminio (solución 1 molar en hexano) utilizando una corriente de 246 g de propileno, la solución se agitó a 20 °C y 150 rpm. Después de 20 minutos, la temperatura del reactor se aumentó a 40 °C, y 200 mg del catalizador pre-polimerizado, sólido (grado de pre-polimerización 1.1) se hicieron entrar en contacto con 5 ml de perfluoro-1,3-dimetilciclohexano bajo presión de N₂ durante 60 segundos en un vial de acero inoxidable de 5 mL, y se sometieron a un flujo de 246 g de propileno en el reactor. Después de ello, la velocidad de agitación se aumentó a 350 rpm y el reactor se calentó a 70 °C. Después de 120 minutos, la reacción se detuvo adicionando 5 ml de metanol, enfriando el reactor y aplicando una evaporación *flash* a los ingredientes volátiles. Después de purgar el reactor 3 veces con N₂ y un ciclo de vacío/N₂, el producto se sacó y se secó durante la noche en una campana y adicionalmente 2 horas en un horno de secado al vacío a 60 °C para producir 1.412 g de polipropileno. Después del pesaje, en el material se incorporaron como aditivos Ionol al 0,2 % en peso y PEPQ al 0,1 % en peso. El polímero presentaba un MFR(2) de 2,4 g/10 min. Las otras propiedades del polímero se enumeran en la tabla 1.

Tabla 1: propiedades de los propilenos y sus productos moldeados

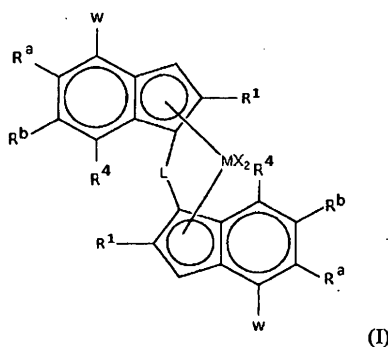
		Ej. 1	Ej. 2 (comparativo)	Ej. 3
Catalizador	[-]	MC1	MC2	MC3
Polímero		PP1	PP2	PP3
mmmm	[%]	99,7	99,4	99,3
mrrm	[%]	0,06	0,11	0,15
Regio-defectos 2,1	[%]	0	1,48	0,47
Tm	[°C]	170	146	157
XCS	[% peso]	<0,3	0,5	0,3
Valor de β polvo	[%]	0	0	0
Valor de β moldeado	[%]	48	8	15

REIVINDICACIONES

- 5
1. Producto de homopolímero de propileno moldeado, que comprende por lo menos un 90% en peso de un homopolímero de polipropileno que tiene
- (a) una isotacticidad en pentadas (mmmm) igual o superior al 98,0% molar según se determina mediante espectroscopia de ^{13}C NMR,
- (b) una temperatura de fusión (T_m), medida por calorimetría diferencial de barrido (DSC), de por lo menos 140,0 °C, y
- 10 (c) un contenido de fase beta comprendido entre el 10 y el 90%, en donde dicha fase β se mide por medio de dispersión de rayos X de ángulo amplio (WAXS),
- en donde dicho producto de homopolímero de propileno moldeado y/o dicho homopolímero de propileno está exento de agente beta-nucleante.
- 15
2. Producto de homopolímero de propileno moldeado según la reivindicación 1, en el que el producto de homopolímero de propileno moldeado y/o el homopolímero de propileno tiene/tienen
- (a) un contenido de estéreo-defecto mrrm por debajo del 1,0% molar,
- 20 y/o
- (b) regio-defectos <2,1> eritro de entre iguales o superiores al 0,1 e iguales o inferiores al 1,2% molar, preferentemente iguales o superiores al 0,10 e iguales o inferiores al 0,80% molar.
3. Producto de homopolímero de propileno moldeado según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, en el que el producto de homopolímero de propileno moldeado y/o el homopolímero de propileno tiene/tienen
- 25 (a) un índice de fluidez MFR_2 (230 °C), medido de acuerdo con la ISO 1133, no superior a 10,0 g/10 min, y/o
- (b) una temperatura de fusión (T_m), medida por calorimetría diferencial de barrido (DSC), de entre 147 y 175 °C.
- 30
4. Producto de homopolímero de propileno moldeado según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el producto de homopolímero de propileno moldeado y/o el homopolímero de propileno tiene/tienen una fracción de solubles en xileno en frío (XCS), determinada a 25 °C de acuerdo con la ISO 16152, igual o inferior al 1,5% en peso.
- 35
5. Producto de homopolímero de propileno moldeado según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, de manera que el producto de homopolímero de propileno moldeado está moldeado por compresión.
6. Producto de homopolímero de propileno moldeado según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, que excluye un tamaño del producto de 30x5,0,6 mm.
- 40
7. Producto de homopolímero de propileno moldeado según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el producto de homopolímero de propileno moldeado se ha producido mediante un proceso de acuerdo con la reivindicación 8 ó 9.
- 45
8. Proceso para la preparación de un producto de homopolímero de propileno moldeado según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 6, que comprende las etapas de
- (a) calentar un polvo de homopolímero de propileno a una temperatura igual o superior a la temperatura de fusión (T_m), medida por calorimetría diferencial de barrido (DSC), de dicho polvo, y mantener la temperatura durante por lo menos 1 minuto,
- (c) enfriar el homopolímero de propileno comprimido hasta temperatura ambiente.
- 50
9. Proceso según la reivindicación 8, en el que
- (a) en la etapa (a) se aplica simultáneamente presión en el intervalo de entre 1 y 140 MPa; y
- (b) opcionalmente entre la etapa (a) y (c) tiene lugar una etapa (b), en donde en la etapa (b) la presión de la etapa (a) se mantiene sin calentamiento adicional, de manera que el tiempo que se aplica la presión en la etapa (b) es preferentemente por lo menos 1 minuto.
- 55
- 60
10. Proceso según la reivindicación 8 ó 9, en el que la temperatura en la etapa (a) está en el intervalo de entre 165 y 240 °C.

11. Proceso según las reivindicaciones 9 ó 10, en el que en la etapa (b) la presión de la etapa (a) sin calentamiento adicional se mantiene durante entre 1 y 7 minutos adicionales.
12. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 10, en el que el polvo polimérico de homopolímero de propileno se ha producido en presencia de un sistema de catalizador que comprende

(i) un complejo de fórmula (I)



en donde

M es circonio o hafnio;

cada X es un ligando sigma;

L es un puente bivalente seleccionado de entre $-R'_2C-$, $-R'_2C-CR'_2-$, $-R'_2Si-$, $-R'_2Si-SiR'_2-$, $-R'_2Ge-$, en donde cada R' es independientemente un átomo de hidrógeno, C_1-C_{20} -hidrocarbilo, tri(C_1-C_{20} -alquil)sililo, C_6-C_{20} -arilo, C_7-C_{20} -arilalquilo o C_7-C_{20} -alquilarilo;

cada R^1 es independientemente un radical de C_1-C_{20} hidrocarbilo que contiene opcionalmente uno o más heteroátomos de los grupos 14-16, o es un radical de C_4-C_{20} hidrocarbilo ramificado en el átomo β con respecto al anillo de ciclopentadienilo, que contiene opcionalmente uno o más heteroátomos pertenecientes a los grupos 14-16, o es un radical de C_3-C_{20} hidrocarbilo ramificado en el átomo β con respecto al anillo de ciclopentadienilo donde el átomo β es un átomo de Si;

cada R^a es independientemente hidrógeno o un grupo de C_1-C_{20} hidrocarbilo alifático, que contiene opcionalmente uno o más heteroátomos de los grupos 14-16;

cada R^b es independientemente hidrógeno o un grupo de C_1-C_{20} hidrocarbilo alifático que contiene opcionalmente uno o más heteroátomos de los grupos 14-16; o

un grupo R^a y R^b en átomos de carbono adyacentes se puede considerar conjuntamente de manera que forma un anillo de carbonos saturado de 5 miembros el cual está sustituido opcionalmente por n grupos R^{18} , estando n entre 0 y 3;

cada R^{18} es igual o diferente y puede ser un grupo de C_1-C_{20} hidrocarbilo, o un radical de C_1-C_{20} hidrocarbilo que contenga opcionalmente uno o más heteroátomos pertenecientes a grupos 14-16;

cada R^4 es independientemente un grupo de C_1-C_{20} hidrocarbilo alifático que contiene opcionalmente uno o más heteroátomos de los grupos 14-16, o es un átomo de hidrógeno;

cada grupo W es independientemente un grupo arilo o heteroarilo que tiene hasta 20 átomos de carbono sustituidos opcionalmente por uno o más grupos R^5 ;

cada R^5 es igual o diferente y es un grupo de C_1-C_{20} hidrocarbilo que contiene opcionalmente uno o más heteroátomos pertenecientes a grupos 14-16; o dos grupos R^5 en átomos de carbono adyacentes considerados conjuntamente pueden formar un anillo no aromático de 5 ó 6 miembros, fusionado, con el grupo W, estando sustituido opcionalmente el propio anillo con uno o más grupo(s) de C_1-C_{20} hidrocarbilo, o dos grupos R^5 adyacentes considerados conjuntamente pueden formar otro anillo mono o multicíclico condensado a W opcionalmente sustituido por uno o dos grupos R^5 ;

y

(ii) opcionalmente un cocatalizador que comprende un compuesto de un metal del grupo 13.