

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 569 733**

51 Int. Cl.:

**C08L 23/10** (2006.01)

**C08L 23/14** (2006.01)

**C08L 23/16** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.07.2013 E 13176366 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.04.2016 EP 2824142**

54 Título: **Copolímero heterofásico**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**12.05.2016**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**RESONI, LUIGI;  
TÖLTSCHE, WILFRIED;  
WANG, JINGBO y  
GAHLEITNER, MARKUS**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

ES 2 569 733 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

Copolímero heterofásico

5 La presente invención se refiere a un copolímero heterofásico de propileno y etileno y a un proceso para la polimerización de propileno y etileno usando un catalizador II de bis indenilo con puente para formar dicho polímero. En particular, la invención se refiere a copolímeros heterofásicos de propileno y etileno con excelente resistencia al impacto, y buena tenacidad conseguidas en polímeros que se pueden usar en un amplio intervalo de temperatura. Se proporciona además el uso de catalizadores que comprenden complejos de bis indenilo con puente en forma  
10 sólida pero exentos de portador externo para polimerizar etileno y propileno para formar los copolímeros heterofásicos de la invención.

La temperatura de transición vítrea del polipropileno isotáctico cristalino (iPP) de aproximadamente 0 °C limita la aplicabilidad de todos los materiales basados en iPP en el intervalo de temperatura inferior a cero. La combinación de iPP como fase matriz con un componente elastomérico que tiene una temperatura de transición vítrea (Tg) suficientemente baja es un enfoque convencional para superar este problema. Sin embargo, incluso en ese caso, el rendimiento a temperaturas inferiores a aproximadamente -10 °C es a menudo limitado.

20 Los polímeros de polipropileno heterofásicos convencionales se basan en una fase matriz y una fase C3/C2 amorfa y se producen por lo general con catalizadores heterogéneos de Ziegler Natta. Sin embargo, estos polímeros adolecen de diversos problemas de diseño.

Un problema es la dispersión del componente elastomérico en la matriz, debido en parte al tamaño de partícula de la fase elastomérica. También pueden surgir problemas debido a la proporción de viscosidad entre el componente elastomérico y la fase matriz (PP), y la compatibilidad entre estas dos fases. La incompatibilidad es un resultado de las diferencias de composición entre los materiales. A menudo se consigue una buena compatibilidad con un alto contenido de propileno (C3) (y por lo tanto un bajo contenido de etileno (C2)) en la fase de caucho que, sin embargo, conduce a una mayor Tg, limitando de nuevo el rendimiento a temperaturas muy bajas, tales como inferiores a -10 °C.

30 Los intentos de aumentar el contenido de elastómero (es decir, la fase de EPR) para mejorar de ese modo la resistencia al impacto reducirá necesariamente la rigidez o el módulo de tracción del polímero. Además, el aumento del contenido de etileno reduce inevitablemente la resistencia térmica del polímero.

35 Por lo tanto, la proporción C3/C2 en la fase de elastómero dispersa define tanto el punto de transición vítrea Tg de la fase de caucho de etileno y propileno (EPR) como la compatibilidad con el componente matriz, definiendo el último el tamaño de partícula.

40 Los presentes inventores también han descubierto que se tiene que superar un cierto límite de peso molecular (expresado frecuentemente como viscosidad intrínseca (IV(EPR))) para que la fase de elastómero aumente de forma eficaz la resistencia al impacto, aunque un peso molecular demasiado alto reducirá la fluidez global de la composición así como aumentará nuevamente el tamaño de partícula.

45 Los presentes inventores buscaron la producción de copolímeros heterofásicos de flujo relativamente alto que tuvieran valores de MFR<sub>2</sub> de al menos 0,5 g/10 min. Para estos valores de alto flujo, existen problemas con el equilibrio de propiedades, por ejemplo en términos de resistencia al impacto y tenacidad. La presente invención ofrece copolímeros heterofásicos con un excelente equilibrio de propiedades en términos de rigidez y resistencia al impacto a alto flujo. Estas propiedades se consiguen a temperaturas de transición vítrea Tg comercialmente relevantes.

50 Se conocen en la técnica polímeros similares a los de la reivindicación 1. En el documento EP-A-1.511.803, se desvelan copolímeros heterofásicos con alto flujo pero con bajo contenido de etileno tanto en el polímero como en la fase de EPR de los mismos.

55 El documento US5753773 describe polímeros basados en catalizador de sitio individual con un componente matriz de homo o copolímero de polipropileno y un contenido de comonomero de un 5-98 % en peso en la fase de EPR, teniendo los polímeros un punto de fusión ≤ 155 °C. No se discute el flujo de los polímeros.

60 El documento EP-A-2,053,086 describe generalmente copolímeros heterofásicos basados en Ziegler Natta con un 60-90 % en peso del componente matriz y un 10-40 % en peso del componente de EPR. Los contenidos de C2 en la fase de EPR son generalmente bajos.

65 El documento EP-A-2.072.546 enseña copolímeros heterofásicos con buena resistencia al impacto que se basan generalmente en altas cantidades de la fase matriz. Muestra a modo de ejemplo un polímero con únicamente un 16,6 % en peso de fracción soluble de xileno pero con una rigidez comparativamente baja.

Los documentos de Patente WO2013/007650 y WO2013/007664 también describen resinas de polipropileno heterofásicas las que comprenden una matriz de homopolímero de propileno y una fase de copolímero de etileno-propileno dispersa en la matriz con excelentes propiedades de impacto a baja temperatura. Sin embargo, los polímeros desvelados son de bajo flujo y la viscosidad de la fase de EPR es siempre inferior a la matriz.

5 Los presentes inventores buscaron polímeros con alto flujo y buenas propiedades impacto sin perder tenacidad.

Con el fin de preparar los copolímeros de la invención, se requiere el uso de catálisis de sitio único. Los inventores han descubierto que el proceso y la catálisis que se describen en el presente documento son ideales para la producción de los copolímeros heterofásicos de propileno/etileno que se definen en el presente documento. Esto se puede conseguir con una alta productividad y una alta actividad del catalizador.

10 Como se indica posteriormente, los catalizadores usados en la fabricación del polímero no son nuevos por sí mismos y se conocen otros catalizadores similares. El documento WO2009/054832 desvela catalizadores de metaloceno soportados convencionalmente que están ramificados en la posición 2 del anillo de ciclopentadienilo en al menos uno de los ligandos que componen el catalizador.

15 El documento WO2007/116034 describe compuestos de metaloceno sustituidos en la posición 2 con un grupo alquilo lineal. En particular se describe que el compuesto dimetilsilil(2-metil-4-fenil-5-metoxi-6-tercbutiliden-1-il diclorocirconio porta un grupo metilo en la posición 2.

20 El documento WO2006/097497 describe ciertos metalocenos simétricos basados en sistemas de anillos tricíclicos (tetrahidroindacenilo).

25 Los documentos de Patente WO2011/135004 y WO2011/135005 describen  $\text{rac-Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4-Ph-5-OMe-6-tBuInd})_2\text{ZrCl}_2$  pero solo en el contexto de homopolimerización de propileno.

Sin embargo, los complejos que se usan en el proceso de la invención se describen en el documento WO2013/007650 y se sugirieron para la copolimerización de propileno y etileno. Sin embargo, no se conoce su uso explícito en la producción de los copolímeros de propileno y etileno que se describen en el presente documento.

30 Los presentes inventores han descubierto sorprendentemente que los complejos particulares que se describen posteriormente en forma sólida pero exentos de portador externo se pueden usar en la polimerización de propileno y etileno con excelentes resultados. Permiten la formación de los copolímeros heterofásicos de propileno y etileno que se describen en el presente documento.

#### Sumario de la invención

35 De ese modo, vista desde un aspecto, la invención proporciona un copolímero heterofásico de propileno y etileno que tiene un  $\text{MFR}_2$  de 0,5 a 100 g/10 min cuando se mide de acuerdo con la norma ISO 1133 a 230 °C y bajo 2,16 kg de carga y se obtiene usando catálisis de sitio individual que comprende:

- 40 (i) al menos un 40 % en peso de una matriz de homopolímero de propileno o copolímero de propileno y etileno que tiene hasta un 4 % en peso de etileno; y  
45 (ii) al menos un 10 % en peso de un caucho de etileno y propileno (EPR) dispersado en la matriz;

teniendo dicho copolímero heterofásico de propileno y etileno un contenido soluble en frío en xileno (XS) de un 12 a un 60 %;  
50 en la que el contenido de etileno de la fracción soluble en frío en xileno de dicho copolímero heterofásico de propileno y etileno está entre un 18 y un 70 % en peso; y  
en la que la viscosidad intrínseca de la fracción soluble en frío en xileno de dicho copolímero heterofásico de propileno y etileno es mayor que la viscosidad intrínseca de la fracción insoluble en frío en xileno de dicho copolímero.

55 Vista desde otro aspecto, la invención proporciona un copolímero heterofásico de propileno y etileno que tiene un  $\text{MFR}_2$  de 0,5 a 100 g/10 min y se obtiene usando catálisis de sitio individual que comprende:

- 60 (i) al menos un 40 % en peso de una matriz de homopolímero de propileno o copolímero de propileno y etileno que tiene hasta un 4 % en peso de comonomero de etileno;  
(ii) al menos un 10 % en peso de un caucho de etileno y propileno dispersado en la matriz,

teniendo dicho copolímero heterofásico de propileno y etileno un contenido soluble en frío en xileno (XS) de un 12 a un 60 %;  
65 en la que el contenido de etileno de la fracción soluble en frío en xileno de dicho copolímero heterofásico de propileno y etileno está entre un 18 y un 70 % en peso; y

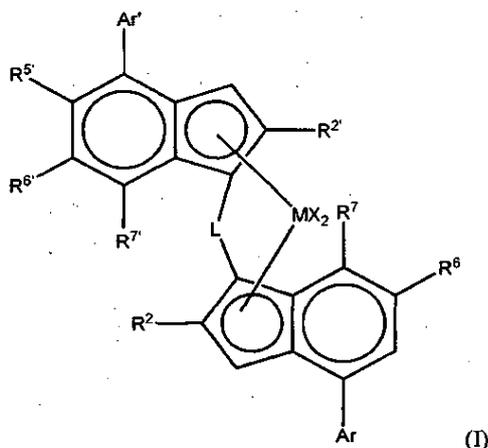
en la que la viscosidad intrínseca de la fracción XS de dicho copolímero heterofásico de propileno y etileno es mayor que la viscosidad intrínseca de la fracción de matriz de dicho copolímero.

5 Vista desde otro aspecto, la invención proporciona un proceso para la preparación de un copolímero heterofásico de propileno y etileno como se ha definido anteriormente en el presente documento que comprende polimerizar:

(I) propileno y opcionalmente etileno de modo que formen al menos un 40 % en peso de una matriz de homopolímero de propileno o copolímero de propileno y etileno que tenga hasta un 4 % en peso de etileno como dicho componente matriz; y posteriormente polimerizar

10 (II) propileno y etileno, preferentemente en fase gaseosa, de modo que formen al menos un 10 % en peso de un caucho de etileno y propileno dispersado en la matriz;

15 en el que ambas etapas (I) y (II) tienen lugar en presencia del mismo catalizador formado por partículas sólido de sitio individual exento de portador externo, preferentemente un catalizador que comprende (i) un complejo de fórmula (I):



en la que

20 M es circonio o hafnio;

cada X es un ligando sigma;

25 L es un puente divalente seleccionado entre  $-R'_2C-$ ,  $-R'_2C-CR'_2-$ ,  $-R'_2Si-$ ,  $-R'_2Si-SiR'_2-$ ,  $-R'_2Ge-$ , en el que cada R' es independientemente un átomo de hidrógeno, hidrocarbilo  $C_{1-20}$ , tri(alquil  $C_{1-20}$ )sililo, arilo  $C_6-C_{20}$ , arilalquilo  $C_7-C_{20}$  o alquilarilo  $C_7-C_{20}$ ;

$R^2$  y  $R^{2'}$  son cada uno independientemente un radical hidrocarbilo  $C_{1-20}$  que contiene opcionalmente uno o más heteroátomos de los grupos 14-16;

30  $R^5$  es un grupo hidrocarbilo  $C_{1-20}$  que contiene uno o más heteroátomos de los grupos 14-16 opcionalmente sustituido con uno o más átomos de halo;

35  $R^6$  y  $R^6$  son cada uno independientemente hidrógeno o un grupo hidrocarbilo  $C_{1-20}$  que contiene opcionalmente uno o más heteroátomos de los grupos 14-16;

$R^7$  y  $R^7$  son cada uno independientemente hidrógeno o un grupo hidrocarbilo  $C_{1-20}$  que contiene opcionalmente uno o más heteroátomos de los grupos 14-16;

40 Ar es independientemente un grupo arilo o heteroarilo que tiene hasta 20 átomos de carbono opcionalmente sustituido con uno o más grupos  $R^1$ ;

Ar' es independientemente un grupo arilo o heteroarilo que tiene hasta 20 átomos de carbono opcionalmente sustituido con uno o más grupos  $R^1$ ;

45 cada  $R^1$  es un grupo hidrocarbilo  $C_{1-20}$  o dos grupos  $R^1$  en átomos de carbono adyacentes tomados conjuntamente pueden formar un anillo no aromático de 5 o 6 miembros condensado con el grupo Ar, estando dicho anillo opcionalmente sustituido con uno o más grupos  $R^4$ ;

cada  $R^4$  es un grupo hidrocarbilo  $C_{1-20}$ ;

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

5 El catalizador que se usa en el proceso de la invención está en forma de partículas sólidas exento de portador externo. Idealmente, el catalizador se puede tener mediante un proceso en el que

(a) se forma un sistema de emulsión líquido/líquido, comprendiendo dicho sistema de emulsión líquido/líquido una solución de los componentes (i) y (ii) del catalizador dispersos en un disolvente de modo que formen pequeñas gotas dispersas; y

10 (b) se forman partículas sólidas por solidificación de dichas pequeñas gotas dispersas.

Por lo tanto, vista desde otro aspecto, la invención proporciona un proceso para la preparación de un copolímero de propileno y etileno como se ha definido anteriormente en el presente documento en el que se prepara el catalizador como se ha definido anteriormente en el presente documento por obtención de (i) un complejo de fórmula (I) y un cocatalizador (ii) como se ha descrito anteriormente en el presente documento; formación de un sistema de emulsión líquido/líquido, que comprende una solución de los componentes (i) y (ii) del catalizador dispersos en un disolvente, y solidificación de dichas pequeñas gotas dispersas para formar partículas sólidas.

15 Vista desde otro aspecto, la invención proporciona un artículo tal como una película que comprende el copolímero heterofásico de propileno y etileno como se ha definido anteriormente en el presente documento.

Vista desde otro aspecto, la invención proporciona el uso de un copolímero heterofásico de propileno y etileno como se ha definido anteriormente en el presente documento en la fabricación de un artículo.

25 Definiciones

En la descripción se emplean las siguientes definiciones.

30 Las referencias a la solubilidad del xileno se basan en la solubilidad en frío del xileno a 23 °C. El ensayo para este parámetro se da al final de la descripción.

Exento de portador externo significa que el catalizador no contiene ningún soporte externo, tal como un soporte inorgánico, por ejemplo, sílice o alúmina, o un material de soporte polimérico orgánico.

35 La expresión grupo hidrocarbilo C<sub>1-20</sub> incluye por lo tanto alquilo C<sub>1-20</sub>, alqueno C<sub>2-20</sub>, alquino C<sub>2-20</sub>, cicloalquilo C<sub>3-20</sub>, cicloalqueno C<sub>3-20</sub>, grupos arilo C<sub>6-20</sub>, grupos alquilarilo C<sub>7-20</sub> o grupos arilalquilo C<sub>7-20</sub> o, por supuesto, las mezclas de estos grupos tales como cicloalquilo sustituido con alquilo.

40 A menos que se indique otra cosa, los grupos hidrocarbilo C<sub>1-20</sub> preferentes son alquilo C<sub>1-20</sub>, cicloalquilo C<sub>4-20</sub>, grupos cicloalquil-alquilo C<sub>5-20</sub>, grupos alquilarilo C<sub>7-20</sub>, grupos arilalquilo C<sub>7-20</sub> o grupos arilo C<sub>6-20</sub>, especialmente grupos alquilo C<sub>1-10</sub>, grupos arilo C<sub>6-10</sub>, o grupos arilalquilo C<sub>7-12</sub>, por ejemplo grupos alquilo C<sub>1-8</sub>. Los grupos hidrocarbilo más especialmente preferentes son metilo, etilo, propilo, isopropilo, tercbutilo, isobutilo, cicloalquilo C<sub>5-6</sub>, ciclohexilmetilo, fenilo o bencilo.

45 El término halo incluye grupos flúor, cloro, bromo y yodo, especialmente grupos cloro, cuando se refieren a la definición del complejo.

50 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.

Se ha de entender que en los complejos de la invención, el ion metálico M se coordina con los ligandos X de modo que se satisfaga la valencia del ion metálico y llene sus sitios disponibles de coordinación. La naturaleza de estos ligandos  $\sigma$  puede variar ampliamente.

55 En la presente solicitud, la actividad del catalizador se define como la cantidad de polímero producido/g de catalizador/h. El término productividad también se usa en ocasiones para indicar la actividad del catalizador, aunque en el presente documento designa la cantidad de polímero producido por unidad de peso del catalizador.

60 Descripción detallada de la invención.

La presente invención se refiere a un copolímero heterofásico de propileno y etileno preparado usando catálisis de sitio individual. Mediante el uso de la catálisis de sitio individual, se puede adaptar la naturaleza del componente de EPR para conseguir una resistencia al impacto sorprendentemente buena a temperaturas tanto ambiente como bajas con caudales de fusión elevados. Además, los presentes inventores muestran que los copolímeros de la

65

invención poseen una baja temperatura de transición de quebradizo a dúctil conseguida por lo tanto con un contenido de EPR de más de un 10 % en peso.

5 La proporción de la viscosidad intrínseca entre el componente soluble en xileno y la fase matriz es idealmente superior a 1 y los mejores valores de resistencia al impacto se consiguen cuando el contenido de etileno del componente XS está en el intervalo de un 18 a un 70 % en peso.

10 Sorprendentemente, los inventores han descubierto que la buena tenacidad no se limita a un intervalo reducido de composición de la fase de EPR. En consecuencia, se pueden conseguir otros objetivos tales como la reducción del tamaño de partícula para mejorar el rendimiento óptico con un bajo C2(XS), y se puede conseguir una buena resistencia al blanqueado por tensión con un elevado C2(XS). En todo el intervalo, la rigidez permanece relativamente alta, y se pueden esperar buenos valores de emisión.

15 Los polímeros de la invención comprenden un componente matriz y un componente amorfo de caucho de etileno y propileno.

#### Fase/componente matriz

20 El componente matriz (también conocido como fase matriz) es un homopolímero de propileno o un copolímero de propileno y etileno. El contenido de etileno de este componente es bajo, un 4 % en peso o inferior, preferentemente un 3 % en peso o inferior, más preferentemente un 2 % en peso o inferior, idealmente un 1,5 % en peso o inferior. Incluso más preferentemente, hay menos de un 1 % en peso de etileno en el componente matriz, tal como un 0,5 % en peso o inferior. Por lo tanto, es preferente que el contenido de etileno de la fracción insoluble en xileno sea un 4 % en peso o inferior, preferentemente un 3 % en peso o inferior, tal como un 2 % en peso o inferior, idealmente un 1,5 % en peso o inferior. Incluso más preferentemente, hay menos de un 1 % en peso de etileno en la fracción insoluble en xileno ( $C2(XI) < 1\%$  en peso), tal como menos de un 0,5 % en peso ( $C2(XI) < 0,5\%$  en peso).

30 El MFR<sub>2</sub> de este componente matriz puede estar en el intervalo de 10 a 150 g/10 min, tal como de 20 a 100 g/10 min, preferentemente de 25 a 90 g/10 min.

Es preferente que el componente matriz sea un homopolímero, es decir que contenga únicamente unidades de repetición de propileno.

35 Puede haber hasta un 90 % en peso de este componente en el polímero de la invención, tal como hasta un 80 % en peso. Idealmente, hay de un 40 a un 90 % en peso del componente matriz, tal como de un 50 a un 90 % en peso en el copolímero heterofásico en su conjunto. En una realización adicional, el componente matriz podría formar de un 88 a un 40 % en peso, tal como de un 88 a un 50 % en peso del copolímero heterofásico. La fracción de matriz del polímero en su conjunto está preferentemente en el intervalo de un 87 a un 55 % en peso, tal como de un 76 a un 55 % en peso.

40 La temperatura de transición vítrea del componente matriz de polipropileno está preferentemente en el intervalo de 10 a -10 °C, por ejemplo de 5 a -5 °C.

45 Es preferente que la fase matriz sea al menos parcialmente cristalina asegurando de ese modo que el polímero en su conjunto comprenda una fase cristalina y una fase amorfa.

50 El componente matriz es idealmente un componente matriz de propileno isotáctico. El componente matriz puede consistir en un homopolímero de propileno individual pero también puede comprender una mezcla de diferentes homopolímeros de propileno. Sin embargo, idealmente, está presente un homopolímero de propileno individual.

#### Fase/componente de EPR

55 El componente (II) es un caucho de etileno y propileno (EPR). Este componente puede tener un exceso de etileno o un exceso de propileno. No debería haber ningún otro comonomero presente en la fase de EPR. Este componente forma al menos un 10 % en peso del copolímero heterofásico en su conjunto, tal como al menos un 12 % en peso, más preferentemente al menos un 13 % en peso del polímero. Formaría no más de un 60 % en peso del polímero tal como no más de un 50 % en peso del copolímero heterofásico.

60 De ese modo, es preferente que la fracción de EPR del polímero en su conjunto sea de un 10 a un 60 % en peso, tal como de un 12 a un 50 % en peso. La fracción de EPR del polímero en su conjunto está preferentemente en el intervalo de un 13 a un 45 % en peso, incluso más preferentemente en el intervalo de un 24 a un 45 % en peso.

65 De ese modo, vista desde otro aspecto, la invención proporciona un copolímero heterofásico de propileno y etileno que tiene un MFR<sub>2</sub> de 0,5 a 100 g/10 min y se obtiene usando catálisis de sitio individual que comprende:

(i) de un 40 a un 90 % en peso de una matriz de homopolímero de propileno o copolímero de propileno y etileno que tiene hasta un 4 % en peso de etileno; y  
 (ii) de un 10 a un 60 % en peso de un caucho de etileno y propileno (EPR) dispersado en la matriz;

5 teniendo dicho copolímero heterofásico de propileno y etileno un contenido soluble en frío en xileno (XS) de un 12 a un 60 %;  
 en el que el contenido de etileno de la fracción soluble en frío en xileno de dicho copolímero heterofásico de propileno y etileno está entre un 18 y un 70 % en peso; y  
 10 en el que la viscosidad intrínseca de la fracción soluble en frío en xileno de dicho copolímero heterofásico de propileno y etileno es mayor que la viscosidad intrínseca de la fracción insoluble en frío en xileno de dicho copolímero.

El contenido de etileno de la fracción soluble en xileno, (C2(XS)) está entre un 18 y un 70 % en peso, preferentemente de un 20 a un 67 % en peso.

15 Se ha descubierto que las propiedades del polímero de la invención, especialmente la resistencia al impacto mejoran con mayores contenidos de etileno. Sin embargo, esto se consigue sin perjudicar otras propiedades críticas del polímero.

20 Visto alternativamente, el contenido de etileno de la fase de EPR puede ser de un 18 a un 70 % en peso, tal como de un 20 a un 67 % en peso.

La fase de EPR es generalmente un copolímero aleatorio. Preferentemente, está dispersa en la fase matriz y eso se consigue del mejor modo produciendo la fase de EPR después de la fase matriz en una reacción de polimerización de múltiples etapas como se define adicionalmente más adelante.

25 La temperatura de transición vítrea de la fase matriz puede estar en el intervalo de -30 a -60 °C, tal como de -35 a -55 °C.

30 El MFR<sub>2</sub> del componente soluble en xileno es preferentemente más de 0,01 g/10 min, preferentemente más de 0,05 g/10 min, más preferentemente más de 0,1 g/10 min, especialmente más de 0,2 g/10 min. El límite superior del MFR<sub>2</sub> del componente soluble en xileno es preferentemente 10 g/10 min.

35 Si los valores de MFR de un componente no se pueden medir directamente, se pueden calcular a partir de medidas de viscosidad intrínseca basándose en las correlaciones definidas en C. Grein, M. Gahleitner, B. Knogler & S. Nestelberger, Melt viscosity effects in Ethylene-Propylene Copolymers, Rheol. Acta, 46 (2007) 1083-1089. A partir del MFR del polímero total y el MFR de la fracción XS (denominado en ocasiones fracción XCS), el MFR del componente matriz de un copolímero de impacto se puede calcular usando una regla de mezcla logarítmica, es decir usando la siguiente ecuación

$$MFR(\text{Total}) = 10^{(1-w(EPR)) \log_{10}(MFR(\text{Matriz})) + w(EPR) \log_{10}(MFR(XCS))}$$

40 siendo w(EPR) la fracción en peso de la fase elastomérica, aproximada con la fracción en peso del componente XS.

#### Propiedades del polímero

45 El polímero de la invención es un copolímero heterofásico de etileno/propileno. Heterofásico significa que el polímero contiene tanto una parte cristalina como una parte amorfa. Se debe preparar usando un material de catalizador de sitio individual, por ejemplo uno como se ha definido anteriormente.

50 El polímero en su conjunto tiene una fracción soluble en xileno (XS) de un 12 a un 60 % en peso, tal como de un 12 a un 50 % en peso. La parte soluble en xileno del polímero en su conjunto está preferentemente en el intervalo de un 13 a un 45 % en peso, incluso más preferentemente en el intervalo de un 24 a un 45 % en peso.

55 Es también una característica preferente de la reivindicación 1 que la viscosidad intrínseca (IV) de la parte XS del polímero en su conjunto sea mayor que la viscosidad intrínseca (IV) de la parte insoluble en xileno en su conjunto (IV(XI)). La diferencia puede ser 0,01 dUg o más, por ejemplo 0,05 dUg o más tal como 0,1 dl/g o más.

La viscosidad intrínseca es una medida del peso molecular y de ese modo la parte XS del polímero en su conjunto se puede considerar que tiene mayor Mw (peso molecular promedio en peso) que la parte insoluble en xileno.

60 Visto alternativamente, la viscosidad intrínseca (IV) de la parte XS del polímero en su conjunto es mayor que la viscosidad intrínseca (IV) del componente matriz.

Visto alternativamente, la IV de la fase de EPR es preferentemente mayor que la IV de la fase matriz.

El valor de la IV de la fase XS dividido por la IV de la fase insoluble en xileno (XI) es preferentemente más de 1 a 5, tal como IV(XS)/IV(XI) de 1,2 a 4, preferentemente de 1,2 a 3,0.

5 Visto alternativamente, la IV de la parte XS del polímero en su conjunto/la IV de la fase matriz es de 1 a 5, tal como de 1,2 a 4 dUg, especialmente IV(XS)/IV(M) de 1,2 a 3,0.

Visto alternativamente, la IV de la parte de EPR del polímero/la IV de la fase matriz es de 1 a 5, tal como IV(EPR)/IV(M) de 1,2 a 4, preferentemente de 1,2 a 3,0.

10 La IV real de la fase de EPR o la IV real de la fracción XS puede estar en el intervalo de 1 a 5 dl/g, tal como de 1 a 4 dl/g, preferentemente de 1,5 a 3,5 dUg, especialmente de 1,6 a 3,2 dl/g.

15 Preferentemente, cuando la viscosidad intrínseca de la fracción soluble en xileno dicho copolímero heterofásico de propileno y etileno es mayor que la viscosidad intrínseca de la fracción insoluble en xileno de dicho copolímero, esa diferencia es al menos 0,2 dl/g, tal como al menos 0,5 dl/g.

20 Preferentemente, cuando la viscosidad intrínseca de la fracción soluble en xileno de dicho copolímero heterofásico de propileno y etileno es mayor que la viscosidad intrínseca del componente matriz de dicho copolímero, esa diferencia es al menos 0,2 dl/g, tal como al menos 0,5 dl/g.

Preferentemente, cuando la viscosidad intrínseca de la fracción de EPR de dicho copolímero heterofásico de propileno y etileno es mayor que la viscosidad intrínseca de la fracción matriz de dicho copolímero, esa diferencia es al menos 0,2 dl/g, tal como al menos 0,5 dl/g.

25 La IV de la fase matriz o la IV de la fracción insoluble en xileno está por lo general en el intervalo de 0,5 a 3, tal como de 1 a 2 dl/g y es inferior que la de la fase de EPR o parte XS.

La IV del polímero en su conjunto puede ser de 0,9 a 3 dl/g, preferentemente en el intervalo de 1,0 a 2,5 dl/g.

30 Es preferente que el MFR<sub>2</sub> global del copolímero de la invención esté en el intervalo de 0,5 a 100 g/10 min, preferentemente de 0,7 a 60 g/10 min, más preferentemente de 2 a 50 g/10 min, especialmente de 4 a 35 g/10 min.

35 El contenido de etileno del polímero en su conjunto puede estar en el intervalo de un 2 a un 30 % en peso, tal como de un 3 a un 25 % en peso.

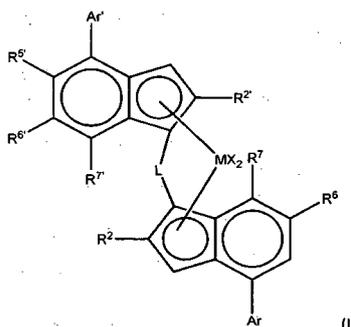
El módulo de tracción de los polímeros heterofásicos de la invención puede ser al menos 800 MPa, tal como al menos 900 MPa.

40 Es una característica de la invención que las propiedades de impacto del polímero heterofásico sean excelentes. Las propiedades de impacto, según se mide mediante la resistencia al impacto con un instrumento de Charpy a 23 °C son preferentemente 7 kJ/m<sup>2</sup> o más, tal como 10 kJ/m<sup>2</sup> o más, especialmente 15 kJ/m<sup>2</sup> o más. A -19 °C los valores son 4 kJ/m<sup>2</sup> o más, tal como 5 kJ/m<sup>2</sup> o más.

45 Los polímeros de la invención tienen excelentes temperaturas de transición de quebradizo a dúctil (BDTT) a una temperatura de 30 °C o menos, tal como 20 °C o menos, más preferentemente de 10 °C o menos, determinada a partir de la resistencia al impacto con un instrumento de Charpy de acuerdo con la norma ISO 179-2:2000.

Catalizador

50 Los polímeros heterofásicos que se describen en el presente documento se preparan preferentemente usando ciertos catalizadores de metaloceno. Los complejos y por lo tanto los catalizadores de la invención usados preferentemente se basan en un complejo de fórmula (I) :



en la que

M es circonio o hafnio;

cada X es un ligando sigma;

5 L es un puente divalente seleccionado entre  $-R'_2C-$ ,  $-R'_2C-CR'^2-$ ,  $-R'_2Si-$ ,  $-R'_2Si-SiR'^2-$ ,  $-R'_2Ge-$ , en el que cada R' es independientemente un átomo de hidrógeno, hidrocarbilo  $C_{1-20}$ , tri(alquil  $C_{1-20}$ )sililo, arilo  $C_6-C_{20}$ , arilalquilo  $C_7-C_{20}$  o alquilarilo  $C_7-C_{20}$ ;

10  $R^2$  y  $R^{2'}$  son cada uno independientemente un radical hidrocarbilo  $C_{1-20}$  que contiene opcionalmente uno o más heteroátomos de los grupos 14-16;

$R^5$  es un grupo hidrocarbilo  $C_{1-20}$  que contiene uno o más heteroátomos de los grupos 14-16 opcionalmente sustituido con uno o más átomos de halo;

15  $R^6$  y  $R^{6'}$  son cada uno independientemente hidrógeno o un grupo hidrocarbilo  $C_{1-20}$  que contiene opcionalmente uno o más heteroátomos de los grupos 14-16;

20  $R^7$  y  $R^{7'}$  son cada uno independientemente hidrógeno o un grupo hidrocarbilo  $C_{1-20}$  que contiene opcionalmente uno o más heteroátomos de los grupos 14-16;

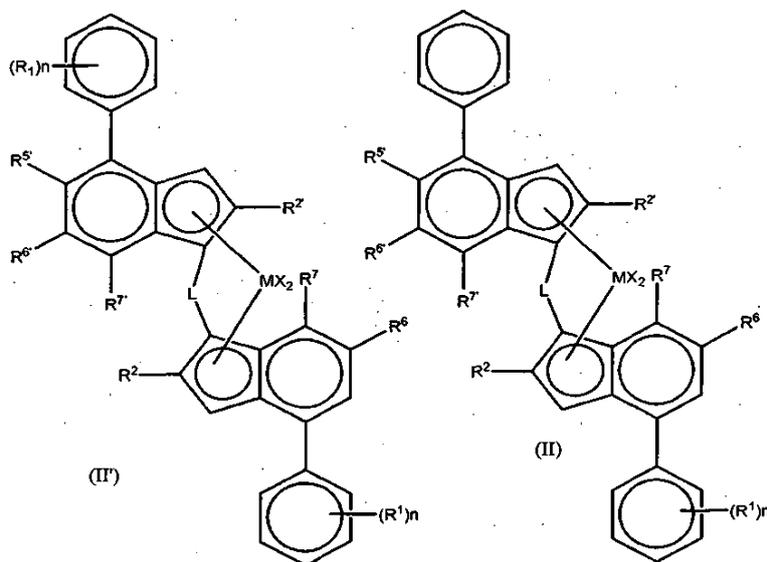
Ar es independientemente un grupo arilo o heteroarilo que tiene hasta 20 átomos de carbono opcionalmente sustituido con uno o más grupos  $R^1$ ;

25  $Ar'$  es independientemente un grupo arilo o heteroarilo que tiene hasta 20 átomos de carbono opcionalmente sustituido con uno o más grupos  $R^1$ ;

30 cada  $R^1$  es un grupo hidrocarbilo  $C_{1-20}$  o dos grupos  $R^1$  en átomos de carbono adyacentes tomados conjuntamente pueden formar un anillo no aromático de 5 o 6 miembros condensado con el grupo Ar, estando dicho anillo opcionalmente sustituido con uno o más grupos  $R^4$ ;

cada  $R^4$  es un grupo hidrocarbilo  $C_{1-20}$ .

35 Tales catalizadores se describen en el documento WO2013/007650 que se incorpora en el presente documento por referencia. De ese modo, los complejos preferentes de uso en la invención son de fórmula (II') o (II)



en las que

40 M es circonio o hafnio;

cada X es un ligando sigma, preferentemente cada X es independientemente un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo alcoxi  $C_{1-6}$ , alquilo  $C_{1-6}$ , fenilo o un grupo bencilo;

L es un puente divalente seleccionado entre  $-R'_2C-$ ,  $-R'_2C-CR'^2-$ ,  $-R'_2Si-$ ,  $-R'_2Si-SiR'^2-$ ,  $-R'_2Ge-$ , en el que cada R' es independientemente un átomo de hidrógeno, alquilo  $C_{1-20}$ , cicloalquilo  $C_{3-10}$ , tri(alquil  $C_{1-20}$ )sililo, arilo  $C_{6-20}$ , arilalquilo  $C_{7-20}$  o alquilarilo  $C_{7-20}$ ;

5 cada  $R^2$  o  $R^2'$  es un grupo alquilo  $C_{1-10}$ ;

$R^5$  es un grupo alquilo  $C_{1-10}$  o un grupo  $Z'R^3$ ;

$R^6$  es hidrógeno o un grupo alquilo  $C_{1-10}$ ;

10

$R^6$  es un grupo alquilo  $C_{1-10}$  o un grupo arilo  $C_{6-10}$ ;

$R^7$  es hidrógeno, un grupo alquilo  $C_{1-6}$  o un grupo  $ZR^3$ ;

15

$R^7$  es hidrógeno o un grupo alquilo  $C_{1-10}$ ;

Z y Z' son independientemente O o S;

$R^3$  es un grupo alquilo  $C_{1-6}$ , o un grupo arilo  $C_{6-10}$  opcionalmente sustituido con uno o más grupos halo;

20

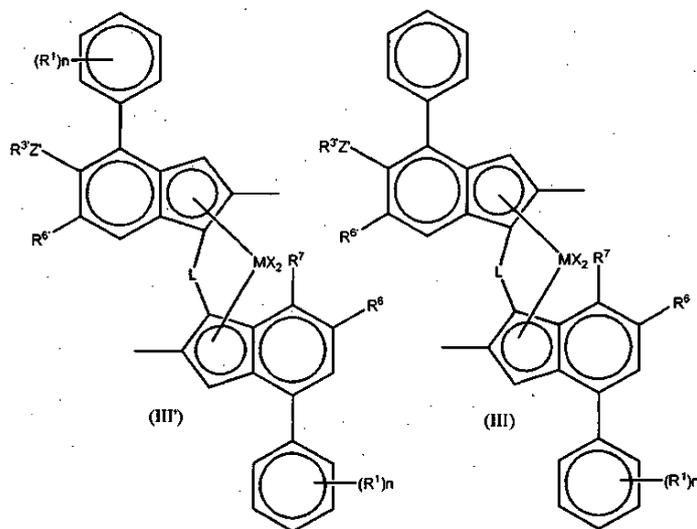
$R^3$  es un grupo alquilo  $C_{1-10}$ ;

cada n es independientemente de 0 a 4, por ejemplo 0; 1 o 2;

25

y cada  $R^1$  es independientemente un grupo hidrocarbilo  $C_{1-20}$ , por ejemplo un grupo alquilo  $C_{1-10}$ .

Otros complejos preferentes de uso en la invención son de fórmula (III') o (III):



30

M es circonio o hafnio;

cada X es un ligando sigma, preferentemente cada X es independientemente un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, grupo alcoxi  $C_{1-6}$ , alquilo  $C_{1-6}$ , fenilo o grupo bencilo;

35

L es un puente divalente seleccionado entre  $-R'_2C-$  o  $-R'_2Si-$  en el que cada R' es independientemente un átomo de hidrógeno, alquilo  $C_{1-20}$  o cicloalquilo  $C_{3-10}$ ;

$R^6$  es hidrógeno o un grupo alquilo  $C_{1-6}$ ;

40

$R^6$  es un grupo alquilo  $C_{1-6}$  o grupo arilo  $C_{6-10}$ ;

$R^7$  es hidrógeno, alquilo  $C_{1-6}$  u Oalquilo  $C_{1-6}$ ;

45

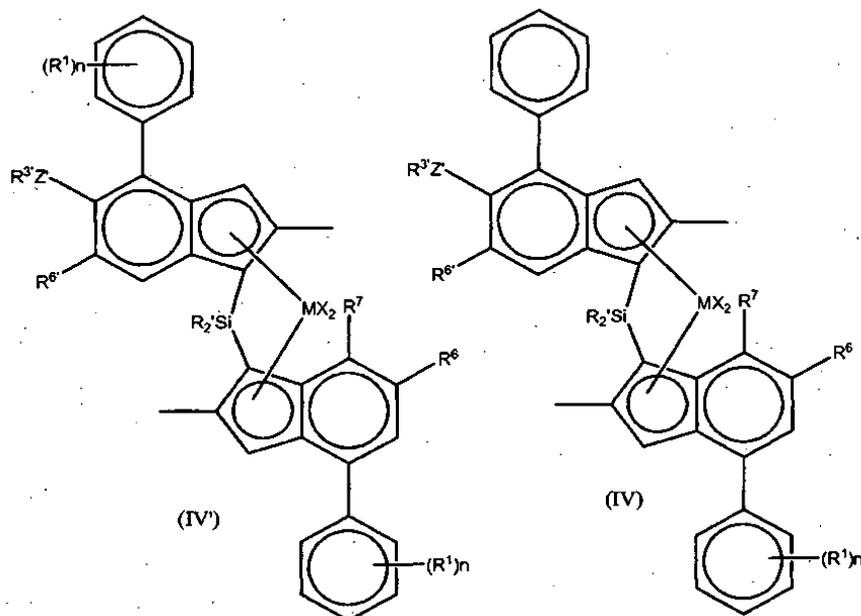
Z' es O o S;

$R^3$  es un grupo alquilo  $C_{1-6}$ , o grupo arilo  $C_{6-10}$  opcionalmente sustituido uno o más grupos halo;

$n$  es independientemente de 0 a 4, por ejemplo 0, 1 o 2; y

5 cada  $R^1$  es independientemente un grupo alquilo  $C_{1-6}$ .

Otros complejos preferentes de uso en la invención son de fórmula (IV') o (IV):



10 M es circonio o hafnio;  
 cada X es un ligando sigma, preferentemente cada X es independientemente un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, grupo alcoxi  $C_{1-6}$ , alquilo  $C_{1-6}$ , fenilo o grupo bencilo;

15 cada  $R^1$  es independientemente un átomo de hidrógeno, alquilo  $C_{1-20}$  o cicloalquilo  $C_{3-7}$ ;

$R^6$  es hidrógeno o un grupo alquilo  $C_{1-6}$ ;

20  $R^6$  es un grupo alquilo  $C_{1-6}$  o grupo arilo  $C_{6-10}$ ;

$R^7$  es hidrógeno, alquilo  $C_{1-6}$  u Oalquilo  $C_{1-6}$ ;

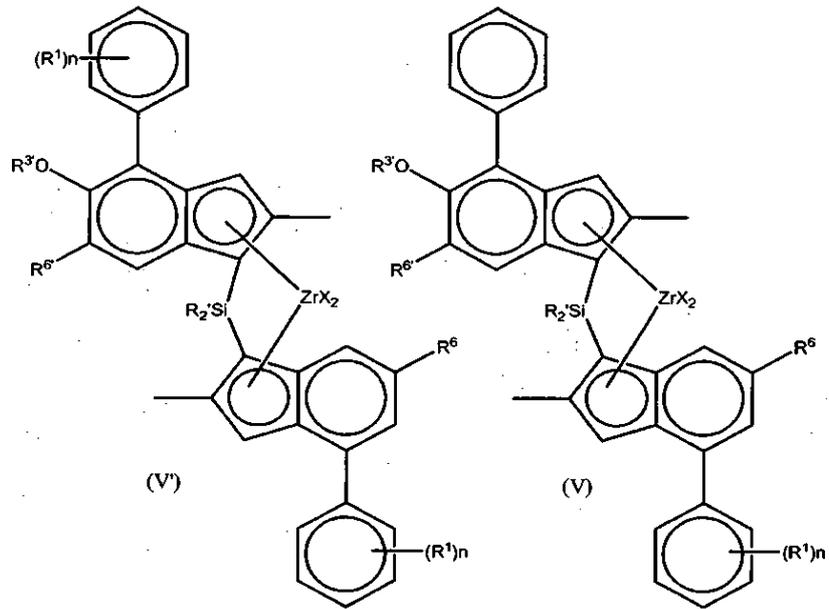
$Z'$  es O o S;

25  $R^3$  es un grupo alquilo  $C_{1-6}$ , o grupo arilo  $C_{6-10}$  opcionalmente sustituido con uno o más grupos halo;

$n$  es independientemente 0, 1 a 2; y

30 cada  $R^1$  es independientemente un grupo alquilo  $C_{3-8}$ .

Más especialmente, el complejo de uso en la invención es de fórmula (V') o (V):



en la que cada X es un ligando sigma, preferentemente cada X es independientemente un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, grupo alcoxi C<sub>1-6</sub>, alquilo C<sub>1-6</sub>, fenilo o grupo bencilo;

5

R' es independientemente un alquilo o cicloalquilo C<sub>3-10</sub>;

R<sup>1</sup> es independientemente alquilo C<sub>3-8</sub>;

10

R<sup>6</sup> es hidrógeno o un grupo alquilo C<sub>3-8</sub>;

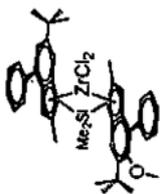
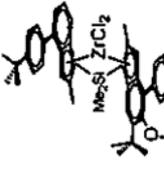
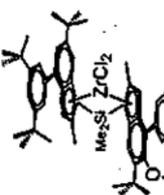
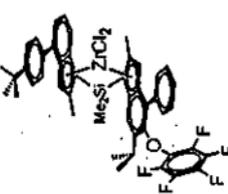
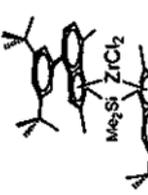
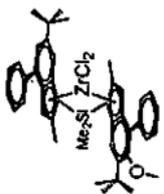
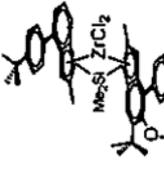
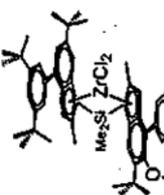
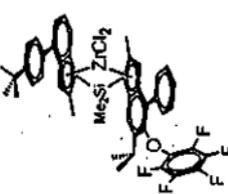
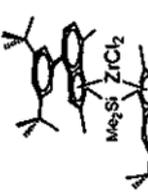
R<sup>6'</sup> es un grupo alquilo C<sub>3-8</sub> o grupo arilo C<sub>6-10</sub>;

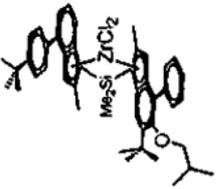
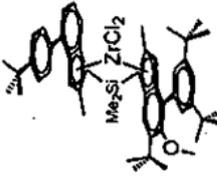
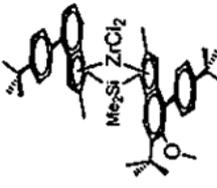
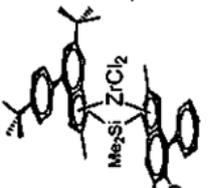
15

R<sup>3</sup> es un grupo alquilo C<sub>1-6</sub>, o grupo arilo C<sub>6-10</sub> opcionalmente sustituido con uno o más grupos halo; y

n es independientemente 0, 1 o 2.

Algunos compuestos particulares de la invención incluyen:

	$\text{rac-anti-Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4-Ph-6-tBu-Ind})(2\text{-Me-4-Ph-5-OMe-6-tBu-Ind})\text{ZrCl}_2$		$\text{rac-anti-Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4-(p-tBuPh)-Ind})(2\text{-Me-4-Ph-5-OMe-6-tBu-Ind})\text{ZrCl}_2$		$\text{rac-anti-Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4-(3,5-di-tBuPh)-6-tBu-Ind})(2\text{-Me-4-Ph-5-OMe-6-tBu-Ind})\text{ZrCl}_2$
	$\text{rac-anti-Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4-(p-tBuPh)-Ind})(2\text{-Me-4-Ph-5-OMe-6-tBu-Ind})\text{ZrCl}_2$		$\text{rac-anti-Me}(\text{CyHex})\text{Si}(2\text{-Me-4-Ph-6-tBu-Ind})(2\text{-Me-4-Ph-5-OMe-6-tBu-Ind})\text{ZrCl}_2$		$\text{rac-anti-Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4-(3,5-di-tBuPh)-7-Me-Ind})(2\text{-Me-4-Ph-5-OMe-6-tBu-Ind})\text{ZrCl}_2$
	$\text{rac-anti-Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4-Ph-6-tBu-Ind})(2\text{-Me-4-Ph-5-OMe-6-tBu-Ind})\text{ZrCl}_2$		$\text{rac-anti-Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4-(p-tBuPh)-Ind})(2\text{-Me-4-Ph-5-OMe-6-tBu-Ind})\text{ZrCl}_2$		$\text{rac-anti-Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4-(3,5-di-tBuPh)-7-OMe-Ind})(2\text{-Me-4-Ph-5-OMe-6-tBu-Ind})\text{ZrCl}_2$
	$\text{rac-anti-Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4-(p-tBuPh)-Ind})(2\text{-Me-4-Ph-5-OC}_6\text{F}_5\text{)-6-(p-tBu-Ind})\text{ZrCl}_2$				

	<p>rac-anti-Me<sub>2</sub>Si(2-Me-4-(p-tBuPh)-Ind)(2-Me-4-Ph-5-OiBu-6-tBu-Ind)ZrCl<sub>2</sub></p>
	<p>rac-anti-Me<sub>2</sub>Si(2-Me-4-(p-tBuPh)-Ind)(2-Me-4-(3,5-tBu<sub>2</sub>Ph)-5-OMe-6-tBu-Ind)ZrCl<sub>2</sub></p>
	<p>rac-anti-Me<sub>2</sub>Si(2-Me-4-(p-tBuPh)-Ind)(2-Me-4-(4-tBuPh)-5-OMe-6-tBu-Ind)ZrCl<sub>2</sub></p>
	<p>rac-anti-Me<sub>2</sub>Si(2-Me-4-(p-tBuPh)-6-tBu-Ind)(2-Me-4-Ph-5-OMe-6-tBu-Ind)ZrCl<sub>2</sub></p>

La síntesis de estos materiales se discute en el documento WO2013/007650.

#### Cocatalizador

5 Para formar una especie catalítica activa normalmente es necesario emplear un cocatalizador como se conoce bien en la técnica. Los cocatalizadores que comprenden uno o más compuestos de los metales del Grupo 13, tales como compuestos de organoaluminio o boratos usados para activar catalizadores de metaloceno son adecuados para su uso en la presente invención. De ese modo, el cocatalizador es preferentemente un alumoxano, tal como MAO. También se emplean catalizadores de borato. El uso de  $B(C_6F_5)_3$ ,  $C_6H_5N(CH_3)_2H:B(C_6F_5)_4$ ,  $(C_6H_5)_3C:B(C_6F_5)_4$  o  $Ni(CN)_4[B(C_6F_5)_3]_4^{2-}$  es especialmente preferente. Se describen cocatalizadores adecuados en el documento WO2013/007650.

Los expertos en la materia conocerán bien las cantidades adecuadas de cocatalizador.

#### 15 Fabricación

El catalizador usado para fabricar los copolímeros heterofásicos de la invención se proporciona idealmente en forma de partículas sólidas pero no soportado, es decir, no se usa ningún portador externo. Con el fin de proporcionar el catalizador de la invención en forma sólida pero sin usar ningún portador externo, es preferente que se use un sistema de emulsión líquido-líquido. El proceso implica formar una dispersión de los componentes (i) y (ii) del catalizador en un disolvente, y solidificar dichas pequeñas gotas dispersas para formar partículas sólidas.

En particular, el método implica preparar una solución de uno o más componentes del catalizador; dispersar dicha solución en un disolvente para formar una emulsión en la que están presentes dichos uno o más componentes del catalizador en las pequeñas gotas de la fase dispersa; inmovilizar los componentes del catalizador en las pequeñas gotas dispersas, en ausencia de un soporte poroso formado por partículas externo, para formar partículas sólidas que comprenden dicho catalizador, y opcionalmente recuperar dichas partículas.

Este proceso permite la fabricación de partículas de catalizador activo con morfología mejorada, por ejemplo con una forma esférica y un tamaño de partícula predeterminados y sin usar ningún material de soporte poroso externo añadido, tal como un óxido inorgánico, por ejemplo sílice. También se pueden obtener propiedades superficiales deseables. El documento WO2013/007650 contiene nuevamente detalles exhaustivos de este proceso.

#### 35 Prepolimerización de catalizador

El uso de catalizadores heterogéneos no soportados (es decir, catalizadores "autosoportados") podría tener, como desventaja, la tendencia a disolverse en cierto grado en el medio de polimerización, es decir, algunos componentes del catalizador activo se podrían lixiviar fuera de las partículas de catalizador durante la polimerización en suspensión, mediante lo cual se podría perder la morfología buena original del catalizador. Estos componentes del catalizador lixiviados son posiblemente muy activos causando problemas durante la polimerización. Por lo tanto, la cantidad de componentes lixiviados se debería minimizar, es decir, todos los componentes del catalizador se deberían mantener en forma heterogénea.

Además, los catalizadores autosoportados generan, debido a la alta cantidad de especies catalíticamente activas en el sistema de catalizador, altas temperaturas al principio de la polimerización que pueden causar la fusión del material del producto. Ambos efectos, es decir la disolución parcial del sistema de catalizador y la generación de calor, pueden causar obstrucción, laminación y deterioro de la morfología del material de polímero.

Con el fin de minimizar los posibles problemas asociados a una alta actividad o al lixiviado, es preferente "prepolimerizar" el catalizador antes de usarlo en el proceso de polimerización. Se ha de observar que prepolimerización a este respecto es una parte del proceso de preparación del catalizador, llevándose a cabo una etapa después de que se forme el catalizador sólido. Esta etapa de Prepolimerización del catalizador no es parte de la configuración de polimerización real, que podría comprender también una etapa de prepolimerización de proceso convencional. Después de la etapa de prepolimerización del catalizador, se obtiene un catalizador sólido y se usa en la polimerización.

La "prepolimerización" del catalizador tiene lugar después de la etapa de solidificación del proceso de emulsión líquido-líquido descrito anteriormente en el presente documento. La prepolimerización puede tener lugar mediante métodos conocidos descritos en la técnica, tales como los que se describen en los documentos de Patente WO 2010/052263, WO 2010/052260 o WO 2010/052264. En el presente documento se describen realizaciones preferentes de este aspecto de la invención.

Como monómeros en la etapa de prepolimerización del catalizador se usan preferentemente alfa-olefinas. Se usan preferentemente olefinas  $C_2$ - $C_{10}$ , tales como etileno, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno 1-deceno, estireno y vinilciclohexeno. Las alfa-olefinas más preferentes son etileno y propileno. La prepolimerización del catalizador se puede llevar a cabo en fase gaseosa o en un diluyente inerte, por

lo general un aceite o un hidrocarburo fluorado, preferentemente en hidrocarburos fluorados o en una mezcla de hidrocarburos fluorados. Se usan preferentemente hidrocarburos perfluorados. El punto de fusión de tales hidrocarburos (per)fluorados está por lo general en el intervalo de 0 a 140 °C, preferentemente de 30 a 120 °C, tal como de 50 a 110 °C.

5 Cuando la prepolimerización del catalizador se realiza en hidrocarburos fluorados, la temperatura de la etapa de prepolimerización es inferior a 70 °C, por ejemplo en el intervalo de -30 a 70 °C, preferentemente 0-65 °C y más preferentemente en el intervalo de 20 a 55 °C.

10 La presión en el recipiente de prepolimerización es preferentemente mayor que la presión atmosférica para minimizar la lixiviación final de aire y/o humedad en el recipiente del catalizador. Preferentemente, la presión está en el intervalo de al menos 1 a 15 bar (100 a 1500 kPa), preferentemente de 2 a 10 bar (200 a 1000 kPa). El recipiente de prepolimerización se mantiene preferentemente en una atmósfera inerte, tal como en atmósfera de nitrógeno o argón o similar.

15 La prepolimerización se continúa hasta que se alcanza el grado de prepolimerización definido como peso de matriz de polímero/peso de catalizador sólido antes de la etapa de prepolimerización. El grado es inferior a 25, preferentemente de 0,5 a 10,0, más preferentemente de 1,0 a 8,0, lo más preferentemente de 2,0 a 6,0.

20 El uso de la etapa de prepolimerización del catalizador ofrece la ventaja de minimizar la lixiviación de los componentes del catalizador y de ese modo el sobrecalentamiento local.

Después de la prepolimerización, el catalizador se puede aislar y almacenar.

## 25 Polimerización

Los polímeros de la invención se pueden preparar por mezcla de los componentes necesarios que se han formado por separado. Sin embargo, los polímeros se preparan por lo general (y preferentemente) en un proceso de múltiples etapas bien conocido en la técnica. Un proceso de múltiples etapas preferente es un proceso de "bucle de fase gaseosa", tal como el desarrollado por Borealis A/S, Dinamarca (conocido como tecnología BORSTAR(R)) descrito, por ejemplo, en bibliografía de patente, tal como en los documentos de Patente EP-A-0887379 o WO 92/12182.

30 La invención se refiere preferentemente a la copolimerización de propileno y etileno en al menos un proceso de dos etapas de modo que se forme un copolímero heterofásico de propileno y etileno. También se puede conocer tal polímero como un copolímero de impacto.

35 La polimerización en el método de la invención se puede efectuar en dos o más, por ejemplo 2 o 3, reactores de polimerización. El proceso también puede implicar una reacción de prepolimerización. Esta etapa de prepolimerización es una etapa convencional usada de forma rutinaria en síntesis de polímeros y se ha de distinguir de la etapa de prepolimerización del catalizador discutida anteriormente.

40 Idealmente, el proceso de la invención emplea tres reactores principales, un primer reactor operando en masa, un primer reactor de fase gaseosa y un segundo reactor de fase gaseosa. El proceso también puede utilizar una etapa de prepolimerización.

45 El proceso inventivo de la invención puede formar un copolímero heterofásico de propileno y etileno. En ese polímero, es preferente que el primer componente, el componente matriz sea un homopolímero y se combine posteriormente con una fracción amorfa copolimérica para formar el copolímero heterofásico de la invención. La fracción amorfa se forma preferentemente en segundo lugar y se forma preferentemente en fase gaseosa.

50 Por lo tanto, idealmente la matriz de homopolímero de propileno se forma en una etapa en masa y una primera etapa en fase gaseosa, y se forma una fase amorfa del copolímero de propileno y etileno en la segunda etapa en fase gaseosa.

55 Para reacciones de copolimerización en masa y fase gaseosa, la temperatura de reacción usada estará generalmente en el intervalo de 60 a 115 °C (por ejemplo, de 70 a 110 °C), la presión del reactor estará generalmente en el intervalo de 10 a 35 bar (1000 a 3500 kPa) para reacciones en fase gaseosa, operando la polimerización en masa a presiones ligeramente superiores. El tiempo de residencia será generalmente de 0,25 a 8 horas (por ejemplo, de 0,5 a 4 horas). El gas usado será el monómero opcionalmente en forma de una mezcla con un gas no reactivo tal como nitrógeno o propano. Es una característica particular de la invención que la polimerización tenga lugar a temperaturas de al menos 60 °C.

60 Para la polimerización en solución, se puede usar un disolvente alifático o aromático para disolver el monómero y el polímero, y la temperatura de polimerización estará generalmente en el intervalo de 80 a 200 °C (por ejemplo, de 90 a 150 °C).

65

Generalmente, la cantidad de catalizador usada dependerá de la naturaleza del catalizador, los tipos y condiciones de reactor y las propiedades deseadas para el producto de polímero. Como se conoce bien en la técnica, se puede usar hidrógeno para controlar el peso molecular del polímero.

5 Se pueden preparar copolímeros heterofásicos con los catalizadores de la invención y la actividad de este catalizador tanto en fase líquida como gaseosa es mucho mejor que la obtenida con metalocenos convencionales. La mayor actividad en las fases en masa y gaseosa hace que los catalizadores de la invención sean el catalizador preferente.

10 Por lo tanto, en general la catálisis de uso en la fabricación de los polímeros de la invención puede proporcionar:

- alta actividad en la polimerización de propileno en masa;
- incorporación de etileno mejorada en los copolímeros de propileno;
- alta actividad obtenida en la copolimerización de C2/C3 en fase gaseosa;
- 15 - buena morfología de polímero.

La resina heterofásica de polipropileno de la invención se puede usar en la fabricación de un artículo tal como una tubería/tubo flexible, perfil, aislamiento de cables, láminas o películas. Estos artículos son útiles en el área de embalaje médico y general pero también para fines técnicos tales como cables de energía eléctrica o geomembranas. Alternativamente, la resina heterofásica de polipropileno se puede usar en la modificación de impacto de una composición para el moldeado por inyección de artículos, tales como para aplicaciones técnicas en el área de la automoción.

20 Para la modificación de impacto, se añadirá entre un 5 y un 50 % en peso de la resina heterofásica de polipropileno de la invención a otra resina de polipropileno que tenga un MFR considerablemente mayor que la resina heterofásica de polipropileno de la invención.

De ese modo, la invención también se refiere a mezclas de polímeros que comprenden las resinas heterofásicas de polipropileno de la invención, en particular mezclas de esta con otros polímeros de propileno. El copolímero heterofásico de polipropileno de la invención puede formar de un 5 a un 50 % en peso de tal mezcla, tal como de un 10 a un 40 % en peso, en particular de un 15 a un 30 % en peso de tal mezcla.

El copolímero heterofásico de polipropileno se debería mezclar con un polipropileno que tenga un mayor MFR<sub>2</sub>, tal como al menos 10 g/10 min. En particular, se puede mezclar con polipropilenos usados en partes de automóviles. Tales polipropilenos pueden ser homopolímeros. Preferentemente no serán otros polímeros elastoméricos tales como otro EPR.

Los polímeros de la invención son útiles en la fabricación de una diversidad de artículos finales tales como películas (películas fundidas, sopladas o BOPP), artículos moldeados (por ejemplo, artículos moldeados por inyección, moldeados por soplado, rotomoldeados), revestimientos de extrusión, etc. Preferentemente, los artículos que comprenden las películas de la invención se usan en embalaje. Los embalajes de interés incluyen sacos para carga pesada, películas higiénicas, películas de laminación, y películas de embalaje blando.

Debido a sus excelentes propiedades a baja temperatura, las películas de la invención son ideales para su uso en embalaje congelado.

La invención se ilustra a continuación por referencia a los siguientes ejemplos no limitantes.

Métodos de medida:

Tasa de flujo de fusión

El caudal de fusión (MFR) se determina de acuerdo con la norma ISO 1133 y se indica en g/10 min. El MFR es una indicación de la fluidez, y por lo tanto de la capacidad de procesamiento, del polímero. Cuanto mayor es el caudal de fusión, menor es la viscosidad del polímero. El MFR se determina a 230 °C y se puede determinar con diferentes cargas tales como 2,16 kg (MFR<sub>2</sub>) o 21,6 kg (MFR<sub>21</sub>)

El MFR de la fracción XS también se puede calcular a partir de la viscosidad intrínseca (IV) de dicha fracción usando las correlaciones que se definen en Melt viscosity effects in Ethylene-Propylene Copolymers, Rheol. Acta, 46 (2007) 1083-1089. A partir del MFR del polímero total y el MFR de la fracción XS, el MFR del componente matriz de un copolímero de impacto se puede calcular usando una regla de mezcla logarítmica, es decir suponiendo la validez de la siguiente ecuación:

$$MFR(Total) = 10^{(1-w(EPR))\log_{10}(MFR(\text{Matriz})) + w(EPR)\log_{10}(MFR(XCS))}$$

siendo  $w(\text{EPR})$  la fracción en peso de la fase elastomérica, aproximada con la fracción en peso de la XS.

La viscosidad intrínseca se mide de acuerdo con la norma DIN ISO 1628/1 y /3, octubre de 1999 (en decalina a 135 °C). Los valores de la viscosidad intrínseca (IV) aumentan con el peso molecular de un polímero.

5 GPC: promedios de peso molecular, distribución de peso molecular, e índice de polidispersidad ( $M_n$ ,  $M_w$ ,  $M_w/M_n$ )

Los promedios de peso molecular ( $M_w$ ,  $M_n$ ), la distribución de peso molecular (MWD) y su amplitud, descrita como índice de polidispersidad,  $PDI = M_w/M_n$  (en el que  $M_n$  es el peso molecular promedio en número y  $M_w$  es el peso molecular promedio en peso) se determinaron mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) de acuerdo con las normas ISO 16014-4:2003 y ASTM D 6474-99. Se usó un instrumento Waters GPCV2000, equipado con detector de índice de refracción diferencial y viscosímetro en línea con 2 x GMHXL-HT y 1 x G7000HXL-HT columnas de gel TSK de Tosoh Bioscience y 1,2,4-triclorobenceno (TCB, estabilizado con 250 mg/l de 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol) como disolvente a 140 °C y a un caudal constante de 1 ml/min. Se inyectaron 209,5 ml de solución de muestra por análisis. El ajuste de columna se calibró usando una calibración universal (de acuerdo con la norma ISO 16014-2:2003) con patrones de poliestireno (PS) de MWD estrecha de al menos 15 en el intervalo de 1 kg/mol a 12000 kg/mol. Las constantes de Mark Houwink para PS, PE y PP usadas son igual que para la norma ASTM D 6474-99. Todas las muestras se prepararon por disolución de 0,5 - 4,0 mg de polímero en 4 ml (a 140 °C) de TCB estabilizado (igual que la fase móvil) y manteniendo durante un máximo de 3 horas una temperatura máxima de 20 160 °C con agitación suave continua antes del muestreo en el instrumento de GPC.

Determinación de la fracción soluble en xileno (XS):

La fracción soluble en xileno (XS) que se define y se describe en la presente invención se determina de acuerdo con la norma ISO 16152 como sigue a continuación: se disolvieron 2,0 g del polímero en 250 ml de p-xileno a 135 °C con 25 agitación. Después de 30 minutos, la solución se dejó enfriar durante 15 minutos a temperatura ambiente y a continuación se dejó reposar durante 30 minutos a  $25 \pm 0,5$  °C. La solución se filtró con papel de filtro en dos matraces de 100 ml. La solución del primer recipiente de 100 ml se evaporó con arrastre de nitrógeno y el residuo se 30 secó al vacío a 90 °C hasta que se alcanzó un peso constante. La fracción soluble en xileno (porcentaje) se puede determinar entonces como sigue continuación:

$$XS\% = (100 \times m_1 \times v_0)/(m_0 \times v_1),$$

en la que  $m_0$  indica la cantidad inicial de polímero (gramos),  $m_1$  define el peso del residuo (gramos),  $v_0$  define el volumen inicial (mililitros) y  $v_1$  define el volumen de la muestra analizada (mililitros).

35 Contenido de etileno (FTIR C2)

El contenido de etileno se midió mediante espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) calibrada con los resultados obtenidos mediante espectroscopia de RMN  $^{13}\text{C}$  usando un método que tiene en cuenta la inserción de propano regio-irregular. Cuando se midió el contenido de etileno en polipropileno, se preparó una película delgada de la muestra (espesor de aproximadamente 0,220 a 0,250 mm) mediante presión en caliente a 230 °C (5 min de precalentamiento, 1 min de presión, 5 min de refrigeración (agua fría)) usando una prensa Graseby Specac. Los espectros de FTIR de la muestra se registraron inmediatamente con un espectrómetro Nicolet Protégé 460 de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ , resolución de 4  $\text{cm}^{-1}$ , 64 barridos. Se evaluaron el área del pico de absorción a 733  $\text{cm}^{-1}$  (línea base de 700  $\text{cm}^{-1}$  a 760  $\text{cm}^{-1}$ ) y la altura del pico de referencia a 809  $\text{cm}^{-1}$  (línea base de 780  $\text{cm}^{-1}$  a 880  $\text{cm}^{-1}$ ). El resultado se calculó usando la siguiente fórmula

$$E_{\text{tot}} = a \times A/R + b$$

donde

50  $A =$  área del pico de absorción a 733  $\text{cm}^{-1}$

$R =$  altura del pico de referencia a 809  $\text{cm}^{-1}$

$E_{\text{tot}} =$  contenido de C2 (% en peso)

55  $a, b$  son constantes de calibración determinadas por correlación de múltiples patrones de calibración de contenido de etileno conocido que se determinaron mediante espectroscopia de RMN  $^{13}\text{C}$  en A/R.

El resultado se informó como el promedio de dos medidas.

60 Temperaturas de transición vítrea - DMTA

## ES 2 569 733 T3

Los datos del análisis dinámico-mecánico (DMTA) se obtuvieron de acuerdo con la norma ISO 6721-1 (principios generales) y 6721-7 (método no resonante de vibración torsional).

Montaje experimental:

5 Se usan un reómetro Rheometric scientific ARES, equipado con una unidad de nitrógeno líquido y un horno (calentamiento por convección y radiación), una herramienta rectangular de torsión convencional y software orchestrator V6.5.8, o un reómetro Anton Paar MCR301 con una unidad de control de temperatura TC30 combinada con una unidad de nitrógeno líquido y un horno CTD600 (calentamiento por convección y radiación), una  
10 herramienta rectangular de torsión convencional y software RHEOPLUS/32 v3.40.

Preparación de la muestra

15 Se moldean por compresión microgránulos secos estabilizados a 210 °C (tiempo de gel de 5 min, tiempo de presión de 25 bar/3 min, velocidad de refrigeración de 25 bar/15 K/min, temperatura de desmoldado de 40 °C) en un molde de 100 x 100 x 1 mm. Las placas libres de burbujas, solo las homogéneas, se perforaron en tiras de 40 x 10 x 1 mm<sup>3</sup> y se acondicionaron al menos 96 horas a temperatura ambiente.

Realización del experimento:

20 El dispositivo se enfría con la muestra aprisionada a la temperatura inicial (-130 °C convencional). Después de 5 min de tiempo de retraso, el experimento se inicia con una frecuencia de ensayo de 1 Hz, una velocidad de calentamiento de 2 K/min y una tensión  $\gamma$  de un 0,1 %.

25 Las medidas se llevaron a cabo en atmósfera inerte (nitrógeno) y con una fuerza de tensión (vertical) de 50 g (+/- 20 g).

30 La dependencia de la temperatura con el módulo de almacenamiento  $G'$ , el módulo de pérdida  $G''$ , y la tangente del ángulo de pérdida  $\tan(\delta)$  se usó para las evaluaciones.

Las determinaciones de las secciones de transición (por ejemplo, temperatura de transición vítrea,  $T_g$ ) se basa en la curva de la tangente de pérdida  $\tan(\delta)$  vs. temperatura (pico de la curva).

Resistencia al impacto ranurado de Charpy

35 Se determinó la resistencia al impacto de Charpy de acuerdo con la norma ISO 179-1eA:2000 en muestras ranuradas en V de 80 x 10 x 4 mm<sup>3</sup> a 23 °C (resistencia al impacto de Charpy (23 °C)) y -19 °C (resistencia al impacto de Charpy (-19 °C)). Se usó una velocidad de impacto estándar de 2,9 m/s.

40 Se cortaron especies de ensayo que tenían unas dimensiones de 80 x 10 x 4 mm<sup>3</sup> desde la parte central de especies ISO de múltiples barras preparadas mediante moldeado por inyección de acuerdo con la norma ISO 1873-2.

Temperatura de transición de quebradizo a dúctil

45 La determinación de la temperatura de transición de quebradizo a dúctil (BDTT) se basa en los valores  $a(cN)$  que se determinan de acuerdo con la resistencia al impacto con instrumento de Charpy de acuerdo con la norma ISO 179-2:2000 en una especie ranurada en V con una geometría de 80 x 10 x 4 mm<sup>3</sup> según se requiere en la norma ISO 179-1eA.

50 Los valores  $a(cN)$  se determinan a intervalos de 3 °C desde -40 °C a + 41 °C con una velocidad de impacto de 1,5 m/s y se representan con respecto a temperatura, calculando la BDTT como el valor promedio en el aumento de etapa. Para una descripción detallada de la determinación de la BDTT se hace referencia a Grein, C. *et al.*, Impact Modified Isotactic Polypropylene with Controlled Rubber Intrinsic Viscosities: Some New Aspects About Morphology and Fracture, J Appl Polymer Sci, 87 (2003), 1702-1712.

Módulo de tracción y tensión en la ruptura

60 Las propiedades de tracción se determinaron de acuerdo con la norma ISO 527-2 (velocidad del travesaño = 50 mm/min; 23 °C) usando especies moldeadas por inyección como se describen la norma EN ISO 1873-2 (ISO de múltiples barras, forma de hueso de perro, 4 mm de espesor).

Grado de prepolimerización

65 Se calculó como el peso de la matriz de polímero/peso de catalizador sólido antes de la etapa de prepolimerización.

## Ejemplos

### Preparación del catalizador:

5 Los catalizadores usados se prepararon siguiendo los procedimientos generales que se describen en el documento WO2013/007650 para preparar los catalizadores E2 y E2P, usando el mismo complejo de metaloceno (E2 en la Patente WO13/007650) *rac-anti*-dimetilsilanodiil(2-metil-4-(4'-*terc*-butilfenil)inden-1-il)(2-metil-4-fenil-5-metoxi-6-*terc*-butiliden-1-il) dicloruro de circonio.

10 Su composición se indica a continuación:

Catalizador	Al/Zr (proporción molar) en el catalizador sin preparar	Metaloceno en el catalizador sin preparar	Grado de preparación	Usado en los ejemplos
	Mol/mol	% en peso	p/p	n.º
1	242	5,21	3,2	Ej 1, Ej 2, Ej 4, Ej 6
2	250	5,05	3,5	Ej 5
3	253	4,99	2,7	Ej 3, CE1, CE2, CE4
4	253	4,99	3,4	CE3

Los procedimientos se describen con detalle continuación:

#### 15 Catalizador 1

Síntesis del catalizador: en el interior de una caja de guantes, se mezclaron 80,0 µl de FluorN 474 seco y desgasificado con 2 ml de MAO en una botella con tapón de septo y se dejaron reaccionar durante una noche. Al día siguiente, se disolvieron 58,7 mg del metaloceno (0,076 mmol, 1 equivalente) con 4 ml de la solución de MAO en otra botella con tapón de septo y se mantuvieron en agitación en el interior de la caja de guantes. Después de 60 minutos, se añadieron sucesivamente 1 ml de solución de tensioactivo y los 4 ml de la solución de MAO-metaloceno en un reactor de vidrio de emulsión de 50 ml que contenía 40 ml de PFC a -10 °C y estaba equipado con un agitador de cabecera (velocidad de agitación = 600 rpm). La cantidad total de MAO es 5 ml (300 equivalentes). Se formó inmediatamente una emulsión de color rojo y se agitó durante 15 minutos a -10 °C / 600 rpm. A continuación, la emulsión se transfirió a través de un tubo de teflón de 2/4 a 100 ml de PFC caliente a 90 °C, y se agitó a 600 rpm hasta que se completó la transferencia, y a continuación la velocidad se redujo a 300 rpm. Después de 15 minutos de agitación, se retiró el baño de aceite y se desconectó el agitador. Se permitió que el catalizador reposara en la parte superior del PFC y después de 35 minutos el disolvente se retiró por sifonado. El catalizador remanente se secó durante 2 horas a 50 °C sobre un flujo de argón. Se obtuvieron 0,60 g de un catalizador sólido de color rojo.

Prepolimerización fuera de línea del catalizador (Preparación): el catalizador anterior se prepolimerizó de acuerdo con el siguiente procedimiento: el experimento de prepolimerización fuera de línea se realizó en un reactor de presión de 125 ml equipado con líneas de alimentación de gas y un agitador de cabecera. Se cargaron perfluoro-1,3-dimetilciclohexano seco y desgasificado (15 cm<sup>3</sup>) y 557,3 mg del catalizador que se prepolimeriza en el reactor dentro de una caja de guantes y el reactor se cerró herméticamente. A continuación, el reactor se sacó de la caja de guantes y se colocó en el interior de un baño refrigerado con agua mantenido a 25 °C. El agitador de cabecera y las líneas de alimentación se conectaron y la velocidad de agitación se ajustó a 450 rpm. El experimento se inició abriendo la alimentación de propileno en el reactor. La alimentación de propileno se mantuvo abierta y el consumo de monómero se compensó manteniendo la presión total en el reactor constante (aproximadamente 5 barg). El experimento se continuó hasta un tiempo de polimerización (14 min) suficiente para proporcionar el grado de polimerización deseado (DP = 3,2). La reacción se detuvo por evaporación instantánea de los componentes volátiles. En el interior de la caja de guantes, el reactor se abrió 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 2,33 g del catalizador prepolimerizado.

#### 45 Catalizador 2

Síntesis del catalizador: en el interior de la caja de guantes, se mezclaron 80,0 µl de FluorN 474 seco y desgasificado con 2 ml de MAO en una botella con tapón de septo y se dejaron reaccionar durante una noche. Al día siguiente, se disolvieron 58,7 mg del metaloceno (0,076 mmol, 1 equivalente) con 4 ml de la solución de MAO en otra botella con tapón de septo y se mantuvieron en agitación en el interior de la caja de guantes.

Después de 60 minutos, se añadieron sucesivamente 1 ml de solución de tensioactivo y los 4 ml de la solución de MAO-metaloceno en un reactor de vidrio de emulsión de 50 ml que contenía 40 ml de PFC a -10 °C y estaba equipado con un agitador de cabecera (velocidad de agitación = 600 rpm). La cantidad total de MAO es 5 ml (300

equivalentes). Se formó inmediatamente una emulsión de color rojo y se agitó durante 15 minutos a  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  / 600 rpm. A continuación, la emulsión se transfirió a través de un tubo de teflón de 2/4 a 100 ml de PFC caliente a  $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ , y se agitó a 600 rpm hasta que se completó la transferencia, y a continuación la velocidad se redujo a 300 rpm. Después de 15 minutos de agitación, se retiró el baño de aceite y se desconectó el agitador. Se permitió que el catalizador reposara en la parte superior del PFC y después de 35 minutos el disolvente se retiró por sifonado. El catalizador remanente se secó durante 2 horas a  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$  sobre un flujo de argón. Se obtuvieron 0,81 g de un catalizador sólido de color rojo.

Prepolimerización fuera de línea del catalizador (Preparación): el catalizador anterior se prepolimerizó de acuerdo con el siguiente procedimiento: el experimento de prepolimerización fuera de línea se realizó en un reactor de presión de 125 ml equipado con líneas de alimentación de gas y un agitador de cabecera. Se cargaron perfluoro-1,3-dimetilciclohexano seco y desgasificado ( $15\text{ cm}^3$ ) y 801,7 mg del catalizador que se prepolimeriza en el reactor dentro de una caja de guantes y el reactor se cerró herméticamente. A continuación, el reactor se sacó de la caja de guantes y se colocó en el interior de un baño refrigerado con agua mantenido a  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ . El agitador de cabecera y las líneas de alimentación se conectaron y la velocidad de agitación se ajustó a 450 rpm. El experimento se inició abriendo la alimentación de propileno en el reactor. La alimentación de propileno se mantuvo abierta y el consumo de monómero se compensó manteniendo la presión total en el reactor constante (aproximadamente 5 barg). El experimento se continuó hasta un tiempo de polimerización (17 min) suficiente para proporcionar el grado de polimerización deseado ( $DP = 3,5$ ). La reacción se detuvo por evaporación instantánea de los componentes volátiles. En el interior de la caja de guantes, el reactor se abrió 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 3,59 g del catalizador prepolimerizado.

### Catalizador 3

Síntesis del catalizador: en el interior de la caja de guantes, se mezclaron 80,0  $\mu\text{l}$  de FluorN 474 seco y desgasificado con 2 ml de MAO en una botella con tapón de septo y se dejaron reaccionar durante una noche. Al día siguiente, se disolvieron 58,7 mg del metaloceno (0,076 mmol, 1 equivalente) con 4 ml de la solución de MAO en otra botella con tapón de septo y se mantuvieron en agitación en el interior de la caja de guantes. Después de 60 minutos, se añadieron sucesivamente 1 ml de solución de tensioactivo y los 4 ml de la solución de MAO-metaloceno en un reactor de vidrio de emulsión de 50 ml que contenía 40 ml de PFC a  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  y estaba equipado con un agitador de cabecera (velocidad de agitación = 600 rpm). La cantidad total de MAO es 5 ml (300 equivalentes). Se formó inmediatamente una emulsión de color rojo y se agitó durante 15 minutos a  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  / 600 rpm. A continuación, la emulsión se transfirió a través de un tubo de teflón de 2/4 a 100 ml de PFC caliente a  $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ , y se agitó a 600 rpm hasta que se completó la transferencia, y a continuación la velocidad se redujo a 300 rpm. Después de 15 minutos de agitación, se retiró el baño de aceite y se desconectó el agitador. Se permitió que el catalizador reposara en la parte superior del PFC y después de 35 minutos el disolvente se retiró por sifonado. El catalizador remanente se secó durante 2 horas a  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$  sobre un flujo de argón. Se obtuvieron 0,71 g de un catalizador sólido de color rojo.

Prepolimerización fuera de línea del catalizador (Preparación): el catalizador anterior se prepolimerizó de acuerdo con el siguiente procedimiento: el experimento de prepolimerización fuera de línea se realizó en un reactor de presión de 125 ml equipado con líneas de alimentación de gas y un agitador de cabecera. Se cargaron perfluoro-1,3-dimetilciclohexano seco y desgasificado ( $15\text{ cm}^3$ ) y 668,5 mg del catalizador que se prepolimeriza en el reactor dentro de una caja de guantes y el reactor se cerró herméticamente. A continuación, el reactor se sacó de la caja de guantes y se colocó en el interior de un baño refrigerado con agua mantenido a  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ . El agitador de cabecera y las líneas de alimentación se conectaron y la velocidad de agitación se ajustó a 450 rpm. El experimento se inició abriendo la alimentación de propileno en el reactor. La alimentación de propileno se mantuvo abierta y el consumo de monómero se compensó manteniendo la presión total en el reactor constante (aproximadamente 5 barg). El experimento se continuó hasta un tiempo de polimerización (13 min) suficiente para proporcionar el grado de polimerización deseado ( $DP = 2,7$ ). La reacción se detuvo por evaporación instantánea de los componentes volátiles. En el interior de la caja de guantes, el reactor se abrió 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 2,50 g del catalizador prepolimerizado.

El catalizador 4 se preparó de la misma forma que el catalizador 3, pero alcanzando un mayor grado de polimerización ( $DP = 2,7$ ).

El ejemplo comparativo 5 es el producto comercial Borsoft SD233CF disponible en Borealis AG que es un copolímero de etileno-propileno heterofásico aleatorio.

Ejemplos de polimerización: homopolimerización de propileno en masa seguida de copolimerización de etileno/propileno en fase gaseosa

Las composiciones heterofásicas se prepararon por medio de una polimerización en 2 etapas (homopolimerización en masa + copolimerización de C2/C3 en fase gaseosa (GP)) o una polimerización en 3 etapas (homopolimerización en masa + homopolimerización en fase gaseosa (GP1) + copolimerización de C2/C3 en fase gaseosa (GP2)) en un reactor de 20 l, como se describe a continuación.

Ejemplo EC4*Etapa 1: homopolimerización de propileno en masa*

5 Una autoclave con agitación (agitador de hélice doble) con un volumen de 21,2 dm<sup>3</sup> que contenía 0,2 bar-g de propileno, se llenó con una cantidad adicional de 3,97 kg de propileno más la cantidad de H<sub>2</sub> indicada en la tabla. Después de añadir 0,73 mmol de trietilaluminio (Aldrich, solución 1 molar en n-hexano) usando una corriente de 250 g de propileno, la solución se agitó a 20 °C y 250 rpm durante 20 min. A continuación, el catalizador se inyectó como se describe a continuación. El catalizador sólido prepolimerizado (tipo, cantidad y grado de polimerización que se indica en las tablas) se cargó en un vial de acero inoxidable de 5 ml en el interior de la caja de guantes, el vial se adjuntó a la autoclave, a continuación se añadió a la parte superior un segundo vial de 5 ml que contenía 5 ml de perfluorodimetilciclohexano y presurizado a 60 bar (6000 kPa) de N<sub>2</sub>, se abrió la válvula entre los dos viales y el catalizador sólido se puso en contacto con hexano a presión de N<sub>2</sub> durante 2 s, y a continuación el reactor se lavó abundantemente con 250 g de propileno. La velocidad de agitación se aumentó a 250 rpm y se realizó la prepolimerización durante 10 min a 20 °C. Al final de la etapa de prepolimerización, la velocidad de agitación se aumentó a 350 rpm y la temperatura de polimerización aumentó a 80 °C. Cuando la temperatura interna del reactor alcanzó 71 °C, se añadió la cantidad de H<sub>2</sub> indicada en la tabla con un flujo definido a través del controlador de flujo de masa térmico. La temperatura del reactor se mantuvo constante durante toda la polimerización. El tiempo de polimerización se midió comenzando cuando la temperatura estaba 2 °C por debajo de la temperatura de polimerización establecida.

*Etapa 2: copolimerización de etileno/propileno en fase gaseosa*

25 Cuando la etapa en masa terminó, la velocidad del agitador se redujo a 50 rpm. La presión del reactor se disminuyó a 0,3 bar (30 kPa) por ventilación, y la temperatura y el dispositivo de control se ajustaron a 80 °C.

30 Después de esto la velocidad del agitador se ajustó a 250 rpm. A continuación, el reactor se llenó con la proporción de monómeros C<sub>3</sub>/C<sub>2</sub> seleccionada (alimentación de transición, véase la tabla). La velocidad del llenado del reactor durante la transición se limitó mediante el flujo máximo de los controladores de flujo de gas. Cuando la temperatura del reactor alcanzó 79 °C y la presión del reactor alcanzó el valor establecido, la composición de la mezcla de C<sub>3</sub>/C<sub>2</sub> de alimentación se cambió para la composición del copolímero objetivo y la temperatura y la presión se mantuvieron constantes hasta que la cantidad de la mezcla de gas de C<sub>3</sub>/C<sub>2</sub> requerida para alcanzar el reparto de caucho objetivo se hubo consumido.

35 La reacción se detuvo ajustando la velocidad del agitador a 20 rpm, refrigerando el reactor a 30 °C y evaporando instantáneamente los componentes volátiles.

40 Después de lavar abundantemente el reactor dos veces con N<sub>2</sub> y un ciclo de vacío/N<sub>2</sub>, se sacó el producto y se secó durante una noche en una campana de gases. A 100 g del polímero se añadieron como aditivos un 0,2 % en peso de Ionol y un 0,1 % en peso de PEPQ (disuelto en acetona) y a continuación se secaron durante una noche en una campana más 2 horas en un horno desecado de vacío a 60 °C.

Ejemplo CE345 *Etapa 1: homopolimerización de propileno en masa*

Una autoclave con agitación (agitador de hélice doble) con un volumen de 21,2 dm<sup>3</sup> que contenía 0,2 bar-g de propileno, se llenó con una cantidad adicional de 3,97 kg de propileno más la cantidad de H<sub>2</sub> indicada en la tabla. Después de añadir 0,73 mmol de trietilaluminio (Aldrich, solución 1 molar en n-hexano) usando una corriente de 250 g de propileno, la solución se agitó a 20 °C y 250 rpm durante 20 min. A continuación, el catalizador se inyectó como se describe a continuación. El catalizador sólido prepolimerizado (tipo, cantidad y grado de polimerización que se indica en las tablas) se cargó en un vial de acero inoxidable de 5 ml en el interior de la caja de guantes, el vial se adjuntó a la autoclave, a continuación se añadió a la parte superior un segundo vial de 5 ml que contenía 4 ml n-hexano y presurizado a 10 bar (1000 kPa) de N<sub>2</sub>, se abrió la válvula entre los dos viales y el catalizador sólido se puso en contacto con hexano a presión de N<sub>2</sub> durante 2 s, y a continuación el reactor se lavó abundantemente con 250 g de propileno. La velocidad de agitación se aumentó a 250 rpm y se realizó la prepolimerización durante 10 min a 20 °C. Al final de la etapa de prepolimerización, la velocidad de agitación se aumentó a 350 rpm y la temperatura de polimerización aumentó a 80 °C. Cuando la temperatura interna del reactor alcanzó 71 °C, se añadió la cantidad de H<sub>2</sub> indicada en la tabla con un flujo definido a través del controlador de flujo de masa térmico. La temperatura del reactor se mantuvo constante durante toda la polimerización. El tiempo de polimerización se midió comenzando cuando la temperatura estaba 2 °C por debajo de la temperatura de polimerización establecida.

*Etapa 2: fase gaseosa: copolimerización de etileno/propileno*

Después que la etapa en masa hubiera finalizado, la velocidad del agitador se redujo a 50 rpm. La presión del reactor se disminuyó a 0,3 bar (30 kPa) por ventilación, y la temperatura y el dispositivo de control se ajustaron a 70 °C.

5 Después de esto la velocidad del agitador se ajustó a 250 rpm. A continuación, el reactor se llenó con la proporción de monómeros C3/C2 seleccionada (alimentación de transición, véase la tabla). La velocidad del llenado del reactor durante la transición se limitó mediante el flujo máximo de los controladores de flujo de gas. Cuando la temperatura del reactor alcanzó 69 °C y la presión del reactor alcanzó el valor establecido, la composición de la mezcla de C3/C2 de alimentación se cambió para la composición del copolímero objetivo y la temperatura y la presión se mantuvieron constantes hasta que la cantidad de la mezcla de gas de C3/C2 requerida para alcanzar el reparto de caucho objetivo se hubo consumido.

15 La reacción se detuvo ajustando la velocidad del agitador a 20 rpm, refrigerando el reactor a 30 °C y evaporando instantáneamente los componentes volátiles.

Después de lavar abundantemente el reactor dos veces con N<sub>2</sub> y un ciclo de vacío/N<sub>2</sub>, se sacó el producto y se secó durante una noche en una campana de gases. A 100 g del polímero se añadieron como aditivos un 0,2 % en peso de Ionol y un 0,1 % en peso de PEPQ (disuelto en acetona) y a continuación se secaron durante una noche en una campana más 2 horas en un horno desecado de vacío a 60 °C.

#### 20 Ejemplo CE1

*Etapa 1: homopolimerización de propileno en masa*

25 Mismo procedimiento que en el Ejemplo CE3.

*Etapa 2: fase gaseosa: homopolimerización de propileno (GP1)*

30 Después de la etapa en masa hubiera finalizado, la velocidad del agitador se ajustó a 50 rpm y la presión del reactor se redujo a 0,5 bar (50 kPa) por debajo de la presión establecida mediante ventilación. Después de esto la velocidad del agitador se ajustó a 250 rpm, la temperatura del reactor a 80 °C y se dosificó la cantidad de H<sub>2</sub> indicada en la tabla a través de MFC. A continuación el reactor P y T se mantuvo constante mediante alimentación de propileno, a través de MFC, hasta que se hubo alcanzado el reparto objetivo.

35 La reacción se detuvo ajustando la velocidad del agitador a 20 rpm, refrigerando el reactor a 30 °C y evaporando instantáneamente los componentes volátiles.

40 Después de lavar abundantemente el reactor dos veces con N<sub>2</sub> y un ciclo de vacío/N<sub>2</sub>, se sacó el producto y se secó durante una noche en una campana de gases. A 100 g del polímero se añadieron como aditivos un 0,2 % en peso de Ionol y 0,1 % en peso de PEPQ (disuelto en acetona) y a continuación se secaron durante una noche en una campana más 2 horas en un horno desecado de vacío a 60 °C.

#### Ejemplo CE2 y Ejemplo 3

45 *Etapa 1: homopolimerización de propileno en masa*

Mismo procedimiento que en el Ejemplo CE3.

*Etapa 2: fase gaseosa: homopolimerización de propileno (GP1)*

50 Después de la etapa en masa hubiera finalizado, la velocidad del agitador se ajustó a 50 rpm y la presión del reactor se redujo a 0,5 bar (50 kPa) por debajo de la presión establecida mediante ventilación. Después de que la velocidad del agitador se ajustara a 250 rpm, y la temperatura del reactor a 80 °C y se dosificó la cantidad de H<sub>2</sub> indicada en la tabla a través de MFC. A continuación el reactor P y T se mantuvo constante mediante alimentación de propileno a través de MFC hasta que se hubo alcanzado el reparto objetivo.

*Etapa 3: fase gaseosa: copolimerización de etileno/propileno (GP2)*

60 Cuando GP1 hubo finalizado, la velocidad del agitador se redujo a 50 rpm y la presión del reactor a 0,3 barg por ventilación. Además los ajustes del dispositivo de control de temperatura se cambiaron a 70 °C.

Después de esto la velocidad del agitador se ajustó a 250 rpm. A continuación, el reactor se llenó con la proporción de monómeros C3/C2 seleccionada (alimentación de transición, véase la tabla). La velocidad del llenado del reactor durante la transición se limitó mediante el flujo máximo de los controladores de flujo de gas. Cuando la temperatura del reactor alcanzó 69 °C y la presión del reactor alcanzó el valor establecido, la composición de la mezcla de C3/C2 de alimentación se cambió para la composición del copolímero objetivo y la temperatura y la presión se mantuvieron

constantes hasta que la cantidad de la mezcla de gas de C3/C2 requerida para alcanzar el reparto de caucho objetivo se hubo consumido.

5 La reacción se detuvo ajustando la velocidad del agitador a 20 rpm, refrigerando el reactor a 30 °C y evaporando instantáneamente los componentes volátiles.

10 Después de lavar abundantemente el reactor dos veces con N<sub>2</sub> y un ciclo de vacío/N<sub>2</sub>, se sacó el producto y se secó durante una noche en una campana de gases. A 100 g del polímero se añadieron como aditivos un 0,2 % en peso de Ionol y un 0,1 % en peso de PEPQ (disuelto en acetona) y a continuación se secaron durante una noche en una campana más 2 horas en un horno desecado de vacío a 60 °C.

Ejemplo 1, Ejemplo 6, Ejemplo 4, Ejemplo 2, Ejemplo 5

15 *Etapa 1: homopolimerización de propileno en masa*

Mismo procedimiento que en el Ejemplo CE3.

*Etapa 2: fase gaseosa: homopolimerización de propileno (GP1)*

20 Después de la etapa en masa hubiera finalizado, la velocidad del agitador se ajustó a 50 rpm y la presión del reactor se redujo a 0,5 bar (50 kPa) por debajo de la presión establecida mediante ventilación. A continuación, la velocidad del agitador se ajustó a 250 rpm, la temperatura del reactor a 80 °C y se dosificó la cantidad de H<sub>2</sub> indicada en la tabla a través de MFC. A continuación el reactor P y T se mantuvo constante mediante alimentación de propileno a través de MFC hasta que se hubo alcanzado el reparto objetivo.

25 *Etapa 3: fase gaseosa: copolimerización de etileno/propileno (GP2)*

30 Cuando la GP1 hubo finalizado, la velocidad del agitador se redujo a 50 rpm. La presión del reactor se disminuyó a 0,3 barg por ventilación, y la temperatura y el dispositivo de control se ajustaron a 70 °C. A continuación, el reactor se llenó con 200 g de propileno con un flujo de 70 g/min y se lavó abundantemente de nuevo a 0,3 barg.

35 Después de esto la velocidad del agitador se ajustó a 250 rpm. A continuación, el reactor se llenó con la proporción de monómeros C3/C2 seleccionada (alimentación de transición, véase la tabla). La velocidad del llenado del reactor durante la transición se limitó mediante el flujo máximo de los controladores de flujo de gas. Cuando la temperatura del reactor alcanzó 69 °C y la presión del reactor alcanzó el valor establecido, la composición de la mezcla de C3/C2 de alimentación se cambió para la composición del copolímero objetivo y la temperatura y la presión se mantuvieron constantes hasta que la cantidad de la mezcla de gas de C3/C2 requerida para alcanzar el reparto de caucho objetivo se hubo consumido.

40 La reacción se detuvo ajustando la velocidad del agitador a 20 rpm, refrigerando el reactor a 30 °C y evaporando instantáneamente los componentes volátiles.

45 Después de lavar abundantemente el reactor dos veces con N<sub>2</sub> y un ciclo de vacío/N<sub>2</sub>, se sacó el producto y se secó durante una noche en una campana de gases. A 100 g del polímero se añadieron como aditivos un 0,2 % en peso de Ionol y un 0,1 % en peso de PEPQ (disuelto en acetona) y a continuación se secaron durante una noche en una campana más 2 horas en un horno desecado de vacío a 60 °C.

Los resultados se presentan en las siguientes tablas 2 y 3:

Ejemplo	Catalizador	Tabla 2		Grado de preparación	Cantidad de catalizador prepolidimerizado	Diluyente cat.	Cantidad de diluyente	TEA1 (1 molar)	PREPOL.			ETAPA EN MASA				GP1 (homopolimerización)					
		T	Tiempo de res.						H2	temp. av. en masa	H2 total	Tasa de dosificación de H2	Tiempo de res.	Temp.	Ptotal	H2	Tasa de dosificación de H2	Tiempo	Alimentación GP C3H6 (MFC)		
Ej1	1		3,2	227	*	4	0,73	20	10	0,0	80	4	1,8	30	80	28,7	1,479	1479	68,8	1000	
Ej2	1		3,2	171	*	4	0,73	20	10	0,0	80	5	1,8	20	80	29,6	1,48	1480	41,2	608	
Ej3	3		2,7	200	*	4	0,73	20	10	0,0	80	4	1,8	20	80	29,8	1,479	1479	60	600	
Ej4	1		3,2	175	*	4	0,73	20	10	0,0	80	5	1,8	20	80	30	1,911	1911	40,2	208	
Ej5	2		3,5	193	*	4	0,73	20	10	0,0	80	4	1,8	20	80	25	1,1	1100	46,5	425	
Ej6	1		3,2	175	*	4	0,73	20	10	0,0	80	4	1,8	20	80	29,8	1,48	1479	42	485	
CE1	3		2,7	200	*	4	0,73	20	10	0,0	80	4	1,8	30	80	30	1,481	1479	117	1000	
CE2	3		2,7	200	*	4	0,73	20	10	0,0	80	4	1,8	30	80	29,9	1,479	1479	105,7	828	
CE3	4		3,4	142	*	4	0,73	20	10	0,4	80	2	0,116	30							
CE4	3		2,7	120	**	5	0,73	20	10	0,4	80	2	0,116	30							

\* = hexano: \*\* = PFC

Tabla 2 cont.

Temo Gp	Ptotal	H2	Tiempo de res.	GP(C2/C3)						RENDIMIENTO, MFR		
				Alimentación de C3H6 (MFC)	Alimentación de C2H4 (MFC)	Peso de alimentación de C2/C3	GP C3H6 (MFC)	GP C2H4 (MFC)	Peso de alimentación de C2/C3	Rendimiento total	MFR (2.1.6)	
Ej 1 70	25	0	207	394	321	Durante la transición	600	150	0,25	2877	g	19,5
Ej 2 70	20	0	183	217	300		490	210	0,43	1832		18,4
Ej 3 70	25	0	120	260	360		214	83	0,39	1842		25
Ej 4 70	20	0	219	220	304		490	207	0,43	1750		31
Ej 5 70	20	0	105	113	365		214	213	0,995	1420		15,2
Ej 6 70	25	0	108	83	501		220	366	1,66	1817		5,7
CE2 70	25	0	128,5	489	261		164	62	0,38	2300		17,3
CE3 70	25	0	122	511	270		70	31	0,44	912		1
CE4 80	25	0	121	491	261		107	47	0,44	963		2,2

ES 2 569 733 T3

Tabla 3

Ejemplo	MFR(Matriz) g/10 min	MFR(total) g/10 min	IV(Matriz) dl/g	IV(XI) dl/g	IV(XS) dl/g	IV(XS)/ IV(M)	XS % en peso	C2(XS) % en peso	C2(total) % en peso	C2(XI) % en peso
Ej 1	35	19,5	1,37	1,37	1,99	1,45	29,3	21,8	6,2	0,0
Ej 2	35	18,4	1,37	1,37	1,69	1,23	43,4	29,2	12,7	0,0
Ej 3	35	25,0	1,37	1,37	1,81	1,32	13,7	30,0	4,0	0,0
Ej 4	80	31,0	1,15	1,15	1,77	1,54	40,2	30,0	12,5	0,0
Ej 5	35	15,2	1,37	1,37	1,89	1,38	30,7	53,7	15,6	0,5
Ej 6	35	5,7	1,37	1,37	2,65	1,93	35,5	65,1	21,8	0,0
CE1	35	35,0	1,37	1,37	n.d.	n.d.	0,1	0,0	0,0	0,0
CE2	35	17,3	1,37	1,37	2,13	1,55	11,7	16,6	i.5	0,0
CE3	0,8	1,0	3,00	3,00	2,10	0,70	11,9	17,4	1,9	0,0
CE4	1,7	2,2	2,60	2,60	2,15	0,83	22,4	17,6	3,5	0,0
CE5	8	7,0	2,30	2,30	1,70	0,74	23,0	25,0	8,0	2,9

Tabla 3 cont.

Ejemplo	BDTT/°C	NIS Charpy/ kJ/m <sup>2</sup> @ 1,5 m/s		Ensayo de tracción		DMTA		
	Tpico	-19 °C	23 °C	Módulo/MPa	Tensión en la ruptura/%	Tg (EPR)/°C	Tg(PP)/°C	G'(23 °C)/ MPa
Ej 1	8	5,5	42,0	973	411	-42,0	2,0	504
Ej 2	-7	10,5	46,0	946	83	-46,6	1,4	373
Ej 3	18	7,4	7,6	1348	412	-50,8	1,7	605
Ej 4	2	9,5	32,4	817	243	-46,6	1,2	357
Ej 5	26	7,8	16,6	1101	304	-56,0	2,1	444
Ej 6	5	9,7	48,9	963	234	-52,0	2,0	530
CE1	> 40	1,5	2,2	1614	414		1,8	753
CE2	37	2,1	8,0	1210	387	-38,0	0,0	658
CE3	29	1,6	13,6	1191	294	-36,0	0,0	535
CE4	8	2,1	38,7	1123	310	-40,0	0,0	510
CE5	35	1,9	13,4	717	318	-50,0	-6,1	325

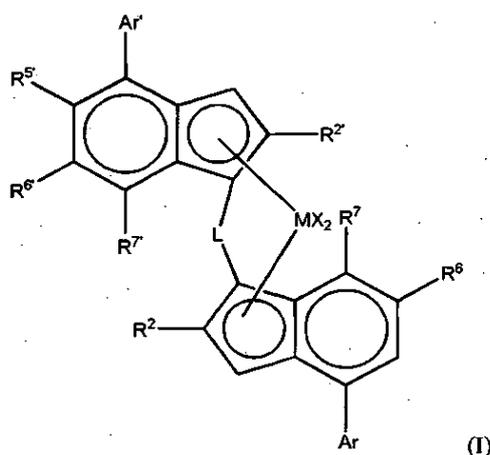
**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Un copolímero heterofásico de propileno y etileno que tiene un  $MFR_2$  de 0,5 a 100 g/10 min cuando se mide de acuerdo con la norma ISO 1133 a 230 °C y con 2,16 kg de carga, y se obtiene usando catálisis de sitio individual que comprende:
- (i) al menos un 40 % en peso de una matriz de homopolímero de propileno o copolímero de propileno y etileno que tiene hasta un 4 % en peso de etileno; y
- 10 (ii) al menos un 10 % en peso de un caucho de etileno y propileno (EPR) dispersado en la matriz;
- teniendo dicho copolímero heterofásico de propileno y etileno un contenido soluble en frío en xileno (XS) de un 12 a un 60 %;
- en el que el contenido de etileno de la fracción soluble en frío en xileno de dicho copolímero heterofásico de propileno y etileno está entre un 18 y un 70 % en peso; y
- 15 en el que la viscosidad intrínseca de la fracción soluble en frío en xileno de dicho copolímero heterofásico de propileno y etileno es mayor que la viscosidad intrínseca de la fracción insoluble en frío en xileno de dicho copolímero.
- 20 2. Un copolímero heterofásico de propileno y etileno que tiene un  $MFR_2$  de 0,5 a 100 g/10 min cuando se mide de acuerdo con la norma ISO 1133 a 230 °C y con 2,16 kg de carga, y se obtiene usando catálisis de sitio individual que comprende:
- (i) al menos un 40 % en peso de una matriz de homopolímero de propileno o copolímero de propileno y etileno que tiene hasta un 4 % en peso de comonomero de etileno;
- 25 (ii) al menos un 10 % en peso de un caucho de etileno y propileno dispersado en la matriz,
- teniendo dicho copolímero heterofásico de propileno y etileno un contenido soluble en frío en xileno (XS) de un 12 a un 60 %;
- en el que el contenido de etileno de la fracción soluble en frío en xileno de dicho copolímero heterofásico de propileno y etileno está entre un 18 y un 70 % en peso; y
- 30 en el que la viscosidad intrínseca de la fracción XS de dicho copolímero heterofásico de propileno y etileno es mayor que la viscosidad intrínseca de la fracción de matriz de dicho copolímero.
- 35 3. Un copolímero heterofásico de acuerdo con cualquier reivindicación precedente en el que el componente matriz es un homopolímero.
- 40 4. Un copolímero heterofásico de acuerdo con cualquier reivindicación precedente en el que hay de un 13 a un 45 % en peso de componente XS.
5. Un copolímero heterofásico de acuerdo con cualquier reivindicación precedente que tiene un  $MFR_2$  de 0,7 a 60 g/10 min.
- 45 6. Un copolímero heterofásico de acuerdo con cualquier reivindicación precedente en el que el contenido de C2(XS) es de un 20 a un 67 % en peso.
7. Un copolímero heterofásico de acuerdo con cualquier reivindicación precedente en el que la IV(XS) está en el intervalo de 1,5 a 3,5 dl/g.
- 50 8. Un copolímero heterofásico de acuerdo con cualquier reivindicación precedente en el que la IV(XS)/IV(M) está en el intervalo de 1,2 a 3,0.
9. Un copolímero heterofásico de acuerdo con cualquier reivindicación precedente que comprende de un 12 a un 50 % en peso de fase de EPR y de un 88 a un 50 % en peso de componente matriz.
- 55 10. Un copolímero heterofásico de acuerdo con cualquier reivindicación precedente en el que la IV de de la fase XS dividido por la IV de la fase insoluble en xileno (XI) es más de 1 a 5, tal como IV(XS)/IV(XI) de 1,2 a 4, preferentemente de 1,2 a 3,0.
- 60 11. Un copolímero heterofásico de acuerdo con cualquier reivindicación precedente que tiene una IV de 0,9 a 3 dl/g, preferentemente en el intervalo de 1,0 a 2,5 dl/g.
12. Un proceso para la preparación de un copolímero heterofásico de propileno y etileno de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, que comprende polimerizar:

(I) propileno y opcionalmente etileno de modo que formen al menos un 40 % en peso de una matriz de homopolímero de propileno o copolímero de propileno y etileno que tiene hasta un 4 % en peso de etileno como dicho componente matriz; y posteriormente polimerizar

5 (II) propileno y etileno, preferentemente en fase gaseosa, de modo que formen al menos un 10 % en peso de un caucho de etileno y propileno dispersado en la matriz;

en el que ambas etapas (I) y (II) tienen lugar en presencia del mismo catalizador sólido de sitio individual formado por partículas exento de portador externo, preferentemente un catalizador que comprende (i) un complejo de fórmula (I):



10 en la que

M es circonio o hafnio;

cada X es un ligando sigma;

15 L es un puente divalente seleccionado entre  $-R'_2C-$ ,  $-R'_2C-CR'^2-$ ,  $-R'_2Si-$ ,  $-R'_2Si-SiR'^2-$ ,  $-R'_2Ge-$ , en el que cada R' es independientemente un átomo de hidrógeno, hidrocarbilo  $C_1-C_{20}$ , tri(alquil  $C_1-C_{20}$ )sililo, arilo  $C_6-C_{20}$ , arilalquilo  $C_7-C_{20}$  o alquilarilo  $C_7-C_{20}$ ;

$R^2$  y  $R^{2'}$  son cada uno independientemente un radical hidrocarbilo  $C_1-C_{20}$  que contiene opcionalmente uno o más heteroátomos de los grupos 14-16;

20  $R^5$  es un grupo hidrocarbilo  $C_{1-20}$  que contiene uno o más heteroátomos de los grupos 14-16 opcionalmente sustituido con uno o más átomos de halo;

$R^6$  y  $R^6'$  son cada uno independientemente hidrógeno o un grupo hidrocarbilo  $C_{1-20}$  que contiene opcionalmente uno o más heteroátomos de los grupos 14-16;

25  $R^7$  y  $R^7'$  son cada uno independientemente hidrógeno o un grupo hidrocarbilo  $C_{1-20}$  que contiene opcionalmente uno o más heteroátomos de los grupos 14-16;

Ar es independientemente un grupo arilo o heteroarilo que tiene hasta 20 átomos de carbono opcionalmente sustituido con uno o más grupos  $R^1$ ;

Ar' es independientemente un grupo arilo o heteroarilo que tiene hasta 20 átomos de carbono opcionalmente sustituido con uno o más grupos  $R^1$ ;

30 cada  $R^1$  es un grupo hidrocarbilo  $C_{1-20}$  o dos grupos  $R^1$  en átomos de carbono adyacentes tomados conjuntamente pueden formar un anillo no aromático de 5 o 6 miembros condensado con el grupo Ar, estando dicho anillo opcionalmente sustituido con uno o más grupos  $R^4$ ;

cada  $R^4$  es un grupo hidrocarbilo  $C_{1-20}$ ;

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

13. Un proceso para la preparación de un copolímero de propileno y etileno de acuerdo con la reivindicación 12, en el que el catalizador se prepara por obtención de un complejo de fórmula (I) y un cocatalizador (ii);

40 formación de un sistema en emulsión líquido/líquido, que comprende una solución de los componentes (i) y (ii) del catalizador dispersos en un disolvente, y solidificación de dichas pequeñas gotas dispersas para formar partículas sólidas.

14. Un artículo tal como una película que comprende el copolímero heterofásico de propileno y etileno de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11.

45 15. Uso de un copolímero heterofásico de propileno y etileno de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11 en la fabricación de un artículo.