

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 572 507**

51 Int. Cl.:

C08L 23/12 (2006.01)
C08F 2/00 (2006.01)
C07C 13/465 (2006.01)
C07F 17/00 (2006.01)
C07F 7/08 (2006.01)
C08F 110/06 (2006.01)
C08F 210/06 (2006.01)
C08F 4/659 (2006.01)
C08F 4/6592 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.07.2012** **E 12732680 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.04.2016** **EP 2729529**

54 Título: **Copolímeros heterofásicos**

30 Prioridad:

08.07.2011 EP 11173344

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

31.05.2016

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

HAFNER, NORBERT;
RESONI, LUIGI;
GAHLEITNER, MARKUS;
WANG, JIMGBO;
CASTRO, PASCAL;
KULYABIN, PAVEL SERGEEVICH;
IZMER, VYATCHESLAV;
VOSKOBOYNIKOV, ALEXANDER;
KONONOVICH, DMITRY y
VIRKKUNEN, VILLE

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 572 507 T3

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

DESCRIPCIÓN

Copolímeros heterofásicos

- 5 La presente invención se refiere a nuevas resinas de polipropileno heterofásicas que comprenden una matriz de homopolímero de propileno y una fase de copolímero de etileno-propileno dispersa dentro de la matriz con excelentes propiedades de impacto a baja temperatura. Además, se refiere a un proceso para producir una resina de polipropileno tal y al uso de una resina tal para la producción de un artículo y en la formación de mezclas de polímeros. Las resinas de polipropileno heterofásicas de la invención son obtenibles usando ciertos nuevos
- 10 catalizadores de bisindenil metaloceno asimétricos. En particular, la invención se refiere a resinas de polipropileno heterofásicas que comprenden al menos 20 % en peso de la fase de caucho de etileno-propileno, en las que la fase de caucho de etileno-propileno tiene un contenido de etileno de al menos el 20 % en peso. Estas resinas presentan sorprendentes propiedades mecánicas, especialmente resistencia al impacto a baja temperatura.
- 15 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 sub-cero. Combinar iPP como fase de matriz con un componente elastomérico que tiene una temperatura de transición vítrea (Tg) suficientemente baja es un enfoque estándar para vencer este problema. Incluso entonces, sin embargo, el rendimiento a temperaturas por debajo de aproximadamente -10 °C está frecuentemente limitado.
- 20 Un motivo para esto es el problema de 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 relación de viscosidad entre componente elastomérico y fase de matriz (PP), y la compatibilidad entre estas dos fases. La incompatibilidad es un resultado de las diferencias de composición entre los materiales.
- 25 La buena compatibilidad se logra frecuentemente a alto contenido de propileno (C3) (y, por tanto, bajo contenido de etileno (C2)) en la fase de caucho que, sin embargo, conduce a una Tg mayor, limitando de nuevo el rendimiento a temperaturas muy bajas, tales como por debajo de -10 °C.
- 30 Las interrelaciones que gobiernan la compatibilidad y el desarrollo de estructuras de fase han sido analizadas en C. Grein, M. Gahleitner, B. Knogler & S. Nestelberger, Melt viscosity effects in Ethylene-Propylene Copolymers, Rheol. Acta, 46 (2007) 1083-1089. Generalmente, una mayor viscosidad intrínseca para la fase soluble de xileno conduce a mezclas más duras.
- 35 Es, por tanto, de interés desarrollar copolímeros de impacto de etileno/propileno que tengan diferentes relaciones entre el rendimiento de composición y mecánico. Se ha encontrado que el uso de ciertos catalizadores de sitio único (SSC) es un medio adecuado para lograr este objetivo.
- 40 Se han usado catalizadores de metaloceno para fabricar poliolefinas durante muchos años. Incontables publicaciones académicas y de patente describen el uso de estos catalizadores en la polimerización de olefinas. Los metalocenos se usan ahora industrialmente y los polietilenos y polipropilenos en particular se producen frecuentemente usando sistemas de catalizador basados en ciclopentadienilo con diferentes patrones de sustitución.
- 45 Los presentes inventores buscaron nuevos metalocenos para permitir la formación de las resinas de copolímero heterofásicas de la invención. En particular, los inventores buscaron una forma de manipular una diferencia de peso molecular significativa entre los dos componentes. Se cree que la diferencia contribuye a buenas propiedades de impacto.
- 50 Los presentes inventores han encontrado una nueva clase de bisindenil metalocenos asimétricos, quirales, racémicos, anti, unidos por puentes, que son simples de sintetizar a pesar de su asimetría y que son fácilmente separables de sus isómeros sin (similar a meso). Los dos ligandos indenilo son diferentes entre sí, es decir, cada ligando indenilo posee un conjunto de sustituyentes que son tanto químicamente diferentes como están localizados en diferentes posiciones con respecto al otro ligando indenilo. Con el fin de la presente invención, anti significa que los dos ligandos indenilo están orientados en direcciones opuestas con respecto al plano de ciclopentadienilo-metal-
- 55 ciclopentadienilo, mientras que sin significa que los dos ligandos indenilo están orientados en la misma dirección con respecto al plano de ciclopentadienilo-metal-ciclopentadienilo.
- 60 Los catalizadores tienen alta productividad de catalizador y rendimiento mejorado en la producción de homopolímeros de polipropileno de alto peso molecular, especialmente aquellos de $MFR_2 < 1$, y en la producción de copolímeros de propileno. Durante la fabricación del copolímero, los metalocenos de la invención poseen transferencia de cadenas reducida al etileno, permitiendo la producción de copolímero heterofásico de alto peso molecular.
- 65 Los metalocenos asimétricos capaces de producir polipropileno isotáctico se han descrito en la bibliografía, tal como, por ejemplo, en Spaleck et al., Journal of Molecular catalysis A, 1998, vol. 128, p. 279, o Miyake et al., Macromolecules 1995, vol. 28, p. 3074. El rendimiento de estos metalocenos estuvo, sin embargo, lejos de

satisfactorio. Se han descrito nuevos metallocenos asimétricos en la bibliografía de patentes y científica, por ejemplo, los documentos EP-A-0834519, WO2001/048034, WO2003/045551, EP-A-1074577, y Elder et al., Kin. Cat. 2006, vol 47(2), p. 192. Aquí también, la síntesis de los ligandos es altamente complicada y el rendimiento de los catalizadores no es completamente satisfactorio, especialmente en lo referente a tanto el peso molecular como la actividad del catalizador.

La invención de los presentes inventores se refiere al uso de metallocenos asimétricos en la fabricación de copolímeros de propileno heterofásicos, especialmente los isómeros anti de los mismos, que llevan como ligandos Π dos indenilos que son diferentes en su patrón de sustitución, mientras que todavía son relativamente simples de sintetizar, en particular en los que la posición 5 de un ligando lleva un átomo de hidrógeno y la posición 5 del otro anillo está sustituida con un grupo no hidrógeno. Se ha encontrado sorprendentemente que estos metallocenos poseen mayores actividades que los catalizadores asimétricos previamente informados, además de mayores actividades en comparación con sus análogos simétricos.

Los inventores han encontrado, por tanto, que ciertos catalizadores de metalloceno asimétricos permiten la formación de polímeros con propiedades sorprendentes. En particular, la invención proporciona copolímeros de impacto de etileno/propileno que tienen más del 20 % en peso (preferentemente más del 25 % en peso) de un componente de caucho de etileno-propileno (EPR) en los que el contenido de C3 es superior a C2 (es decir, $C2(XS) < 50$ % en peso) y un peso molecular significativamente por debajo del de la matriz (es decir, $MFR(XS)/MFR(matriz) \geq 5$, preferentemente ≥ 10).

Se conocen copolímeros de polipropileno heterofásicos. El documento WO03/106553 describe composiciones de copolímero de propileno con buenas propiedades de impacto a baja temperatura. Los polímeros ejemplificados tienen bajo contenido de C2 en la fase amorfa y mal comportamiento al impacto a baja temperatura.

El documento US5753773 describe copolímeros de bloque multifásicos con buena estabilidad de forma. La fase de copolímero en estos copolímeros puede contener cualquiera del 2 al 98 % en peso de comonomero distinto de propileno.

El documento EP-A-2072546 también cubre polipropilenos heterofásicos que tienen contenido de etileno muy alto en la fase amorfa. Se observan contenidos de etileno del 60 al 85 % en moles en el componente soluble de xileno.

El documento EP-A-2053086 describe copolímeros heterofásicos normalmente preparados usando catálisis de Ziegler-Natta para embalajes. Estos polímeros no tienen una diferencia sustancial de peso molecular entre la matriz y las fases amorfas.

Por tanto, no hay enseñanza de los polímeros heterofásicos reivindicados en el presente documento en la que haya una diferencia sustancial en el peso molecular entre la matriz y las fases amorfas en el contexto de un copolímero de propileno heterofásico que comprende al menos el 20 % en peso de la fase de EPR. Esta combinación de características conduce a las sorprendentes propiedades de impacto observadas en los ejemplos.

Sumario de la invención

Así, visto desde un aspecto, la invención proporciona una resina de polipropileno heterofásica que comprende una fase de matriz de homopolímero de polipropileno (A) y una fase de copolímero de etileno-propileno (B) dispersa dentro de la matriz, en la que el contenido de componente (B) está en el intervalo del 20 a menos del 50 % en peso de la resina de polipropileno heterofásica;

la resina de polipropileno heterofásica tiene una MFR_2 de 0,01 a 50 g/10 min;

el contenido de etileno del copolímero de etileno-propileno (B) está en el intervalo de al menos el 20 % en peso a menos del 50 % en peso;

la MFR_2 (insoluble en xileno) es 0,2 g/10 min o menos; y en la que la $MFR_2(XS)/MFR_2$ (insoluble en xileno) ≥ 5 , preferentemente ≥ 10 .

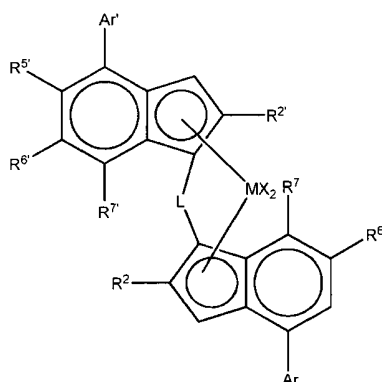
Idealmente, dicha resina de polipropileno heterofásica tiene una resistencia al impacto de Charpy con probeta entallada a -20 °C de al menos 25 kJ/m², preferentemente al menos 50 kJ/m²; y la $MFR_2(XS)/MFR_2$ (matriz) ≥ 5 , preferentemente ≥ 10 .

Visto desde otro aspecto, la invención proporciona un proceso para la preparación de una resina de polipropileno heterofásica como se define anteriormente en este documento que comprende:

(i) polimerizar propileno solo en una primera etapa; y

(ii) polimerizar al menos etileno y propileno en una segunda etapa;

llevándose a cabo ambas etapas en presencia del mismo catalizador de metalloceno asimétrico, preferentemente un catalizador racémico que comprende un complejo de fórmula (I)



en la que

M es circonio o hafnio;

cada X es un ligando sigma;

L es un puente divalente seleccionado de $-R'_2C-$, $-R'_2C-CR'_2-$, $-R'_2Si-$, $-R'_2Si-SiR'_2-$, $-R'_2Ge-$, en las 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_2 , aril C_7-C_{20} -alquilo o alquil C_7-C_{20} -arilo;

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

R^5 es un grupo hidrocarbilo C_{1-20} que opcionalmente contiene uno o más heteroátomos de los grupos XIV-XVI y opcionalmente sustituidos con uno o más átomos de halógeno;

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

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

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 ;

cada R^1 es un grupo hidrocarbilo C_{1-20} o dos grupos R^1 sobre 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 él mismo opcionalmente sustituido con uno o más grupos R^4 ; y

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

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

El catalizador de la invención puede usarse en forma no soportada o en forma sólida. El catalizador de la invención puede usarse como un catalizador homogéneo o catalizador heterogéneo.

El catalizador de la invención en forma sólida, preferentemente en forma en partículas sólidas, puede ser cualquiera soportado sobre un material de soporte externo, como sílice o alúmina, o, en una realización particularmente preferida, está libre de un soporte externo, estando, sin embargo, todavía en forma sólida. Por ejemplo, el catalizador sólido puede obtenerse por 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 del catalizador (i) y (ii) dispersos en un disolvente para formar gotitas dispersas; y

(b) se forman partículas sólidas solidificando dichas gotitas dispersas.

Visto desde otro aspecto, la invención proporciona una mezcla de polímero que comprende una resina de polipropileno heterofásica como se define anteriormente en este documento y una segunda poliolefina diferente, por ejemplo, 5 y 50 % en peso de la resina de polipropileno heterofásica inventiva se añadirá a otra resina de polipropileno que tiene una MFR₂ mayor que la de la resina de polipropileno heterofásica inventiva.

Visto desde otro aspecto, la invención proporciona el uso de una resina de polipropileno heterofásica como se define anteriormente en este documento en la fabricación de un artículo tal como un tubo flexible, tubería, perfil, aislante de cable, hoja o película.

Definiciones

En toda la descripción se emplean las siguientes definiciones.

El copolímero de la invención es una resina de polipropileno heterofásica. Esto significa que el polímero contiene un componente de homopolímero de propileno cristalino o semi-cristalino (A) y un componente de caucho de etileno-propileno amorfo (B). Los dos componentes se mezclan juntos y como hay un exceso del componente (A), puede considerarse que el componente (B) se dispersa en el componente (A).

5 Por libre de un soporte externo se indica que el catalizador no contiene un soporte externo, tal como un soporte inorgánico, por ejemplo, sílice o alúmina, o un material de soporte polimérico orgánico.

10 El término grupo hidrocarbilo C_{1-20} , por tanto, incluye alquilo C_{1-20} , alqueno C_{2-20} , alquino C_{2-20} , cicloalquilo C_{3-20} , cicloalqueno C_{3-20} , grupos arilo C_{6-20} , grupos alquil C_{7-20} -arilo o grupos aril C_{7-20} -alquilo o por supuesto mezclas de estos grupos tales como cicloalquilo sustituido con alquilo. Los grupos hidrocarbilo lineales y ramificados no pueden contener unidades cíclicas. Los grupos hidrocarbilo alifáticos no pueden contener anillo de arilo.

15 A menos que se establezca de otro modo, grupos hidrocarbilo C_{1-20} preferidos son grupos alquilo C_{1-20} , cicloalquilo C_{4-20} , cicloalquil C_{5-20} -alquilo, grupos alquil C_{7-20} -arilo, grupos aril C_{7-20} -alquilo o grupos arilo C_{6-20} , especialmente grupos alquilo C_{1-10} , grupos arilo C_{6-10} o grupos aril C_{7-12} -alquilo, por ejemplo grupos alquilo C_{1-8} . La mayoría de los grupos hidrocarbilo especialmente preferidos son metilo, etilo, propilo, isopropilo, terc-butilo, isobutilo, cicloalquilo C_{5-6} , ciclohexilmetilo, fenilo o bencilo.

20 El término halógeno incluye grupos flúor, cloro, bromo y yodo, especialmente grupos cloro, cuando se refiere a la definición compleja.

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

25 Se apreciará que en los complejos de la invención, el ión metálico M está coordinado con ligandos X de manera que cumplan la valencia del ión metálico y cumplan sus sitios de coordinación disponibles. La naturaleza de estos ligandos o puede variar enormemente.

30 Actividad del catalizador se define en la presente solicitud por ser la cantidad de polímero producido/g de catalizador/h. La actividad del metal del catalizador se define aquí por ser la cantidad de polímero producido/g de metal/h. El término productividad también se usa algunas veces para indicar la actividad del catalizador, aunque en el presente documento designa la cantidad de polímero producido por unidad de peso de catalizador.

35 El término EPR o caucho de etileno-propileno/copolímero de etileno-propileno se usa aquí en el contexto del componente (B) de la resina de polipropileno heterofásica. Todos los EPR de la invención tienen un contenido de propileno mayor que el contenido de etileno.

Descripción detallada de la invención

40 Propiedades del polímero

La presente invención se refiere principalmente a una resina de polipropileno heterofásica que comprende una fase de homopolímero de polipropileno (A) y una fase de copolímero de etileno-propileno (B) dispersa dentro de la fase (A).

Se ha descubierto de manera sorprendente que una resina de polipropileno heterofásica con las características anteriores muestra excelentes propiedades de impacto, especialmente a bajas temperaturas. Sin desear quedar limitado por teoría, se cree que esto es debido a la relación entre el peso molecular (en términos de MFR) entre la matriz y los componentes elastoméricos en el contexto de las cantidades relativas de estos componentes mencionados anteriormente.

Es posible que el componente (B) de EPR contenga comonómeros distintos de etileno y propileno tales como otros, por ejemplo, olefinas C_{4-20} , por ejemplo 1-buteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 1-octeno, etc. Sin embargo, se prefiere si no están presentes otros comonómeros.

Los polímeros de la invención comprenden preferentemente un componente (A) de matriz de propileno isotáctico. Los componente (A) pueden consistir en un único homopolímero de propileno, pero (A) también puede comprender una mezcla de diferentes homopolímeros de propileno. Idealmente, sin embargo, está presente un único homopolímero de propileno.

Lo mismo se aplica para el componente (B): puede consistir en un único polímero, pero también puede comprender una mezcla de diferentes EPR. Idealmente, sin embargo, está presente un único copolímero.

En una realización preferida, por tanto, la resina consiste esencialmente en los componentes (A) y (B). Consiste esencialmente en la expresión se usa aquí para indicar la ausencia de otros componentes poliolefinicos. Se apreciará que los polímeros contienen aditivos y éstos pueden estar presentes.

Debe haber más del 50 % en peso de componente (A) presente en las resinas de polipropileno heterofásicas de la invención, tal como del 55 al 80 % en peso, más preferentemente al menos del 60 % en peso al 75 % en peso.

5 Visto alternativamente, debe haber más del 50 % en peso de un componente insoluble en xileno presente en las resinas de polipropileno heterofásica de la invención, tal como del 55 al 80 % en peso, más preferentemente al menos del 60 % en peso al 75 % en peso de un componente insoluble en xileno.

10 Debe haber al menos el 20 % en peso de la fracción de EPR (B) presente, pero el componente (A) está en exceso, por lo que debe ser inferior al 50 % en peso del componente (B). Las cantidades de componente (B) están preferentemente en el intervalo del 21 al 49 % en peso, tales como del 25 al 45 % en peso, idealmente del 27 al 39 % en peso de la resina de polipropileno heterofásica.

15 El contenido de etileno del componente (B) de EPR está preferentemente en el intervalo del 21 al 49 % en peso, tal como del 25 al 45 % en peso.

Visto alternativamente, la fracción soluble en xileno (XS) de la resina heterofásica de la invención es preferentemente del 20 a menos del 50 % en peso, tal como del 21 al 49 % en peso, preferentemente del 25 al 45 % en peso, idealmente del 27 al 39 % en peso de la resina de polipropileno heterofásica.

20 El contenido de etileno de la fracción XS puede ser el intervalo 20 a menos del 50 % en peso, tal como 21 al 49 % en peso, idealmente 25 al 45 % en peso.

25 Se apreciará que la cantidad de fracción XS debe ser esencialmente la misma que la cantidad de componente (B) presente, ya que el componente (A) casi no debe contener componentes solubles en XS. El componente (B), por otra parte, debe ser casi completamente soluble en xileno.

La temperatura de transición vítrea de la fracción XS es preferentemente -30 °C o menos, tal como -35 °C o menos.

30 En las siguientes definiciones, el término componente de matriz se refiere al componente insoluble en xileno. Éste es esencialmente el componente (A) de la resina de copolímero de propileno heterofásica. El término fracción XS, fracción XCS o fracción soluble en xileno se refiere a ese componente que es soluble en xileno. Una definición de la prueba de XS puede encontrarse en los métodos de prueba al final de la descripción. Así, la fracción XS representa esencialmente el componente de copolímero de etileno-propileno amorfo y la fracción insoluble representa esencialmente la fase (A).

35 La viscosidad intrínseca de la fracción XS está preferentemente en el intervalo de 0,1 a 5 dl/g, preferentemente 0,2 a 1,75 dl/g, más preferentemente 0,5 a 1,7 dl/g, especialmente más preferentemente 0,75 a 1,7 dl/g, determinada según DIN EN ISO 1628-1 y -3.

40 La MFR₂ de la fracción XS puede ser al menos 10 g/10 min, tal como al menos 25 g/10 min. Podría estar en el intervalo de 10 a 100 g/10 min.

45 La MFR₂ del componente de matriz o componente insoluble en xileno es preferentemente inferior a 0,2 g/10 min, preferentemente inferior a 0,1 g/10 min, más preferentemente inferior a 0,05 g/10 min, especialmente inferior a 0,01 g/10 min.

50 Si los valores de MFR para estos componentes no pueden medirse directamente, pueden calcularse a partir de las mediciones 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 de la MFR del polímero total y la MFR de la fracción XS (algunas veces llamada la fracción XCS), la MFR del componente de matriz de un copolímero de impacto puede calcularse usando una regla de mezcla logarítmica, es decir, usando la siguiente ecuación

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

55 siendo w(EPR) la fracción de peso de la fase elastomérica, aproximada por la fracción de peso del componente XS.

Así, la relación de MFR₂ (XS) / MFR₂ (matriz) es preferentemente al menos 100, especialmente al menos 350, más especialmente al menos 500, tal como al menos 1000.

60 Visto alternativamente, la relación de MFR₂ (XS) / MFR₂ (insoluble en xileno) es preferentemente al menos 100, especialmente al menos 350, más especialmente al menos 500, tal como al menos 1000.

65 Esto representa, por tanto, una enorme diferencia en el peso molecular entre el componente de matriz y el componente de EPR. El peso molecular de EPR es significativamente inferior al de la matriz. El componente de matriz tiene, por tanto, un P_m alto y el componente de EPR un P_m bajo.

El Pm de la fracción XS es preferentemente inferior a 150 kg/moles.

A diferencia, el Pm del componente de matriz puede superar 1.000 kg/moles. Ambos componentes deben poseer estrechos valores de Pm/Mn a medida que se producen usando catálisis de metalloceno.

Se cree que esta diferencia en Pm contribuye a las sorprendentes propiedades de impacto que los presentes inventores observan. Es sorprendente que, a pesar de esta significativa diferencia de peso molecular, las resinas de polipropileno heterofásicas de la presente solicitud sean todavía homogéneas y los presentes inventores no observan ninguna incompatibilidad entre los componentes.

La resina de polipropileno heterofásica (en conjunto) según la invención tiene preferentemente una velocidad de flujo del fundido MFR₂ (2,16 kg, 230 °C) de 0,01 a 10 g/10 min, más preferentemente 0,01 a 5 g/10 min, lo más preferentemente 0,05 a 2 g/10 min.

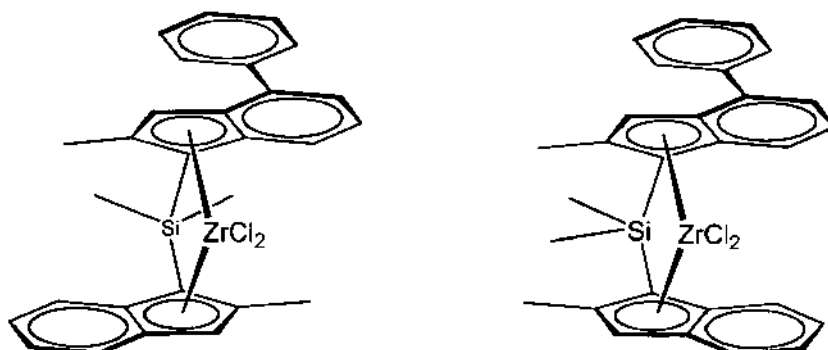
La resina de polipropileno heterofásica muestra preferentemente excelentes propiedades de impacto que pueden observarse como una alta resistencia al impacto de Charpy con probeta entallada. La resina de polipropileno heterofásica tiene preferentemente una resistencia al impacto de Charpy con probeta entallada a +23 °C de al menos 90,0 kJ/m², tal como al menos 100 kJ/m². La prueba de los presentes inventores muestra que a 23 °C los polímeros de la invención siguen sin romperse, superando, por tanto, el límite del método de 150 kJ/m².

Además, la resina de polipropileno heterofásica tiene preferentemente una resistencia al impacto de Charpy con probeta entallada a -20 °C de al menos 25 kJ/m², preferentemente al menos 50,0 kJ/m², más preferentemente al menos 75,0 kJ/m², todavía más preferentemente al menos 90,0 kJ/m².

Además, la resina de polipropileno tiene preferentemente una transición de frágil a dúctil (BDTT) a una temperatura de 0 °C o menos, tal como -10 °C o menos, más preferentemente -15 °C o menos, todavía más preferentemente de -20 °C o menos, especialmente -25 °C o menos, determinada a partir de la resistencia al impacto de Charpy instrumentada según ISO 179-2:2000.

Los polímeros de la invención presentan baja rigidez en términos de bajo módulo a la tracción. Por tanto, son posibles valores del módulo a la tracción de 50 a 800 MPa. Esto puede proporcionar flexibilidad a un artículo hecho usando las resinas de polipropileno heterofásicas de la invención.

Los polímeros de la invención se fabrican preferentemente usando catalizadores de metalloceno de sitio único, especialmente catalizadores de metalloceno asimétricos. Así, los complejos usados para fabricar los polímeros de la invención son asimétricos. Esto significa simplemente que los dos ligandos indenilo que forman el metalloceno son diferentes, es decir, cada ligando indenilo posee un conjunto de sustituyentes que son tanto químicamente diferentes como están localizados en posiciones diferentes con respecto al otro ligando indenilo. Más precisamente, son bisindenil metallocenos quirales, racémicos, unidos por puentes. Aunque los complejos de la invención pueden estar en su configuración sin idealmente, están en su configuración anti. Con el fin de la presente invención, racémico-anti significa que los dos ligandos indenilo están orientados en direcciones opuestas con respecto al plano de ciclopentadienilo-metal-ciclopentadienilo, mientras que racémico-sin significa que los dos ligandos indenilo están orientados en la misma dirección con respecto al plano de ciclopentadienilo-metal-ciclopentadienilo, como se muestra en la figura a continuación.



Racémico Anti

Racémico Sin

La fórmula (I) pretende cubrir tanto configuraciones sin como anti, preferentemente anti. Se requiere además que el grupo R⁵ no sea hidrógeno donde la posición 5 en el otro ligando lleva un hidrógeno.

En realidad, los metallocenos de uso en la invención son simétricos en C₁, pero mantienen una pseudo-simetría en C₂ ya que mantienen simetría en C₂ en estrecha proximidad del centro metálico, aunque no en la periferia del ligando. Como se observará, el uso de dos ligandos indenilo diferentes como se describe en la presente invención permite una variación estructural mucho más fina, por tanto, un ajuste más preciso del rendimiento del catalizador,

en comparación con los catalizadores simétricos en C_2 típicos. Por la naturaleza de su química, tanto los pares de enantiómero anti como sin se forman durante la síntesis de los complejos. Sin embargo, usando los ligandos de la presente invención, la separación de los isómeros anti preferidos de los isómeros sin es directa.

- 5 Se prefiere si los metallocenos de la invención se emplean como el isómero rac anti. Idealmente, por tanto, al menos el 95 % en moles, tal como al menos el 98 % en moles, especialmente al menos el 99 % en moles del metalloceno, está en la forma isomérica racémica anti.

En los catalizadores de uso en la invención:

10

M es preferentemente Zr.

Cada X, que puede ser igual o diferente, es preferentemente un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo R, OR, OSO_2CF_3 , OCOR, SR, NR_2 o PR_2 en los que R es un radical alquilo C_{1-20} , cíclico o acíclico, lineal o ramificado, alqueno C_{2-20} , alquinilo C_{2-20} , arilo C_{6-20} , alquil C_{7-20} -arilo o aril C_{7-20} -alquilo; que opcionalmente contiene heteroátomos que pertenecen a los grupos XIV-XVI. R es preferentemente un grupo alquilo C_{1-6} , fenilo o bencilo.

15

Lo más preferentemente, cada X es independientemente un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, grupo alcoxi C_{1-6} o un grupo R, por ejemplo, preferentemente un grupo alquilo C_{1-6} , fenilo o bencilo. Lo más preferentemente, X es cloro o un radical metilo. Preferentemente, ambos grupos X son los mismos.

20

L es preferentemente un conector de alqueno o un puente que comprende un heteroátomo, tal como silicio o germanio, por ejemplo, $-SiR^8_2-$, en la que cada R^8 es independientemente alquilo C_{1-20} , cicloalquilo C_{3-10} , arilo C_{6-20} o tri(alquil C_{1-20})sililo, tal como trimetilsililo. Más preferentemente, R^8 es alquilo C_{1-6} , especialmente metilo o cicloalquilo C_{3-7} , tal como ciclohexilo. Lo más preferentemente, L es un dimetilsililo o un puente de metilciclohexilsililo (es decir, Me-Si-ciclohexilo). También puede ser un puente de etileno.

25

R^2 y $R^{2'}$ pueden ser diferentes, pero son preferentemente iguales. R^2 y $R^{2'}$ son preferentemente un grupo hidrocarbilo C_{1-10} tal como grupo hidrocarbilo C_{1-6} . Más preferentemente, es un grupo alquilo C_{1-10} lineal o ramificado. Más preferentemente, es un grupo alquilo C_{1-6} lineal o ramificado, especialmente grupo alquilo C_{1-6} lineal tal como metilo o etilo.

30

Los grupos R^2 y $R^{2'}$ pueden interrumpirse por uno o más heteroátomos, tales como 1 o 2 heteroátomos, por ejemplo, un heteroátomo, seleccionado de los grupos XIV a XVI de la tabla periódica. Un heteroátomo tal es preferentemente O, N o S, especialmente O. Más preferentemente, sin embargo, los grupos R^2 y $R^{2'}$ están libres de heteroátomos. Lo más especialmente, R^2 y $R^{2'}$ son metilo, especialmente ambos metilo.

35

Los dos grupos Ar y Ar' puede ser iguales o diferentes. Se prefiere, sin embargo, si los grupos Ar son diferentes. El grupo Ar' puede estar sin sustituir. Ar' es preferentemente un grupo basado en fenilo opcionalmente sustituido con grupos R^1 , especialmente un grupo fenilo sin sustituir.

40

El grupo Ar es preferentemente un grupo arilo C_{6-20} tal como un grupo fenilo o grupo naftilo. Aunque el grupo Ar puede ser un grupo heteroarilo, tal como carbazolo, es preferible que Ar no sea un grupo heteroarilo. El grupo Ar puede estar sin sustituir o sustituido con uno o más grupos R^1 , más preferentemente con uno o dos grupos R^1 , especialmente en la posición 4 del anillo de arilo unido al ligando indenilo o en las posiciones 3, 5.

45

En una realización, tanto Ar como Ar' están sin sustituir. En otra realización, Ar' está sin sustituir y Ar está sustituido con uno o dos grupos R^1 .

50

R^1 es preferentemente un grupo hidrocarbilo C_{1-20} , tal como un grupo alquilo C_{1-20} . Los grupos R^1 pueden ser iguales o diferentes, preferentemente iguales. Más preferentemente, R^1 es un grupo alquilo C_{2-10} tal como grupo alquilo C_{3-8} . Grupos altamente preferidos son grupos terc-butilo o isopropilo. Se prefiere si el grupo R^1 es voluminoso, es decir, está ramificado. La ramificación podría ser alfa o beta al anillo. Por tanto, también están favorecidos los grupos alquilo C_{3-8} ramificados.

55

En otra realización, dos grupos R^1 sobre 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 él mismo opcionalmente sustituido con uno o más grupos R^4 . Un anillo tal podría formar un grupo tetrahidroindenilo con el anillo Ar o un grupo tetrahidronaftilo.

60

Si está presente un grupo R^4 , es preferentemente solo 1 grupo tal. Es preferentemente un grupo alquilo C_{1-10} .

Se prefiere si hay uno o dos grupos R^1 presentes sobre el grupo Ar. Si hay un grupo R^1 presente, el grupo es preferentemente para con respecto al anillo de indenilo (posición 4). Si están presentes dos grupos R^1 , éstos están preferentemente en las posiciones 3 y 5.

65

$R^{5'}$ es preferentemente un grupo hidrocarbilo C_{1-20} que contiene uno o más heteroátomos de los grupos XIV-XVI y opcionalmente sustituido con uno o más átomos de halógeno o $R^{5'}$ es un grupo alquilo C_{1-10} , tal como metilo, pero lo más preferentemente es un grupo $Z'R^{3'}$.

R^6 y $R^{6'}$ pueden ser iguales o diferentes. En una realización preferida, uno de R^6 y $R^{6'}$ es hidrógeno, especialmente R^6 . Se prefiere si R^6 y $R^{6'}$ no son ambos hidrógeno. Si no es hidrógeno, se prefiere si cada R^6 y $R^{6'}$ es preferentemente un grupo hidrocarbilo C_{1-20} , tal como un grupo alquilo C_{1-20} o grupo arilo C_{6-10} . Más preferentemente, R^6 y $R^{6'}$ son un grupo alquilo C_{2-10} tal como grupo alquilo C_{3-8} . Grupos altamente preferidos son grupos terc-butilo. Se prefiere si R^6 y $R^{6'}$ son voluminosos, es decir, están ramificados. La ramificación podría ser alfa o beta al anillo. Por tanto, también están favorecidos los grupos alquilo C_{3-8} ramificados.

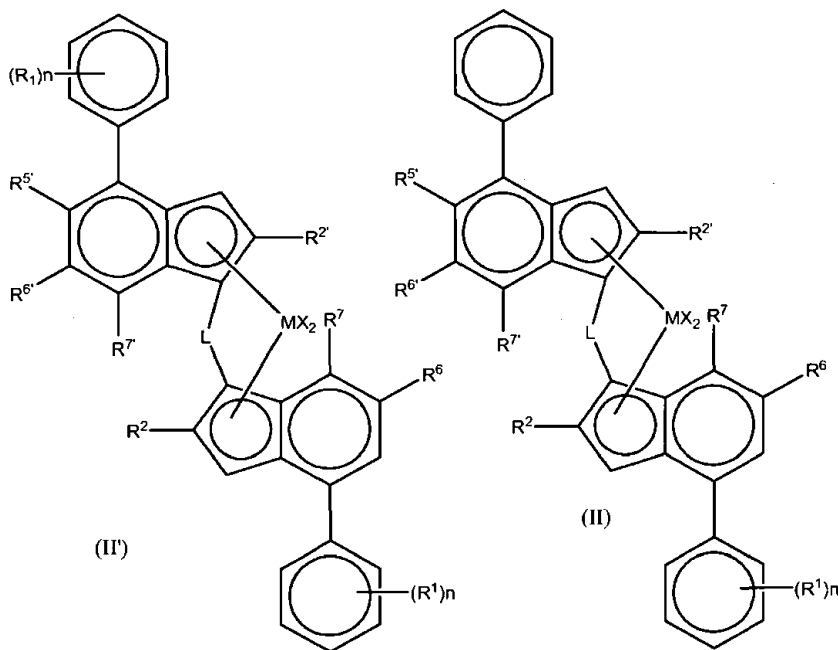
Los grupos R^7 y $R^{7'}$ pueden ser iguales o diferentes. Cada grupo R^7 y $R^{7'}$ es preferentemente hidrógeno, un grupo alquilo C_{1-6} o es un grupo ZR^3 . Se prefiere si $R^{7'}$ es hidrógeno. Se prefiere si R^7 es hidrógeno, alquilo C_{1-6} o ZR^3 . La combinación de tanto R^7 como $R^{7'}$ que es hidrógeno es la más preferida. También se prefiere si ZR^3 representa O-alquilo C_{1-6} , tal como metoxi. También se prefiere si R^7 representa alquilo C_{1-6} tal como metilo.

Z y Z' son O o S, preferentemente O.

R^3 es preferentemente un grupo hidrocarbilo C_{1-10} , especialmente un grupo alquilo C_{1-10} , o grupo arilo opcionalmente sustituido con uno o más grupos halo. Lo más especialmente, R^3 es un grupo alquilo C_{1-6} , tal como un grupo alquilo C_{1-6} lineal, por ejemplo, metilo o etilo.

R^3 es preferentemente un grupo hidrocarbilo C_{1-10} , especialmente un grupo alquilo C_{1-10} , o grupo arilo opcionalmente sustituido con uno o más grupos halo. Lo más especialmente, R^3 es un grupo alquilo C_{1-6} , tal como un grupo alquilo C_{1-6} lineal, por ejemplo, metilo o etilo, o es un radical basado en fenilo opcionalmente sustituido con uno o más grupos halo tales como Ph o C_6F_5 .

Así, complejos preferidos de la invención son de fórmula (II') o (II)



en las que

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} , grupo alquilo C_{1-6} , fenilo o bencilo;

L es un puente divalente seleccionado de $-R'_2C-$, $-R'_2C-CR'_2-$, $-R'_2Si-$, $-R'_2Si-SiR'_2-$, $-R'_2Ge-$, en las que cada R' es independientemente un átomo de hidrógeno, alquilo C_{1-20} , cicloalquilo C_{3-10} , tri(alquilo C_{1-20})sililo, arilo C_{6-20} , aril C_{7-20} -alquilo o alquil C_{7-20} -arilo;

cada R² o R^{2'} es un grupo alquilo C_{1-10} ;

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

R⁶ es hidrógeno o un grupo alquilo C_{1-10} ;

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

R⁷ es hidrógeno, un grupo alquilo C_{1-6} o grupo ZR^3 ;

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

Z y Z' son independientemente O o S;

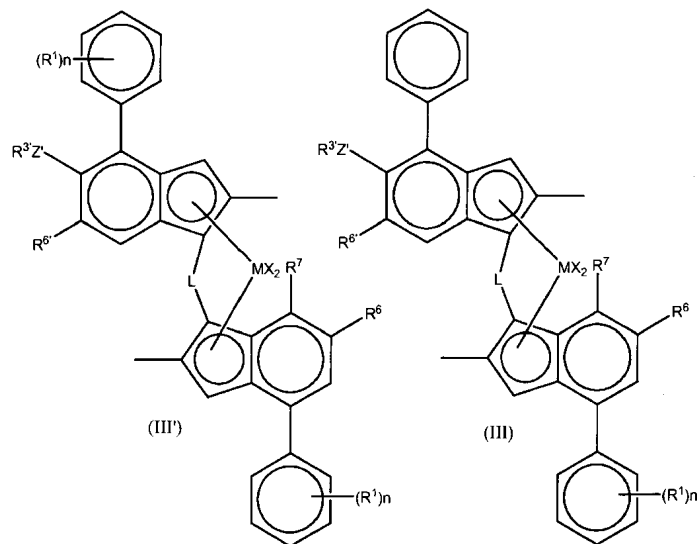
R^3 es un grupo alquilo C_{1-10} , o un grupo arilo C_{6-10} opcionalmente sustituido con uno o más grupos halo;

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

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

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

Complejos adicionalmente preferidos de la invención son aquellos de fórmula (III) o (III'):



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} , grupo alquilo C_{1-6} , fenilo o bencilo;

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

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

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

R^7 es hidrógeno, alquilo C_{1-6} o O-alquilo C_{1-6} ;

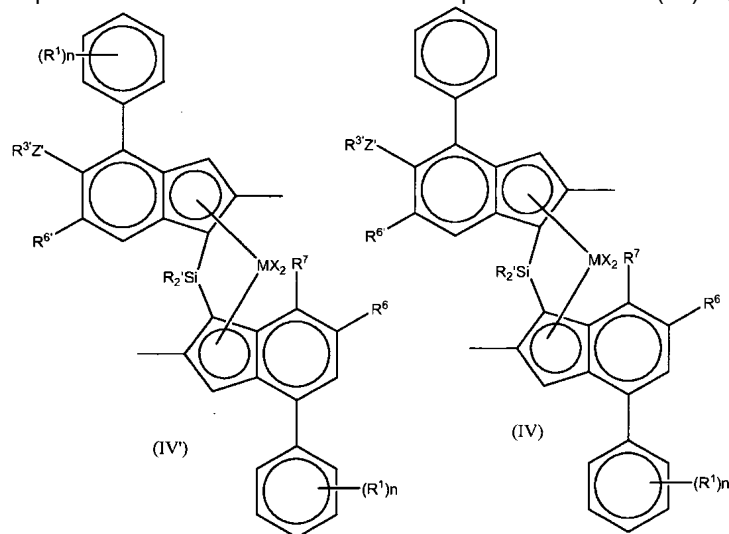
20 Z' es o S;

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

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

cada R^1 es independientemente un grupo alquilo C_{1-10} .

25 Complejos adicionalmente preferidos de uso en la invención son aquellos de fórmula (IV') o (IV):



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} , grupo alquilo C_{1-6} , fenilo o bencilo;

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_{1-10} ;

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

R^7 es hidrógeno, alquilo C_{1-6} o O-alquilo C_{1-6} ;

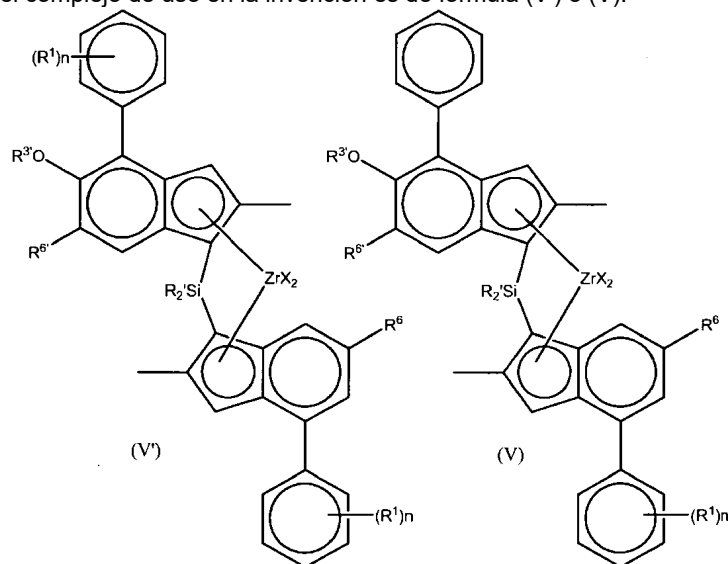
5 Z' es O o S;

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

n es independientemente 0, 1 a 2; y

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

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



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

15 R' es independientemente un alquilo C_{1-6} o cicloalquilo C_{3-10} ;

R^1 es independientemente alquilo C_{3-8} ;

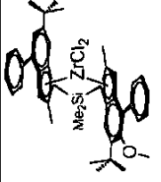
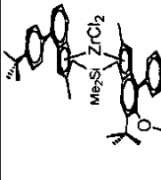
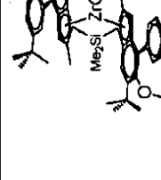
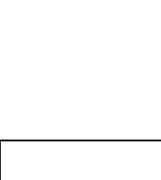
R^6 es hidrógeno o un grupo alquilo C_{3-8} ;

R^6 es un grupo alquilo C_{3-8} o grupo arilo C_{6-10} ;

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

20 n es independientemente 0, 1 o 2.

Compuestos particulares de la invención incluyen:

				
rac-anti-Me ₂ Si(2-Me-4-Ph-6-tBu-Ind)(2-Me-4-Ph-5-OMe-6-tBu-Ind)ZrCl ₂	rac-anti-Me ₂ Si(2-Me-4-(p-tBuPh)-6-tBu-Ind)(2-Me-4-Ph-5-OMe-6-tBu-Ind)ZrCl ₂	rac-anti-Me ₂ Si(2-Me-4-(3,5-di-tBuPh)-6-tBu-Ind)(2-Me-4-Ph-5-OMe-6-tBu-Ind)ZrCl ₂	rac-anti-Me ₂ Si(2-Me-4-(3,5-di-tBuPh)-7-Me-Ind)(2-Me-4-Ph-5-OMe-6-tBu-Ind)ZrCl ₂	rac-anti-Me ₂ Si(2-Me-4-(p-tBuPh)-Ind)(2-Me-4-Ph-5-OMe-6-tBu-Ind)ZrCl ₂
rac-anti-Me ₂ Si(2-Me-4-Ph-6-tBu-Ind)(2-Me-4-Ph-5-OMe-6-tBu-Ind)ZrCl ₂	rac-anti-Me ₂ Si(2-Me-4-(p-tBuPh)-Ind)(2-Me-4-(4-tBuPh)-5-OMe-6-tBu-Ind)ZrCl ₂	rac-anti-Me ₂ Si(2-Me-4-(p-tBuPh)-Ind)(2-Me-4-(4-tBuPh)-5-OMe-6-tBu-Ind)ZrCl ₂	rac-anti-Me ₂ Si(2-Me-4-(p-tBuPh)-Ind)(2-Me-4-(4-tBuPh)-5-OMe-6-tBu-Ind)ZrCl ₂	rac-anti-Me ₂ Si(2-Me-4-(p-tBuPh)-Ind)(2-Me-4-(4-tBuPh)-5-OMe-6-tBu-Ind)ZrCl ₂
rac-anti-Me ₂ Si(2-Me-4-Ph-6-tBu-Ind)(2-Me-4-Ph-5-OMe-6-tBu-Ind)ZrCl ₂	rac-anti-Me ₂ Si(2-Me-4-Ph-6-tBu-Ind)(2-Me-4-Ph-5-OMe-6-tBu-Ind)ZrCl ₂	rac-anti-Me ₂ Si(2-Me-4-Ph-6-tBu-Ind)(2-Me-4-Ph-5-OMe-6-tBu-Ind)ZrCl ₂	rac-anti-Me ₂ Si(2-Me-4-Ph-6-tBu-Ind)(2-Me-4-Ph-5-OMe-6-tBu-Ind)ZrCl ₂	rac-anti-Me ₂ Si(2-Me-4-Ph-6-tBu-Ind)(2-Me-4-Ph-5-OMe-6-tBu-Ind)ZrCl ₂
rac-anti-Me ₂ Si(2-Me-4-Ph-6-tBu-Ind)(2-Me-4-Ph-5-OMe-6-tBu-Ind)ZrCl ₂	rac-anti-Me ₂ Si(2-Me-4-Ph-6-tBu-Ind)(2-Me-4-Ph-5-OMe-6-tBu-Ind)ZrCl ₂	rac-anti-Me ₂ Si(2-Me-4-Ph-6-tBu-Ind)(2-Me-4-Ph-5-OMe-6-tBu-Ind)ZrCl ₂	rac-anti-Me ₂ Si(2-Me-4-Ph-6-tBu-Ind)(2-Me-4-Ph-5-OMe-6-tBu-Ind)ZrCl ₂	rac-anti-Me ₂ Si(2-Me-4-Ph-6-tBu-Ind)(2-Me-4-Ph-5-OMe-6-tBu-Ind)ZrCl ₂

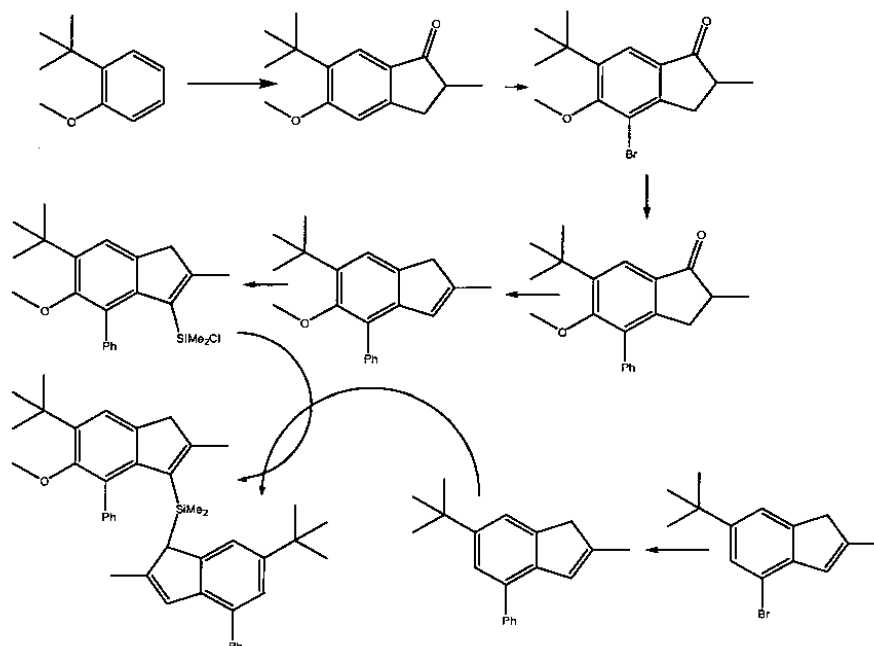
Para evitar dudas, cualquier definición más estrecha de un sustituyente ofrecido anteriormente puede combinarse con cualquier otra definición ancha o más estrecha de cualquier otro sustituyente.

- 5 En toda la divulgación anterior, si se presenta una definición más estrecha de un sustituyente, esa definición más estrecha se considera desvelada conjuntamente con todas las definiciones más anchas y más estrechas de otros sustituyentes en la solicitud.

Síntesis

- 10 Los ligandos requeridos para formar los complejos y, por tanto, los catalizadores de uso en la invención pueden sintetizarse por cualquier proceso y el químico orgánico experto sería capaz de concebir diversos protocolos sintéticos para la fabricación de los materiales de ligando necesarios.

Por ejemplo, puede usarse el siguiente esquema sintético general:



Esquema 1

- 5 Reactivos adecuados para esta transformación se facilitan en la sección de ejemplos. Aunque este esquema se refiere a compuestos específicos, los principios generales mostrados aquí se aplican a los metalocenos de la invención. El punto importante a recordar es que como los ligandos son asimétricos, una reacción convencional con SiMe_2Cl_2 no puede efectuarse para conectar dos ligandos, ya que eso conduce a productos simétricos. En su lugar, cada ligando tiene que unirse al puente escalonadamente con control de la estequiometría de reacción.

10 **Cocatalizador**

Para formar una especie catalítica activa normalmente es necesario emplear un cocatalizador que es muy conocido en la técnica. Los cocatalizadores que comprenden uno o más compuestos de metales del grupo XIII, como compuestos de organoaluminio o boratos usados para activar catalizadores de metaloceno, son adecuados para su uso en la presente invención.

El sistema de catalizador de polimerización de olefina comprende (i) un complejo en el que el ión metálico está coordinado con un ligando de la invención; y normalmente (ii) un compuesto de alquilo de aluminio (u otro cocatalizador apropiado), o el producto de reacción del mismo. Así, el cocatalizador es preferentemente un alumoxano, como MAO, o un alumoxano distinto de MAO.

También pueden emplearse cocatalizadores de borato. Se apreciará por el experto que si se emplean cocatalizadores basados en boro, es normal preactivar el complejo mediante la reacción del mismo con un compuesto de alquilo de aluminio, tal como TIBA. Este procedimiento es muy conocido y puede usarse cualquier alquilo de aluminio adecuado, por ejemplo, $\text{Al}(\text{alquilo C}_{1-6})_3$.

Cocatalizadores basados en boro de interés incluyen aquellos de fórmula

30 BY_3

en la que Y es igual o diferente y es un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono, un grupo arilo de 6 a aproximadamente 15 átomos de carbono, alquilarilo, arilalquilo, haloalquilo o haloarilo que tiene cada uno de 1 a 10 átomos de carbono en el radical alquilo y de 6-20 átomos de carbono en el radical arilo o flúor, cloro, bromo o yodo. Ejemplos preferidos de Y son metilo, propilo, isopropilo, isobutilo o trifluorometilo, grupos insaturados tales como fenilo similar a arilo o haloarilo, tolilo, grupos bencilo, p-fluorofenilo, 3,5-difluorofenilo, pentaclorofenilo, pentafluorofenilo, 3,4,5-trifluorofenilo y 3,5-di(trifluorometil)fenilo. Opciones preferidas son trifluoroborano, trifenilborano, tris(4-fluorofenil)borano, tris(3,5-difluorofenil)borano, tris(4-fluorometilfenil)borano, tris(2,4,6-trifluorofenil)borano, tris(penta-fluorofenil)borano, tris(tolil)borano, tris(3,5-dimetil-fenil)borano, tris(3,5-difluorofenil)borano y/o tris(3,4,5-trifluorofenil)borano. Se da preferencia particular a tris(pentafluorofenil)borano.

Sin embargo, se prefiere usar boratos, es decir, compuestos que contienen un ión borato 3+. Tales cocatalizadores iónicos contienen preferentemente un anión no coordinante tal como borato de tetraquis(pentafluorofenilo) y tetrafenilborato. Contraiones adecuados son derivados protonados de amina o anilina tales como metilamonio, anilinio, dimetilamonio, dietilamonio, N-metilanolinio, difenilamonio, N,N-dimetilanolinio, trimetilamonio, trietilamonio, tri-n-butilamonio, metildifenilamonio, piridinio, p-bromo-N,N-dimetilanolinio o p-nitro-N,N-dimetilanolinio. Compuestos iónicos preferidos que pueden usarse según la presente invención incluyen: tetra(fenil)borato de trietilamonio, tetra(fenil)borato de tributilamonio, tetra(tolil)borato de trimetilamonio, tetra(tolil)borato de tributilamonio, tetra(pentafluorofenil)borato de tributilamonio, tetra(dimetilfenil)borato de tripropilamonio, tetra(trifluorometilfenil)borato de tributilamonio, tetra(4-fluorofenil)borato de tributilamonio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilciclohexilamonio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilbencilamonio, tetra(fenil)borato de N,N-dimetilanolinio, tetra(fenil)borato de N,N-dietilanolinio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanolinio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de N,N-di(propil)amonio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de di(ciclohexil)amonio, tetraquis(fenil)borato de trifenilfosfonio, tetraquis(fenil)borato de trietilfosfonio, tetraquis(fenil)borato de difenilfosfonio, tetraquis(fenil)borato de tri(metilfenil)fosfonio, tetraquis(fenil)borato de tri(dimetilfenil)fosfonio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de trifenilcarbenio o tetraquis(pentafluorofenil)borato de ferroceno. Se da preferencia a tetraquis(pentafluorofenil)borato de trifenilcarbenio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilciclohexilamonio o tetraquis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilbencilamonio.

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 preferido.

Cantidades adecuadas de cocatalizador serán muy conocidas para el experto.

Fabricación de catalizadores

El complejo de metalloceno de la presente invención puede usarse en combinación con un cocatalizador adecuado como catalizador, por ejemplo, en un disolvente tal como tolueno o un hidrocarburo alifático (es decir, para la polimerización en solución), como es muy conocido en la técnica. Preferentemente, la polimerización tiene lugar en la fase condensada o en la fase gaseosa.

El catalizador de la invención puede usarse en forma soportada o sin soportar. El material de soporte en partículas usado es preferentemente un material orgánico o inorgánico, tal como sílice, alúmina o circonia, o un óxido mixto tal como sílice-alúmina, en particular sílice, alúmina o sílice-alúmina. Se prefiere el uso de un soporte de sílice. El experto conoce los procedimientos requeridos para soportar un catalizador de metalloceno.

Especialmente preferentemente el soporte es un material poroso de manera que el complejo pueda cargarse en los poros del soporte, por ejemplo, usando un proceso análogo a aquellos descritos en los documentos WO94/14856 (Mobil), WO95/12622 (Borealis) y WO2006/097497. El tamaño de partícula no es crítico, pero está preferentemente en el intervalo 5 a 200 μm , más preferentemente 20 a 80 μm . El uso de estos soportes es rutinario en la materia.

En una realización alternativa, no se usa soporte en absoluto. Un catalizador tal puede prepararse en solución, por ejemplo, en un disolvente aromático como tolueno, poniendo en contacto el metalloceno (como un sólido o como una solución) con el cocatalizador, por ejemplo, metilaluminoxano o un borano o una sal de borato previamente disuelta en un disolvente aromático, o puede prepararse añadiendo secuencialmente los componentes de catalizador disueltos al medio de polimerización. En una realización preferida, el metalloceno (cuando X se diferencia de alquilo o hidrógeno) se hace reaccionar previamente con un alquilo de aluminio, en una relación metal/aluminio de 1:1 hasta 1:500, preferentemente de 1:1 hasta 1:250, y luego se combina con una solución del cocatalizador de borano o borato disuelta en un disolvente aromático, tanto en un recipiente separado como directamente en el reactor de polimerización. Relaciones de metal/boro preferidas están entre 1:1 y 1:100, más preferentemente 1:1 a 1:10.

En una realización particularmente preferida, no se usa soporte externo, pero el catalizador se presenta todavía en forma en partículas sólidas. Así, no se emplea material de soporte externo tal como vehículo orgánico o inorgánico inerte, tal como, por ejemplo, sílice como se ha descrito anteriormente.

Con el fin de proporcionar el catalizador de la invención en forma sólida pero sin usar un soporte externo, se prefiere si se usa un sistema de emulsión líquido/líquido. El proceso implica formar componentes de catalizador de dispersión (i) y (ii) en un disolvente, y solidificar dichas gotitas dispersas para formar partículas sólidas.

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

Este proceso permite la fabricación de partículas catalizador activas con morfología mejorada, por ejemplo, con una forma esférica predeterminada, propiedades superficiales y tamaño de partícula, y sin usar ningún material de

soporte poroso externo, tal como un óxido inorgánico, por ejemplo, sílice. Por el término "preparar una solución de uno o más componentes de catalizador" se indica que el catalizador que forma los compuestos puede combinarse en una solución que se dispersa en los disolventes inmiscibles, o, alternatively, pueden prepararse al menos dos soluciones de catalizador separadas para cada parte del catalizador que forman compuestos, que entonces se dispersan sucesivamente en el disolvente.

En un método preferido para formar el catalizador pueden prepararse al menos dos soluciones separadas para cada catalizador o parte de dicho catalizador, que entonces se dispersan sucesivamente en el disolvente inmiscible.

Más preferentemente, una solución del complejo que comprende el compuesto de metal de transición y el cocatalizador se combina con el disolvente para formar una emulsión, en la que el disolvente inerte forma la fase líquida continua y la solución que comprende el componente de catalizador forma la fase dispersa (fase discontinua) en forma de gotitas dispersas. Las gotitas solidifican entonces para formar partículas de catalizador sólido, y las partículas sólidas se separan del líquido y opcionalmente se lavan y/o secan. El disolvente que forma la fase continua puede ser inmiscible en la solución de catalizador al menos a las condiciones (por ejemplo, temperaturas) usadas durante la etapa de dispersión.

El término "inmiscible con la solución de catalizador" significa que el disolvente (fase continua) es completamente inmiscible o parcialmente inmiscible, es decir, no completamente miscible con la solución de fase dispersa.

Preferentemente, dicho disolvente es inerte en relación con los compuestos del sistema de catalizador que van a producirse. La divulgación completa del proceso necesario puede encontrarse en el documento WO03/051934, que se incorpora en el presente documento por referencia.

El disolvente inerte debe ser químicamente inerte al menos a las condiciones (por ejemplo temperatura) usadas durante la etapa de dispersión. Preferentemente, el disolvente de dicha fase continua no contiene disuelto en su interior ninguna cantidad significativa de compuestos formadores de catalizador. Así, las partículas sólidas del catalizador se forman en las gotitas de los compuestos que se originan a partir de la fase dispersa (es decir, se proporcionan a la emulsión en una solución dispersa en la fase continua).

Los términos "inmovilización" y "solidificación" se usan en el presente documento indistintamente para el mismo fin, es decir, para formar partículas de catalizador sólidas fluidas en ausencia de un soporte en partículas poroso externo, tal como sílice. La solidificación se produce así dentro de las gotitas. Dicha etapa puede efectuarse de diversas formas como se ha desvelado en dicho documento WO03/051934. Preferentemente, la solidificación se produce por un estímulo externo al sistema de emulsión, tal como un cambio de temperatura, para producir la solidificación. Así, en dicha etapa, el (los) componente(s) de catalizador quedan "fijados" dentro de las partículas sólidas formadas. También es posible que uno o más de los componentes de catalizador puedan tomar parte en la reacción de solidificación/inmovilización.

Por consiguiente, pueden obtenerse partículas sólidas de composición uniforme que tienen un intervalo predeterminado de tamaños de partícula.

Además, el tamaño de partícula de las partículas de catalizador de la invención puede controlarse por el tamaño de las gotitas en la solución, y pueden obtenerse partículas esféricas con una distribución uniforme del tamaño de partícula.

La invención también es industrialmente ventajosa, ya que permite llevar a cabo la preparación de las partículas sólidas como un procedimiento de una etapa. También son posibles procesos continuos o semicontinuos para producir el catalizador.

Fase dispersa

Los principios para preparar sistemas de emulsión de dos fases son conocidos en el campo químico. Así, con el fin de formar el sistema líquido de dos fases, la solución del (de los) componente(s) de catalizador y el disolvente usado como la fase continua líquida tienen que ser esencialmente inmiscibles al menos durante la etapa de dispersión. Esto puede lograrse de una manera conocida, por ejemplo, eligiendo dichos dos líquidos y/o la temperatura de la etapa de dispersión/etapa de solidificación en consecuencia.

Puede emplearse un disolvente para formar la solución del (de los) componente(s) de catalizador. Dicho disolvente se elige de manera que disuelva dicho(s) componente(s) de catalizador. El disolvente puede ser preferentemente un disolvente orgánico tal como se usa en el campo, que comprende un hidrocarburo opcionalmente sustituido tal como hidrocarburo alifático, alicíclico o aromático lineal o ramificado, tal como un alcano lineal o cíclico, un hidrocarburo aromático y/o un hidrocarburo que contiene halógeno.

Ejemplos de hidrocarburos aromáticos son tolueno, benceno, etilbenceno, propilbenceno, butilbenceno y xileno. El tolueno es un disolvente preferido. La solución puede comprender uno o más disolventes. Un disolvente tal puede

así usarse para facilitar la formación de la emulsión, y normalmente no forma parte de las partículas solidificadas, pero por ejemplo, se elimina después de la etapa de solidificación junto con la fase continua.

5 Alternativamente, un disolvente puede tomar parte en la solidificación, por ejemplo, un hidrocarburo inerte que tiene un alto punto de fusión (ceras), tal como superior a 40 °C, adecuadamente superior a 70 °C, por ejemplo, superior a 80 °C o 90 °C, puede usarse como disolvente de la fase dispersa para inmovilizar los compuestos de catalizador dentro de las gotitas formadas.

10 En otra realización, el disolvente consiste parcialmente o completamente en un monómero líquido, por ejemplo, monómero de olefina líquido designado para polimerizarse en una etapa de inmovilización de "prepolimerización".

Fase continua

15 El disolvente usado para formar la fase continua líquida es un único disolvente o una mezcla de disolventes diferentes y puede ser inmiscible con la solución del componente de catalizador al menos a las condiciones (por ejemplo, temperaturas) usadas durante la etapa de dispersión. Preferentemente, dicho disolvente es inerte en relación con dichos compuestos.

20 El término "inerte en relación con dichos compuestos" significa en el presente documento que el disolvente de la fase continua es químicamente inerte, es decir, no experimenta reacción química con ningún componente formador de catalizador. Así, las partículas sólidas del catalizador se forman en las gotitas de los compuestos que se originan a partir de la fase dispersa, es decir, se proporcionan a la emulsión en una solución dispersa en la fase continua.

25 Se prefiere que el componente de catalizador usado para formar el catalizador sólido no sea soluble en el disolvente de la fase continua líquida. Preferentemente, dicho componente de catalizador es esencialmente insoluble en dicho disolvente formador de la fase continua.

30 La solidificación tiene lugar esencialmente después de que se formen las gotitas, es decir, la solidificación se efectúa dentro de las gotitas, por ejemplo, produciendo una reacción de solidificación entre los compuestos presentes en las gotitas. Además, aunque se añade algo de agente de solidificación al sistema por separado, reacciona dentro de la fase de gotita y ningún componente formador de catalizador va a la fase continua.

El término "emulsión" usado en el presente documento cubre sistemas tanto bi- como multifásicos.

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

45 Hidrocarburos "semifluorados" también incluye tales hidrocarburos en los que se alternan bloques de -C-F y -C-H. "Altamente fluorado" significa que la mayoría de las unidades de -C-H se sustituyen por unidades de -C-F. "Perfluorado" significa que todas las unidades de -C-H se sustituyen por unidades de -C-F. Véanse los artículos de A. Enders y G. Maas en "Chemie in unserer Zeit", 34. Jahrg. 2000, Nr. 6, y de Pierandrea Lo Nostro en "Advances in Colloid and Interface Science", 56 (1995) 245-287, Elsevier Science.

Etapas de dispersión

55 La emulsión puede formarse mediante cualquier medio conocido en la técnica: mezclando, tal como agitando dicha solución vigorosamente en dicho disolvente que forma la fase continua o por medio de molinos de mezcla, o por medio de onda ultrasónica, o usando un llamado método de cambio de fase para preparar la emulsión formando primero un sistema homogéneo que luego se transfiere cambiando la temperatura del sistema a un sistema bifásico de manera que se formen las gotitas.

60 El estado de dos fases se mantiene durante la etapa de formación de la emulsión y la etapa de solidificación, como, por ejemplo, por agitación apropiada.

65 Adicionalmente, pueden usarse agentes emulsionantes/estabilizadores de la emulsión, preferentemente de un modo conocido en la técnica, para facilitar la formación y/o estabilidad de la emulsión. Para dichos fines pueden usarse, por ejemplo, tensioactivos, por ejemplo una clase basada en hidrocarburos (incluyendo hidrocarburos poliméricos con un peso molecular, por ejemplo, de hasta 10.000 y opcionalmente interrumpidos con un heteroátomo(s)),

preferentemente hidrocarburos halogenados, tales como hidrocarburos semi- o altamente fluorados que opcionalmente tienen un grupo funcional seleccionado, por ejemplo, de -OH, -SH, NH₂, NR"₂, -COOH, -COONH₂, óxidos de alquenos, -CR"=CH₂, en las que R" es hidrógeno, o alquilo C₁-C₂₀, alquenilo C₂₋₂₀ o grupo alquililo C₂₋₂₀, grupos oxo, éteres cíclicos y/o cualquier derivado reactivo de estos grupos, como alcoxi, o grupos éster alquilico de ácido carboxílico, o, preferentemente hidrocarburos semi-, altamente- o perfluorados que tienen un extremo funcionalizado. Los tensioactivos pueden añadirse a la solución de catalizador, que forma la fase dispersa de la emulsión, para facilitar la formación de la emulsión y para estabilizar la emulsión.

Alternativamente, también puede formarse un emulsionante y/o adyuvante estabilizante de la emulsión haciendo reaccionar un precursor de tensioactivo que lleva al menos un grupo funcional con un compuesto reactivo con dicho grupo funcional y presente en la solución de catalizador o en el disolvente que forma la fase continua. El producto de reacción obtenido actúa de adyuvante emulsionante actual y o estabilizador en el sistema de emulsión formado.

Ejemplos de los precursores de tensioactivo útiles para formar dicho producto de reacción incluyen, por ejemplo, tensioactivos conocidos que poseen al menos un grupo funcional seleccionado, por ejemplo, de -OH, -SH, NH₂, NR"₂, -COOH, -COONH₂, óxidos de alquenos, -CR"=CH₂, en las que R" es hidrógeno, o alquilo C₁-C₂₀, alquenilo C₂₋₂₀ o grupo alquililo C₂₋₂₀, grupos oxo, éteres cíclicos con 3 a 5 átomos de anillo, y/o cualquier derivado reactivo de estos grupos, como grupos alcoxi o éster alquilico de ácido carboxílico; por ejemplo, hidrocarburos semi-, altamente o perfluorados que llevan uno o más de dichos grupos funcionales. Preferentemente, el precursor de tensioactivo tiene una funcionalidad terminal como se ha definido anteriormente.

El compuesto que reacciona con tal precursor de tensioactivo está preferentemente contenido en la solución de catalizador y puede ser otro aditivo o uno o más de los compuestos formadores de catalizador. Tal compuesto es, por ejemplo, un compuesto del grupo XIII (por ejemplo, MAO y/o un compuesto de alquilo de aluminio y/o un compuesto de metal de transición).

Si se usa un precursor de tensioactivo, preferentemente se hace reaccionar primero con un compuesto de la solución de catalizador antes de la adición del compuesto de metal de transición. En una realización, por ejemplo, un alcohol altamente fluorado C_{1-n} (adecuadamente C₄₋₃₀ o C₅₋₁₅) (por ejemplo, heptanol, octanol o nonanol altamente fluorado), óxido (por ejemplo, óxido de propeno) o éster de acrilato se hace reaccionar con un cocatalizador para formar el tensioactivo "actual". Entonces, se añade una cantidad adicional de cocatalizador y el compuesto de metal de transición a dicha solución y la solución obtenida se dispersa en el disolvente que forma la fase continua. La solución de tensioactivo "actual" puede prepararse antes de la etapa de dispersión o en el sistema disperso. Si dicha solución se prepara antes de la etapa de dispersión, entonces la solución de tensioactivo "actual" preparada y la solución de metal de transición pueden dispersarse sucesivamente (por ejemplo, la solución de tensioactivo primero) en el disolvente inmiscible, o combinarse juntos antes de la etapa de dispersión.

Solidificación

La solidificación del (de los) componente(s) de catalizador en las gotitas dispersas puede efectuarse de diversas formas, por ejemplo, produciendo o acelerando la formación de dicho productos de reacción formadores de catalizador sólido de los compuestos presentes en las gotitas. Esto puede efectuarse, dependiendo de los compuestos usados y/o la velocidad de solidificación deseada, con o sin un estímulo externo, tal como un cambio de temperatura del sistema.

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

El sistema de emulsión puede someterse a un rápido cambio de temperatura para producir una solidificación rápida en el sistema disperso. La fase dispersa puede, por ejemplo, someterse a un cambio de temperatura inmediato (dentro de milisegundos a algunos segundos) con el fin de lograr una solidificación instantánea del (de los) componente(s) dentro de las gotitas. El cambio de temperatura apropiado, es decir, un aumento o una disminución en la temperatura de una sistema de emulsión, requerido para la velocidad de solidificación deseada de los componentes no puede limitarse a ningún intervalo específico, pero naturalmente depende del sistema de emulsión, de acuerdo con los compuestos usados y las concentraciones/relaciones de los mismos, además de los disolventes usados, y se elige en consecuencia. También es evidente que puede usarse cualquier técnica para proporcionar efecto de calentamiento o refrigeración suficiente al sistema disperso para producir la solidificación deseada.

En una realización, el efecto de calentamiento o refrigeración se obtiene llevando el sistema de emulsión con una cierta temperatura a un medio receptor inerte con temperatura significativamente diferente, por ejemplo, como se ha establecido anteriormente, por lo que dicho cambio de temperatura del sistema de emulsión es suficiente para producir la rápida solidificación de las gotitas. El medio receptor puede ser gaseoso, por ejemplo aire, o un líquido, preferentemente un disolvente, o una mezcla de dos o más disolventes, en el que el (los) componente(s) de catalizador es (son) inmiscible(s) y que es inerte en relación con el (los) componente(s) de catalizador. Por ejemplo,

el medio receptor comprende el mismo disolvente inmiscible usado como fase continua en la primera etapa de formación de emulsión.

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

Alternativamente, la diferencia de temperatura puede efectuarse por calentamiento gradual del sistema de emulsión, por ejemplo, hasta 10 °C por minuto, preferentemente 0,5 a 6 °C por minuto, y más preferentemente en 1 a 5 °C por minuto.

En caso de que se use un fundido de, por ejemplo, un disolvente de hidrocarburo para formar la fase dispersa, la solidificación de las gotitas puede efectuarse refrigerando el sistema usando la diferencia de temperatura establecida anteriormente.

Preferentemente, el cambio de "una fase" como es usable para formar una emulsión también puede utilizarse para solidificar los contenidos catalíticamente activos dentro de las gotitas de un sistema de emulsión efectuando, de nuevo, un cambio de temperatura en el sistema disperso, por lo que el disolvente usado en las gotitas se vuelve miscible con la fase continua, preferentemente una fase continua de flúor como se ha definido anteriormente, de manera que las gotitas se empobrezcan en el disolvente y los componentes de solidificación que quedan en las "gotitas" empiecen a solidificar. Así, la inmiscibilidad puede ajustarse con respecto a los disolventes y condiciones (temperatura) para controlar la etapa de solidificación.

La miscibilidad de, por ejemplo, los disolventes orgánicos con disolventes de flúor puede encontrarse en la bibliografía y elegirse, por consiguiente, por un experto. También las temperaturas críticas necesarias para el cambio de fase están disponibles de la bibliografía o pueden determinarse usando métodos conocidos en la técnica, por ejemplo, la teoría de Hildebrand-Scatchard. También se hace referencia a los artículos de A. Enders y G. y de Pierandrea Lo Nostro citados anteriormente.

Así, según la invención, la gotita entera o solo parte de la gotita puede convertirse en una forma sólida. El tamaño de la gotita "solidificada" puede ser más pequeño o superior al de la gotita original, por ejemplo, si la cantidad del monómero usado para la prepolimerización es relativamente grande.

Las partículas de catalizador sólidas recuperadas pueden usarse, después de un etapa de lavado opcional, en un proceso de polimerización de una olefina. Alternativamente, las partículas sólidas separadas y opcionalmente lavadas pueden secarse para eliminar cualquier disolvente presente en las partículas antes de uso en la etapa de polimerización. Las etapas de separación y de lavado opcionales pueden efectuarse de una manera conocida, por ejemplo, por filtración y posterior lavado de los sólidos con un disolvente adecuado.

La forma de gotita de las partículas puede mantenerse sustancialmente. Las partículas formadas pueden tener un intervalo de tamaño promedio de 1 a 500 µm, por ejemplo, 5 a 500 µm, ventajosamente 5 a 200 µm o 10 a 150 µm. Incluso es posible un intervalo promedio de tamaño de 5 a 60 µm. El tamaño puede elegirse dependiendo del catalizador usado para la polimerización. Ventajosamente, las partículas son de forma esencialmente esférica, tienen una baja porosidad y una baja área superficial.

La formación de solución puede efectuarse a una temperatura de 0-100 °C, por ejemplo, a 20-80 °C. La etapa de dispersión puede efectuarse a -20 °C-100 °C, por ejemplo, a aproximadamente -10-70 °C, tal como a -5 a 30 °C, por ejemplo, aproximadamente 0 °C.

A la dispersión obtenida puede añadirse un agente emulsionante como se ha definido anteriormente para mejorar/estabilizar la formación de gotitas. La solidificación del componente de catalizador en las gotitas se efectúa preferentemente elevando la temperatura de la mezcla, por ejemplo, de la temperatura de 0 °C hasta 100 °C, por ejemplo, hasta 60-90 °C, gradualmente. Por ejemplo en 1 a 180 minutos, por ejemplo 1-90 o 5-30 minutos, o como un cambio de calor rápido. El tiempo de calentamiento depende del tamaño del reactor.

Durante la etapa de solidificación, que se lleva a cabo preferentemente a aproximadamente 60 a 100 °C, preferentemente a aproximadamente 75 a 95 °C (por debajo del punto de ebullición de los disolventes), los disolventes pueden eliminarse preferentemente y opcionalmente los sólidos se lavan con una solución de lavado, que puede ser cualquier disolvente o mezcla de disolventes tales como aquellos definidos anteriormente y/o usados en la materia, preferentemente un hidrocarburo, tal como pentano, hexano o heptano, adecuadamente heptano. El catalizador lavado puede secarse o puede suspenderse en un aceite y usarse como suspensión de catalizador-aceite en el proceso de polimerización.

Todas o parte de las etapas de preparación pueden hacerse de una forma continua. Se hace referencia al documento WO2006/069733 que describe principios de tales métodos de preparación continuos o semicontinuos de los tipos de catalizador sólido, preparados mediante el método de emulsión/solidificación.

Polimerización

Los polímeros de la invención pueden prepararse mezclando los componentes necesarios que se han formado por separado. Sin embargo, los polímeros normalmente se preparan (y preferentemente) en un proceso multietapa muy conocido en la técnica. Un proceso multietapa preferido es un proceso de "fase gaseosa en bucle" tal como el desarrollado por Borealis A/S, Dinamarca (conocido como la tecnología BORSTAR(R)) descrito, por ejemplo, en la bibliografía de patente, tal como en los documentos EP 0 887 379 o WO 92/12182.

La polimerización en el método de la invención puede efectuarse en uno o más, por ejemplo 1 o 2, reactores de polimerización, usando técnicas de polimerización convencionales, por ejemplo, fase gaseosa, fase en solución, polimerización en suspensión o a granel.

En general, frecuentemente se prefiere una combinación de suspensión (o a granel) y al menos un reactor de fase gaseosa, siendo particularmente el orden de reactores reactores de suspensión (o a granel), luego uno o más reactores de fase gaseosa. La resina de polipropileno heterofásica según la presente invención se produce idealmente en un proceso multifásico en una secuencia de reacción multifásica. Así, se prefiere que la matriz de homopolímero de propileno (A) se produzca en el reactor a granel y después se transfiera al reactor de fase gaseosa en el que la fase de caucho de etileno-propileno (B) se produce en presencia del componente (A). Las polimerizaciones a granel se realizan preferentemente en un llamado reactor de bucle.

En el caso de la polimerización de propileno para reactores de bucle, la temperatura de reacción generalmente estará en el intervalo 60 a 110 °C (por ejemplo 60-90 °C), la presión del reactor generalmente estará en el intervalo 5 a 80 bar (por ejemplo 20-60 bar), y el tiempo de residencia generalmente estará en el intervalo 0,1 a 5 horas (por ejemplo 0,3 a 2 horas). El monómero se usa normalmente como medio de reacción.

Para reactores de fase gaseosa, la temperatura de reacción usada generalmente estará en el intervalo 60 a 115 °C (por ejemplo 70 a 110 °C), la presión del reactor generalmente estará en el intervalo 10 a 25 bar, y el tiempo de residencia generalmente será 0,5 a 8 horas (por ejemplo 0,5 a 4 horas). El gas usado será el monómero opcionalmente como mezcla con un gas no reactivo tal como nitrógeno o propano. Además de las etapas y reactores de polimerización actuales, el proceso puede contener cualquier etapa de polimerización adicional, como etapa de prepolymerización, y cualquier etapa de manipulación después del reactor adicional como se conoce en la técnica.

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

El proceso de la invención también puede comprender una etapa de pre-polimerización de un modo conocido en el campo y que puede preceder a la primera etapa de polimerización.

El tiempo de residencia puede variar en ambas zonas del reactor. En una realización del proceso para producir el polímero de propileno, el tiempo de residencia en el reactor a granel, por ejemplo, de bucle está en el intervalo 0,5 a 5 horas, por ejemplo, 0,5 a 2 horas y el tiempo de residencia en el reactor en fase gaseosa generalmente será 1 a 8 horas.

Si se desea, la polimerización puede efectuarse de una manera conocida bajo condiciones supercríticas en el reactor a granel, preferentemente de bucle, y/o como un modo condensado en el reactor de fase gaseosa.

Generalmente, la cantidad de catalizador usada dependerá de la naturaleza del catalizador, los tipos de reactor y las condiciones y las propiedades deseadas para el producto de polímero. Como es muy conocido en la técnica, puede usarse hidrógeno para controlar el peso molecular del polímero.

Los polímeros obtenidos con los metalocenos de la invención tienen morfologías de partícula normales.

El copolímero heterofásico puede prepararse con los catalizadores de la invención y la actividad de este catalizador en tanto fase líquida como gaseosa es mucho mejor que la obtenida con un metaloceno simétrico estándar. La mayor actividad en la fase a granel y gaseosa hace a aquellos de la invención el catalizador preferido con respecto a los simétricos.

En general, por tanto, los catalizadores de la invención pueden proporcionar:

- Alta actividad en la polimerización de propileno a granel;
- capacidad de peso molecular muy alto ($P_m > 900 \text{ kg/mol}$);
- incorporación de etileno mejorada en copolímeros de propileno;
- alta actividad obtenida en la copolymerización de C2/C3 en fase gaseosa;
- buena morfología del polímero.

Es una característica de la invención que los catalizadores permitan la formación de homopolímeros con alto peso molecular. Estas características pueden lograrse a temperaturas de polimerización comercialmente interesantes, por ejemplo, 60 °C o más. Es una característica preferida de la invención que los catalizadores de la invención se usen para polimerizar propileno a una temperatura de al menos 60 °C, preferentemente al menos 65 °C, tal como al menos 70 °C.

La resina de polipropileno heterofásica de la invención puede usarse en la fabricación de un artículo tal como una tubería/tubo flexible, perfil, aislante de cable, hoja o película. Estos artículos son útiles en el área médica y de embalaje general, pero también para fines técnicos como cables de potencia eléctrica o geomembranas. Alternativamente, la resina de polipropileno heterofásica puede usarse en la modificación del impacto de una composición para moldeo por inyección de artículos, tal como para aplicaciones técnicas en el área automotriz.

Para la modificación del impacto, se añadirá entre el 5 y el 50 % en peso de la resina de polipropileno heterofásica inventiva a otra resina de polipropileno que tiene una MFR significativamente mayor que la resina de polipropileno heterofásica inventiva.

Así, la invención también se refiere a mezclas de polímeros que comprenden las resinas de polipropileno heterofásicas de la invención, en particular mezclas de ellas con otros polímeros de propileno. El copolímero de polipropileno heterofásico de la invención puede formar del 5 al 50 % en peso de una mezcla tal, tal como del 10 al 40 % en peso, en particular del 15 al 30 % en peso de una mezcla tal.

El copolímero de polipropileno heterofásico podría mezclarse con un polipropileno que tiene una MFR₂ mayor, tal como al menos 10 g/10 min. En particular, puede mezclarse con polipropilenos usados en partes de coches. Tales polipropilenos pueden ser homopolímeros. Preferentemente, no serán otros polímeros elastoméricos como otro EPR.

Los polímeros de la invención son útiles en la fabricación de una variedad de artículos finales tales como películas (películas coladas, sopladas o de BOPP), artículos moldeados (por ejemplo, artículos moldeados por inyección, moldeados por soplado, rotomoldeados), recubrimientos de extrusión, etc. Preferentemente, los artículos que comprenden las películas de la invención se usan en embalajes. Los embalajes de interés incluyen sacos para cargas pesadas, películas de higiene, películas de laminación y películas de embalaje blando.

Debido a sus excelentes propiedades a bajas temperaturas, las películas de la invención son ideales para su uso en envases congelados.

La invención se ilustrará ahora por referencia a los siguientes ejemplos no limitantes y figuras. El alcance de la invención incluye resinas de polipropileno heterofásicas como se definen anteriormente en este documento, por ejemplo, en las reivindicaciones, excepto aquellas citadas en los Ejemplos 1 a 3 a continuación. El alcance de la invención incluye resinas de polipropileno heterofásicas como se definen anteriormente en este documento, por ejemplo, en las reivindicaciones, que incluyen aquellas citadas en los ejemplos 1 a 3 a continuación. La invención también proporciona los ejemplos a continuación como realizaciones específicas de la invención.

La Figura 1 muestra curvas de transición de frágil a dúctil para ejemplos inventivos y comparativos basados en SSC.

Pruebas analíticas

Métodos de medición:

Determinación de Al y Zr (método de ICP)

El análisis elemental de un catalizador se realizó tomando una muestra sólida de masa, M, refrigerando sobre nieve carbónica. Las muestras se diluyeron hasta un volumen conocido, V, disolviendo en ácido nítrico (HNO₃, 65 %, 5 % de V) y agua recién desionizada (DI) (5 % de V). La solución se añadió entonces a ácido fluorhídrico (HF, 40 %, 3 % de V), se diluyó con agua DI hasta el volumen final, V, y se dejó estabilizar durante dos horas.

El análisis se realizó a temperatura ambiente usando un espectrómetro de emisión óptica con plasma inductivamente acoplado (ICP-OES) Thermo Elemental iCAP 6300 que se calibró usando un blanco (una solución de 5 % de HNO₃, 3 % de HF en agua DI) y 6 patrones de 0,5 ppm, 1 ppm, 10 ppm, 50 ppm, 100 ppm y 300 ppm de Al, con 0,5 ppm, 1 ppm, 5 ppm, 20 ppm, 50 ppm y 100 ppm de Hf y Zr en soluciones de 5 % de HNO₃, 3 % de HF en agua DI.

Inmediatamente antes del análisis se 'recalcula la pendiente' de calibración usando el blanco y 100 ppm de Al, 50 ppm de Hf, patrón de Zr, se ejecuta una muestra de control de calidad (20 ppm de Al, 5 ppm de Hf, Zr en una solución de 5 % de HNO₃, 3 % de HF en agua DI) para confirmar el recálculo de la pendiente. La muestra de QC también se ejecuta después de cada 5ª muestra y al final de un análisis programado establecido.

El contenido de hafnio se monitorizó usando las líneas de 282,022 nm y 339,980 nm y el contenido para circonio usando la línea de 339,198 nm. El contenido de aluminio se monitorizó mediante la línea de 167,079 nm, cuando la concentración de Al en la muestra de ICP estuvo entre 0-10 ppm (calibrada solo a 100 ppm) y mediante la línea de 396,152 nm para concentraciones de Al por encima de 10 ppm.

Los valores informados son un promedio de tres alícuotas sucesivas tomadas de la misma muestra y se remontan al catalizador original entrando la masa original de la muestra y el volumen de dilución en el software.

Análisis de DSC

El punto de fusión (T_m) y la temperatura de cristalización (T_c) se determinaron en un instrumento DSC200 TA, disponiendo una muestra de 5-7 mg de polímero, en un platillo de aluminio de DSC cerrado, calentando la muestra de -10 °C a 210 °C a 10 °C/min, manteniendo durante 5 min a 210 °C, enfriamiento de 210 °C a -10 °C, mantenimiento durante 5 min a -10 °C, calentamiento de -10 °C a 210 °C a 10 °C/min. La T_m informada es el máximo de la curva del segundo barrido de calentamiento y T_c es el máximo de la curva del barrido de enfriamiento.

Velocidad de flujo del fundido

La velocidad de flujo del fundido (MFR) se determina según ISO 1133 y se indica en g/10 min. La MFR es una indicación de la fluidez, y, por tanto, la procesabilidad, del polímero. Cuanto mayor sea la velocidad de flujo del fundido, menor será la viscosidad del polímero. La MFR se determina a 230 °C y puede determinarse a diferentes cargas tales como 2,16 kg (MFR₂) o 21,6 kg (MFR₂₁).

La MFR de la fracción XS también puede calcularse a partir de la viscosidad intrínseca (IV) de dicha fracción usando 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 de la MFR del polímero total y la MFR de la fracción XS, la MFR del componente de matriz de un copolímero de impacto puede calcularse usando una regla de mezcla logarítmica, es decir, suponiendo la validez de la siguiente ecuación:

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

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

La viscosidad intrínseca se mide según DIN ISO 1628/1 y /3, octubre de 1999 (en decalina a 135 °C). El valor de viscosidad intrínseca (IV) aumenta con el peso molecular de un polímero.

Temperatura de transición vítrea

La temperatura de transición vítrea T_g se determina por el análisis mecánico dinámico según ISO 6721-7. Las mediciones se hacen en modo de torsión sobre las muestras moldeadas por compresión (40 x 10 x 1 mm³) entre -100 °C y +150 °C con una velocidad de calentamiento de 2 °C/min y una frecuencia de 1 Hz.

GPC: Promedios del peso molecular, distribución del peso molecular e índice de polidispersidad (M_n , P_m , P_m/M_n)

Se determinaron los promedios del peso molecular (P_m , M_n), distribución del peso molecular (MWD) y su anchura, descritos por el índice de polidispersidad, $PDI = P_m/M_n$ (en la que M_n es el peso molecular promedio en número y P_m es el peso molecular promedio en peso) por cromatografía de exclusión molecular (GPC) según 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 columnas de gel de TSK 2x GMHXL-HT y 1x G7000HXL-HT 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 µl de solución de muestra por análisis. El kit de la columna se calibró usando calibración universal (según ISO 16014-2:2003) con al menos 15 patrones de poliestireno (PS) de MWD estrecho en el intervalo de 1 kg/mol a 12 000 kg/mol. Las constantes de Mark Houwink para PS, PE y PP usadas son según ASTM D 6474-99. Todas las muestras se prepararon disolviendo 0,5 - 4,0 mg de polímero en 4 ml (a 140 °C) de TCB estabilizado (mismo que la fase móvil) y manteniendo durante máx. 3 horas a máx. 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) como se define y se describe en la presente invención se determina del siguiente modo: se disolvieron 2,0 g del polímero en 250 ml de p-xileno a 135 °C bajo agitación. Después de 30 minutos, la solución se dejó enfriar durante 15 minutos a temperatura ambiente y luego se dejó sedimentar 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 en flujo de nitrógeno y el residuo se secó a vacío a 90 °C hasta que se alcanzó peso constante. La fracción soluble en xileno (porcentaje) puede entonces determinarse del siguiente modo:

$$\% \text{ de XS} = (100 \times m1 \times v0) / (m0 \times v1),$$

en la que m0 designa la cantidad de polímero inicial (gramos), m1 define el peso de residuo (gramos), v0 define el volumen inicial (mililitros) y v1 define el volumen de la muestra analizada (mililitros).

Contenido de etileno (FTIR C₂)

Se midió el contenido de etileno con espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) calibrada a los resultados obtenidos por espectroscopia de RMN ¹³C usando un método que explica la inserción de propeno regio-irregular. Cuando se mide el contenido de etileno en polipropileno, se preparó una película delgada de la muestra (espesor aproximadamente 0,220 a 0,250 mm) prensada en caliente a 230 °C (precalentar 5 min, prensar 1 min, enfriar (agua fría) 5 min) usando una prensa Graseby Specac. Los espectros de FTIR de la muestra se registraron inmediatamente con el espectrómetro Nicolet Protégé 460 de 4000 a 400 cm⁻¹, resolución 4 cm⁻¹, barridos 64. Se evaluaron el área del pico de absorción a 733 cm⁻¹ (nivel de referencia de 700 cm⁻¹ a 760 cm⁻¹) y la altura del pico de referencia a 809 cm⁻¹ (nivel de referencia de 780 cm⁻¹ a 880 cm⁻¹). El resultado se calculó usando la siguiente fórmula

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

en la que

A = área del pico absorción a 733 cm⁻¹

R = altura del pico de referencia a 809 cm⁻¹

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

a, b son constantes de calibración determinadas por la correlación de múltiples patrones de calibración de contenido de etileno conocido como se ha determinado por espectroscopia de RMN ¹³C a A/R.

El resultado se informó como un promedio de dos mediciones.

DMTA

Los datos del análisis dinámico-mecánico (DMTA) se obtienen según ISO 6721-1 (Principios generales) y 6721-7 (Vibración torsional – Método no de resonancia)

Configuración experimental:

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

Preparación de muestras

Se moldean por compresión pellas secas estabilizadas a 210 °C (tiempo de gelificación 5 min, tiempo de presión 25 bar/3 min, velocidad de enfriamiento 25 bar/ 15 K/min, temperatura de desmoldeo 40 °C) en un molde de 100*100* 1 mm. Solo se perforan de placas homogéneas libres de burbujas a tiras de 50x10x1mm y se acondicionan al menos 96 horas a temperatura ambiente.

Realización del experimento:

El dispositivo se enfría con la muestra sujeta con pinzas a la temperatura inicial (patrón -130 °C). Después de 5 min de tiempo de retraso el experimento se inicia con una frecuencia de prueba de 1Hz, una velocidad de calentamiento de 2K/min y una deformación ε del 0,1 %. Las mediciones se llevan a cabo bajo atmósfera inerte (nitrógeno) y una fuerza de tensión (verticalmente) de 50 g (+/-20 g).

Se usan la dependencia de la temperatura del módulo de almacenamiento G', módulo de pérdida G'' y tangente del ángulo de pérdida tan(δ) para las evaluaciones.

Las determinaciones de las secciones de transición (por ejemplo, temperatura de transición vítrea, T_g) se basan en la tangente de pérdida tan(δ) frente a la curva de temperatura (pico de la curva). Número de espécimen: 1. Precisión: +/- 5 %, valores de temperatura: +/-1,5K

Resistencia al impacto de Charpy con probeta entallada

Se determinó la resistencia al impacto de Charpy según ISO 179-1eA:2000 en muestras ranuradas en V de 80x10x4 mm³ a 23 °C (resistencia al impacto de Charpy (23 °C)) y -20 °C (resistencia al impacto de Charpy (-20 °C)). Se usó una velocidad de impacto estándar de 2,9 m/s.

- 5 Los especímenes de prueba que tienen una dimensión de 80x10x4 mm³ se cortaron de la parte central de especímenes de multibarra de ISO preparados mediante moldeo por inyección de acuerdo con ISO 1872-2.

Temperatura de transición de frágil a dúctil

- 10 La determinación de la temperatura de transición de frágil a dúctil (BDTT) se basa en los valores de a(cN) como se determinan a partir de la resistencia al impacto instrumentada de Charpy según ISO 179-2:2000 en espécimen ranurado en V con una geometría de 80x10x4 mm³ según se requiere en ISO 179-1eA.

- 15 Los valores de a(cN) se determinan en intervalos de 3 °C de -40 °C a +41 °C con una velocidad de impacto de 1,5 m/s y se representan con respecto a la temperatura, calculando la BDTT como el valor promedio del aumento de etapa. Para una descripción detallada de la determinación de 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.

- 20 Módulo a la tracción y deformación en el punto de rotura

Las propiedades de tracción se determinaron según ISO 527-2 (velocidad de deformación constante = 50 mm/min; 23 °C) usando especímenes moldeados por inyección como se describe en EN ISO 1873-2 (forma de hueso de perro, 4 mm de espesor).

25

Ejemplos

Productos químicos

- 30 Todos los productos químicos y reacciones químicas se manipularon bajo una atmósfera de gas inerte usando técnicas de Schlenk y cámara sellada con guantes, con material de vidrio secado al horno, jeringas, agujas o cánulas.

- 35 Se compró MAO de Albermarle y se usó como una solución al 30 % en peso en tolueno. Se compró mezcla de éster de acrilato de perfluoroalquiletilo (número CAS 65605-70-1) de Cytonix Corporation, se secó sobre tamices moleculares activados (2 veces) y se desgaseó por burbujeo de argón antes de uso. Se obtuvo hexadecafluoro-1,3-dimetilciclohexano (número CAS 335-27-3) de fuentes comerciales y se secó sobre tamices moleculares activados (2 veces) y se desgaseó por burbujeo de argón antes de uso. Se compró trietilaluminio de Crompton y se usó en forma pura. Se proporciona hidrógeno por AGA y se purificó antes de uso. Se proporciona propileno por Borealis y se purifica adecuadamente antes de uso.

- 45 Se sintetizó 1-*terc*-butil-2-metoxibenceno mediante alquilación de 2-*terc*-butilfenol (Acros) por sulfato de dimetilo (Merck) en presencia de NaOH acuoso (Reachim, Rusia) como se describe en [Stork, G.; White, W. N. J. Am. Chem. Soc. 1956, 78, 4604.]. Se obtuvo 2-metil-4-bromo-6-*terc*-butilindan-1-ona como se describe en la bibliografía [Resconi, L.; Nifant'ev, I. E.; Ivchenko, P. V.; Bagrov, V.; Focante, F.; Moscardi, G. Solicitud de patente internacional WO2007/107448 A1].

- 50 Se obtuvo 7-bromo-5-*terc*-butil-2-metil-1*H*-indeno a partir de 2-metil-4-bromo-6-*terc*-butilindan-1-ona como se describe en [Voskoboinikov, A. Z.; Asachenko, A. F.; Kononovich, D. S.; Nikulin M. V.; Tsarev, A. A.; Maaranen, J.; Vanne, T.; Kauhanen, J.; Mansner, E.; Kokko, E.; Saarinen, L. Solicitud de patente internacional WO2009/027075].

- 55 Se sintetizaron cloruro de *bis*(2,6-diisopropilfenil)imidazolio, es decir, IPr(HCl), y (IPr)NiCl₂(PPh₃) como se describe en [Hintermann, L. Beilstein J. Org. Chem. 2007, 3, 1.] y [Matsubara, K.; Ueno, K.; Shibata, Y. Organometallics 2006, 25, 3422.], respectivamente.

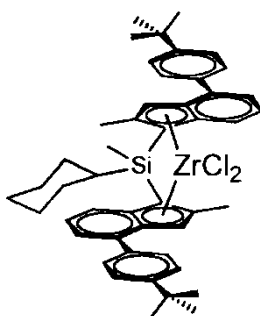
- Se obtuvo 4/7-bromo-2-metil-3/1*H*-indeno como se describe en [Izmer, V.V.; Lebedev, A.Y.; Nikulin, M.V.; Ryabov, A.N.; Asachenko, A.F.; Lygin, A.V.; Sorokin, D.F.; Voskoboinikov, A.Z. Organometallics 2006, 25, 1217.].

- 60 Se usaron anisol (Acros), 3-metilanol (Acros), *terc*-butiltolueno (Aldrich), 1-bromo-4-*terc*-butilbenceno (Acros), P₄O₁₀ (Reachim), Pd(P^tBu₃)₂ (Strem), ZnCl₂ 1,0 M en THF (Aldrich), bromuro de 3,5-di-*terc*-butilfenilmagnesio 1,0 M en THF (Aldrich), hexanos (Reachim, Rusia), N-bromosuccinimida (Acros), metilmalonato de dietilo (Aldrich), yoduro de metilo (Acros), acetona (Reachim, Rusia), yoduro de tetraetilamonio (Acros), trifenilfosfina (Acros), CuCN (Merck), ácido metanosulfónico (Aldrich), tetrafenilborato de sodio (Aldrich), acetato de paladio (Aldrich), cianuro de cobre (Merck), virutas de magnesio (Acros), hidruro de litio y aluminio (Aldrich), bromobenceno (Acros), ⁿBuLi 2,5 M en hexanos (Chemetal), ZrCl₄(THF)₂ (Aldrich), NaBH₄ (Aldrich), Ni(OAc)₂ (Aldrich), gel de sílice 60 (40-63 um, Merck), AlCl₃ (Merck), bromo (Merck), peróxido de benzoílo (Aldrich), yodo (Merck), NaHCO₃ (Merck), Na₂CO₃ (Merck),

K₂CO₃ (Merck), Na₂SO₄(Merck), Na₂SO₃ (Merck), metal de sodio (Merck), cloruro de tionilo (Merck), acetato sódico, trihidratado (Merck), yoduro de tetraetilamonio (Acros), trifenilfosfina (Acros), KOH (Merck), Na₂SO₄ (Akzo Nobel), TsOH (Aldrich), HCl 12 M (Reachim, Rusia), metanol (Merck), etanol anhidro (Merck), CDCl₃ y DMSO-d₆ (Deutero GmbH), además de hexanos (Merck), tetracloruro de carbono (Merck), éter (Merck), acetato de etilo (Merck), tolueno (Merck) y CH₂Cl₂ (Merck) para las extracciones como se recibieron.

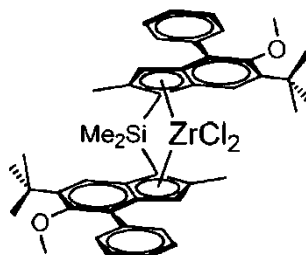
Se usaron tetrahidrofurano (Merck), éter (Merck) y dimetoxietano (Acros) recientemente destilados de cetilo benzofenona. Se secaron diclorometano (Merck) para la síntesis organometálica, además de CD₂Cl₂ (Deutero GmbH) para experimentos de RMN, y se mantuvieron sobre CaH₂. Se mantuvieron y se destilaron tolueno (Merck), n-octano (Merck) y hexanos (Merck) para la síntesis organometálica sobre aleación de Na/K. Se destilaron diclorodimetilsilano (Merck) y ácido metacrílico (Acros) antes de uso.

Se compró dicloruro de *rac*-metil(ciclohexil)silanodiilbis[2-metil-4-(4-*terc*-butilfenil)indenil]circonio (C1):



de una fuente comercial.

Se sintetizó dicloruro de *rac*-dimetilsilanodiilbis(2-metil-4-fenil-5-metoxi-6-*terc*-butilindenil)circonio (C2):

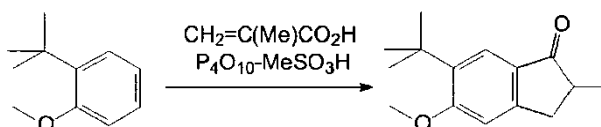


como se describe en el documento WO 2007/116034.

Preparación de complejos de metalloceno de la invención

Síntesis de dicloruro de anti-dimetilsilileno(2-metil-4-fenil-5-metoxi-6-*terc*-butil-indenil)(2-metil-4-fenil-6-*terc*-butil-indenil)circonio (Metalloceno E1)

6-*terc*-Butil-5-metoxi-2-metilindan-1-ona



A un reactivo de Eaton obtenido a partir de 110 g de P₄O₁₀ y 560 ml de ácido metanosulfónico se añadió una mezcla de 65,6 g (0,399 moles) de 1-*terc*-butil-2-metoxibenceno y 43,0 g (0,50 moles) de ácido metacrílico durante aprox. 1 h a 50-55 °C. La mezcla resultante se agitó durante 1 h a esta temperatura, luego se enfrió hasta temperatura ambiente y se vertió sobre una mezcla de 1 litro de agua fría y 1 kg de hielo. El producto en bruto se extrajo con 3 x 500 ml de diclorometano. El extracto orgánico combinado se lavó con K₂CO₃ acuoso y a continuación se evaporó a sequedad. La rectificación fraccionaria del residuo dio 64,9 g de aceite amarillento, que cristaliza a temperatura ambiente. Sobre las pruebas de espectroscopía de RMN, este producto incluye aprox. 90 % del material objetivo. Adicionalmente, este producto se disolvió en 180 ml de hexanos calientes. Los cristales precipitados en esta solución a temperatura ambiente se recogieron, se lavaron con 100 ml de hexanos fríos y se secaron a vacío. Este procedimiento dio 39,6 g (43 %) de la indanona sustituida analíticamente pura.

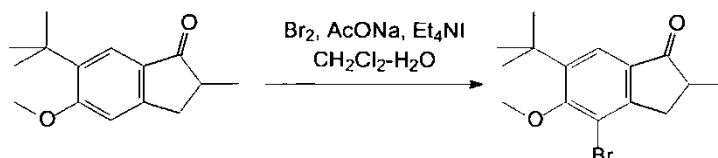
Anal. calc. para C₁₅H₂₀O₂: C, 77,55; H, 8,68. Hallado: C, 77,48; H, 8,79.

RMN ^1H (CDCl_3): δ 7,68 (s, 1H, 7-H en indanona), 6,87 (s, 1H, 4-H en indanona), 3,93 (s, 3H, OMe), 3,32 (m, 1H, 3-H en indanona), 2,69 (m, 1H, 2-H en indanona), 2,64 (m, 1H, 3'-H en indanona), 1,37 (s, 9H, ^tBu), 1,29 (d, $J = 7,3$ Hz, 3H, 2-Me en indanona). RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3): δ 208,1, 164,6, 154,4, 138,8, 128,7, 122,1, 107,8, 55,2, 42,1, 35,0, 34,7, 29,6, 16,6.

6-*tert*-Butil-5-metoxi-2-metilindan-1-ona (segundo experimento)

Al reactivo de Eaton obtenido a partir de 118 g de P_4O_{10} y 600 ml de ácido metanosulfónico se añadió una mezcla de 70,3 g (0,428 moles) de 1-*tert*-butil-2-metoxibenceno y 295,0 g (3,43 moles, 8 eq.) de ácido metacrílico durante aprox. 1 h a 50-55 °C. La mezcla resultante se agitó durante 0,5 h a esta temperatura, luego se enfrió hasta temperatura ambiente y se vertió sobre una mezcla de 1,5 litros de agua fría y 2 kg de hielo. Después de fundirse el hielo, la 6-*tert*-butil-5-metoxi-2-metilindan-1-ona en bruto precipitada se separó por filtración y a continuación se lavó con 2x100 ml de agua fría. El producto en bruto se disolvió en 500 ml de diclorometano, y esta solución se lavó con K_2CO_3 acuoso, se secó sobre K_2CO_3 anhidro, y a continuación se evaporó en Rotavap. El residuo se destiló a vacío dando 70,6 g de 6-*tert*-butil-5-metoxi-2-metilindan-1-ona en bruto, p.f. 155-165 °C/5 mm de Hg. Este producto se disolvió en 200 ml de hexanos calientes. Los cristales precipitados en esta solución a 5 °C se recogieron, se lavaron con 50 ml de hexanos fríos y se secaron a vacío. Este procedimiento dio 64,1 g (65 %) de la indanona sustituida analíticamente pura.

4-Bromo-6-*tert*-butil-5-metoxi-2-metilindan-1-ona

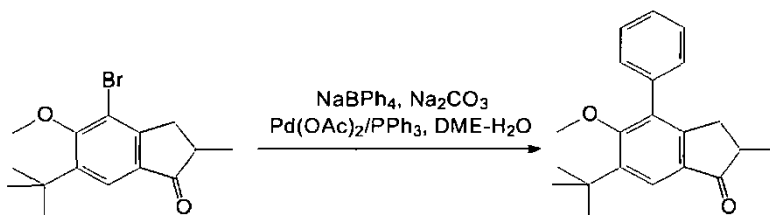


A una mezcla de 60,0 g (0,258 moles) de 6-*tert*-butil-5-metoxi-2-metilindan-1-ona, 130 g de $\text{NaOAc}(\text{H}_2\text{O})_3$, 1,5 g de Et_4NI , 220 ml de diclorometano y 450 ml de agua enfriada a 5 °C se añadieron 45,0 g (0,282 moles) de bromo durante aprox. 5 min mediante agitación vigorosa. Esta mezcla se agitó durante 1 h a 5 °C, y a continuación se añadió una solución de 60,0 g de $\text{NaOAc}(\text{H}_2\text{O})_3$ en 200 ml de agua. A la mezcla resultante se añadieron 23,5 (0,147 mmoles) de bromo a 5 °C. La solución resultante se agitó durante 30 min y a continuación Na_2SO_3 se añadió por porciones pequeñas para eliminar un exceso de bromo. La fase de CH_2Cl_2 se separó de la acuosa superior y la última se extrajo con 2 x 300 ml de diclorometano. El extracto orgánico combinado se secó sobre K_2CO_3 , se pasó a través de una capa de gel de sílice 60 corta (40-63 μm) y a continuación se evaporó a sequedad. El residuo se secó a vacío dando 79,9 g (99 %) del compuesto del título que se usó adicionalmente sin una purificación adicional.

Anal. calc. para $\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{BrO}_2$: C, 57,89; H, 6,15. Hallado: C, 57,70; H, 6,08.

RMN ^1H (CDCl_3): δ 7,70 (s, 1H, 7-H en indanona), 4,03 (s, 3H, OMe), 3,31 (dd, $J = 17,4$ Hz, $J = 7,8$ Hz, 1H, 3-H en indanona), 2,72 (m, 1H, 2-H en indanona), 2,62 (dd, $J = 17,4$ Hz, $J = 3,8$ Hz, 1H, 3'-H en indanona), 1,40 (s, 9H, ^tBu), 1,32 (d, $J = 7,6$ Hz, 3H, 2-Me en indanona). RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3): δ 208,0, 162,8, 154,0, 145,5, 132,7, 121,5, 116,7, 61,7, 42,2, 36,1, 35,7, 30,6, 16,4.

6-*tert*-Butil-5-metoxi-2-metil-4-fenilindan-1-ona



A una mezcla de 46,7 g (0,150 moles) de 4-bromo-6-*tert*-butil-5-metoxi-2-metilindan-1-ona, 44,0 g (0,415 moles) de Na_2CO_3 , 25,7 g (0,075 moles) de NaBPh_4 , 600 ml de DME y 240 ml de agua se añadieron 1,01 g (4,50 mmoles) de $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ y 2,36 g (9,00 mmoles) de PPh_3 . La mezcla resultante se sometió a reflujo durante 12 h, se enfrió a temperatura ambiente, y a continuación se evaporó a sequedad. Al residuo se añadió 1 litro de agua fría, y el producto en bruto se extrajo con 3 x 300 ml de diclorometano. El extracto orgánico combinado se secó sobre K_2CO_3 y a continuación se evaporó a sequedad. El producto se aisló por cromatografía ultrarrápida sobre gel de sílice 60 (40-63 μm ; eluyente: hexanos-diclorometano-éter = 20:10:1, vol.). Rendimiento 46,0 g (99 %) de sólido cristalino amarillento.

Anal. calc. para $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{O}_2$: C, 81,78; H, 7,84. Hallado: C, 81,90; H, 7,93.

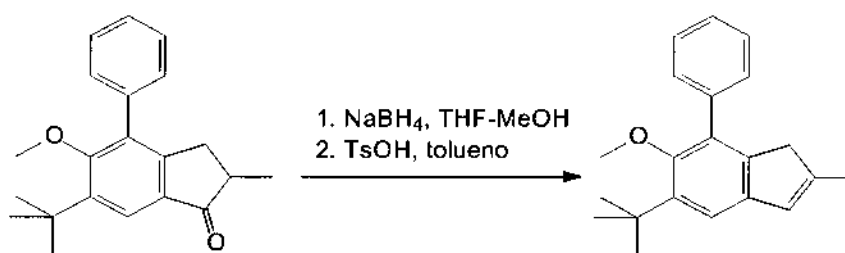
RMN ^1H (CDCl_3): δ 7,76 (s, 1H, 7-H en indanona), 7,47 (m, 2H, 3,5-H en Ph), 7,42 (m, 2H, 2,6-H en Ph), 7,39 (m, 1H, 4-H en Ph), 3,29 (s, 3H, OMe), 3,13 (dd, $J = 17,4$ Hz, $J = 7,8$ Hz, 1H, 3-H en indanona), 2,63 (m, 1H, 2-H en indanona), 2,47 (dd, $J = 17,4$ Hz, $J = 3,8$ Hz, 1H, 3'-H en indanona), 1,43 (s, 9H, ^tBu), 1,25 (d, $J = 7,3$ Hz, 3H, 2-Me en indanona).

en indanona), RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3): δ 208,7, 163,5, 152,7, 143,5, 136,4, 132,5, 131,0, 129,5, 128,7, 127,5, 121,6, 60,5, 42,2, 35,4, 34,3, 30,5, 16,4.

6-*terc*-Butil-5-metoxi-2-metil-4-fenilindan-1-ona (segundo experimento)

A una mezcla de 46,7 g (0,150 moles) de 4-bromo-6-*terc*-butil-5-metoxi-2-metilindan-1-ona, 44,5 g (0,420 moles) de Na_2CO_3 , 22,0 g (0,180 moles) de $\text{PhB}(\text{OH})_2$, 570 ml de DME y 195 ml de agua se añadieron 0,674 g (3,0 mmoles) de $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ y 1,58 g (6,00 mmoles) de PPh_3 . La mezcla resultante se sometió a reflujo durante 12 h, se enfrió a temperatura ambiente, y a continuación el DME se evaporó en Rotavap. Al residuo se añadió 1 litro de agua fría, y el producto en bruto se extrajo con 3 x 300 ml de diclorometano. El extracto orgánico combinado se secó sobre K_2CO_3 y a continuación se evaporó a sequedad. El residuo después de evaporación se extrajo con hexano caliente (500 ml, luego 3x250 ml) y estos extractos mientras que estaban calientes se pasaron a través de una almohadilla corta de gel de sílice, se evaporaron en Rotavap dando 45,1 g (98 %) de 6-*terc*-butil-5-metoxi-2-metil-4-fenilindan-1-ona como un sólido cristalino ligeramente amarillento que se usó adicionalmente sin una purificación adicional.

5-*terc*-Butil-6-metoxi-2-metil-7-fenil-1*H*-indeno



A una solución de 45,9 g (0,149 mmoles) de 6-*terc*-butil-5-metoxi-2-metil-4-fenilindan-1-ona en 300 ml de THF enfriada a 5 °C se añadieron 8,51 g (0,225 moles) de NaBH_4 . Adicionalmente, se añadieron gota a gota 150 ml de metanol a esta mezcla mediante agitación vigorosa durante aprox. 7 h a 5 °C. La mezcla resultante se agitó durante la noche a temperatura ambiente, y a continuación se añadieron 1 litro de agua fría y HCl 12 M a $\text{pH} \sim 1$. El producto en bruto se extrajo con 3 x 200 ml de diclorometano, el extracto orgánico combinado se secó sobre K_2CO_3 y a continuación se evaporó a sequedad. A una solución del residuo en 800 ml de tolueno se añadió 1,0 g de TsOH , esta mezcla se sometió a reflujo con cabeza de Dean-Stark durante 10 min y luego se enfrió a temperatura ambiente usando baño de agua. La solución resultante se lavó con 10 % de Na_2CO_3 acuoso, la fase orgánica se separó, la fase acuosa se extrajo con 2 x 50 ml de diclorometano. La solución orgánica combinada se secó sobre K_2CO_3 y a continuación se pasó a través de una capa de gel de sílice 60 corta (40-63 μm). La capa de gel de sílice se lavó adicionalmente con 100 ml de diclorometano. El eluato orgánico combinado se evaporó a sequedad. Este procedimiento dio 43,1 g (99 %) de aceite amarillento que se usó adicionalmente sin una purificación adicional.

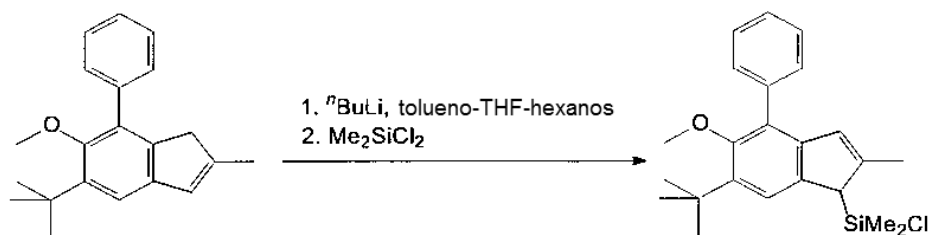
Anal. calc. para $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{O}$: C, 86,26; H, 8,27. Hallado: C, 86,39; H, 8,37.

RMN ^1H (CDCl_3): δ 7,47-7,49 (m, 2H, 2,6-H en Ph), 7,43 (m, 2H, 3,5-H en Ph), 7,34 (m, 1H, 4-H en Ph), 7,22 (s, 1H, 4-H en indeno), 6,44 (m, 1H, 3-H en indeno), 3,22 (s, 3H, OMe), 3,12 (s, 2H, 1,1'-H en indeno), 2,06 (s, 3H, 2-Me en indeno), 1,44 (s, 9H, ^tBu). RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3): δ 154,3, 145,3, 141,7, 141,0, 138,5, 131,6, 129,5, 128,3, 126,9, 126,8, 117,2, 60,7, 42,8, 35,2, 31,0, 16,6.

5-*terc*-Butil-6-metoxi-2-metil-7-fenil-1*H*-indeno (segundo experimento)

A una solución de 44,3 g (0,144 mmoles) de 6-*terc*-butil-5-metoxi-2-metil-4-fenilindan-1-ona en 150 ml de THF enfriada a 5 °C se añadieron 2,72 g (71,9 mmoles) de NaBH_4 . Adicionalmente, se añadieron gota a gota 75 ml de metanol a esta mezcla mediante agitación vigorosa durante 1 h a 5 °C. La mezcla resultante se agitó adicionalmente 1 h a 5 °C, a continuación 0,5 h a temperatura ambiente, y a continuación se añadió a 1 litro de agua fría y 30 ml de HCl 12 M en embudo de decantación. El producto en bruto se extrajo secuencialmente con 250, 100 y 50 ml de diclorometano, y el extracto orgánico combinado se evaporó a sequedad. A una solución del residuo en 500 ml de tolueno se añadió 1,0 g de TsOH , esta mezcla se sometió a reflujo con cabeza de Dean-Stark durante 10 min y luego se enfrió a temperatura ambiente usando baño de agua. La solución resultante se lavó con K_2CO_3 acuoso (20 g de K_2CO_3 en 200 ml de H_2O), la fase orgánica se separó, la fase acuosa se extrajo con 2 x 50 ml de diclorometano. La solución orgánica combinada se secó sobre K_2CO_3 y a continuación se pasó a través de una capa de gel de sílice 60 corta (40-63 μm , aprox. ,10 g). La capa de gel de sílice se lavó adicionalmente con 50 ml de diclorometano. El eluato orgánico combinado se evaporó a sequedad. Este procedimiento dio 42,0 g (~100 %) de aceite amarillento que se usó adicionalmente sin una purificación adicional.

(6-*terc*-Butil-5-metoxi-2-metil-4-fenil-1*H*-inden-1-il)(cloro)dimetilsilano

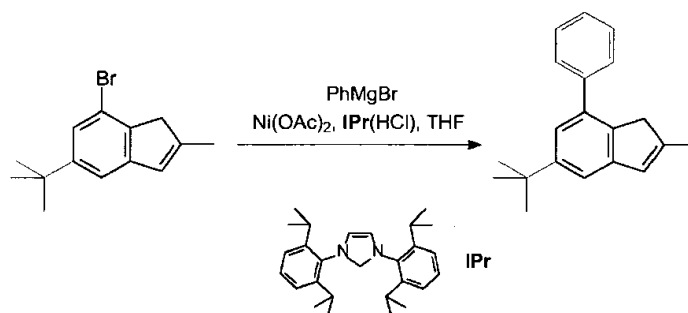


A una solución de 16,2 g (55,4 mmoles) de 5-*tert*-butil-6-metoxi-2-metil-7-fenil-1*H*-indeno en 300 ml de tolueno se añadieron 22,2 ml (55,5 mmoles) de $n\text{-BuLi}$ 2,5 M en hexanos a temperatura ambiente. La solución viscosa resultante se agitó durante 2 h, y a continuación se añadieron 15 ml de THF. La suspensión formada se agitó durante 12 h a temperatura ambiente, aprox. 2 h a 60 °C, luego se enfrió a -20 °C, y se añadieron 35,8 g (277 mmoles) de diclorodimetilsilano en una porción. La solución resultante se calentó hasta 60 °C y se agitó durante 1 h a esta temperatura. La mezcla resultante se evaporó a aprox. 1/2 de su volumen, a continuación se filtró a través de frita de vidrio (G3). El precipitado se lavó adicionalmente con 20 ml de tolueno. El filtrado combinado se evaporó a sequedad dando 21,2 g (99 %) de aceite amarillento viscoso.

Anal. calc. para $\text{C}_{23}\text{H}_{29}\text{ClOSi}$: C, 71,75; H, 7,59. Hallado: C, 71,92; H, 7,80.

RMN ^1H (CDCl_3): δ 7,52-7,54 (m, 2H, 2,6-H en Ph), 7,48 (m, 2H, 3,5-H en Ph), 7,45 (s, 1H, 7-H en indenilo), 7,38 (m, 1H, 4-H en Ph), 6,49 (m, 1H, 3-H en indenilo), 3,59 (m, 1H, 1-H en indenilo), 3,27 (s, 3H, OMe), 2,23 (m, 3H, 2-Me en indenilo), 1,48 (s, 9H, $t\text{-Bu}$), 0,47 (s, 3H, SiMeMe'), 0,22 (s, 3H, SiMeMe'). RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3): δ 155,8, 146,2, 143,7, 138,2, 137,6, 137,0, 130,2, 128,3, 127,4, 126,7, 126,5, 121,1, 60,5, 50,1, 35,2, 31,2, 17,6, 1,1, -0,6.

5-*tert*-Butil-2-metil-7-fenil-1*H*-indeno

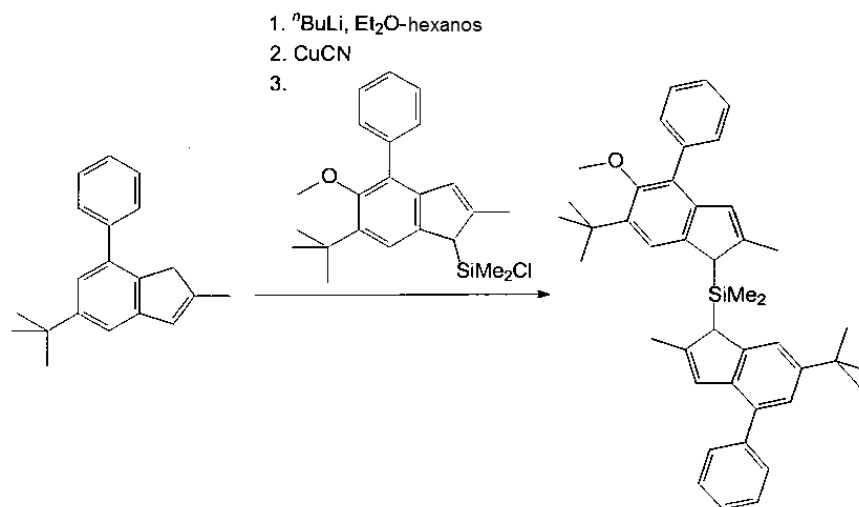


A una solución de PhMgBr obtenido a partir de 89,0 g (567 mmoles) de bromobenceno se añadieron 15,8 g (650 mmoles) de virutas de magnesio y 450 ml de THF, 1,60 g (3,76 mmoles) de cloruro de *bis*(2,6-diisopropilfenil)imidazolio, es decir, IPr(HCl) y 0,66 g (3,76 mmoles) de $\text{Ni}(\text{OAc})_2$. Adicionalmente, se añadió una solución de 50,0 g (189 mmoles) de 7-bromo-5-*tert*-butil-2-metil-1*H*-indeno en 50 ml de THF. La mezcla resultante se agitó durante 2 h a temperatura ambiente, se sometió a reflujo durante 1 h, se enfrió a temperatura ambiente y a continuación se añadieron gota a gota 200 ml de agua. Finalmente, se añadieron gota a gota 100 ml de HCl 12 M. El producto se extrajo con 300 ml de éter. La fase orgánica se separó, y la fase acuosa se extrajo adicionalmente con 2 x 150 ml de diclorometano. El extracto orgánico combinado se secó sobre K_2CO_3 , se pasó a través de una capa de gel de sílice 60 corta (40-63 μm), y a continuación se evaporó a sequedad. La rectificación fraccionaria del residuo dio 34,7 g (70 %) de aceite amarillo viscoso, p.f. 180-210 °C/5 mm de Hg. El producto es una mezcla aprox. 1 a 1 de 6-*tert*-butil-2-metil-4-fenil-1*H*-indeno y 5-*tert*-butil-2-metil-7-fenil-1*H*-indeno.

Anal. calc. para $\text{C}_{20}\text{H}_{22}$: C, 91,55; H, 8,45. Hallado: C, 91,61; H, 8,50.

RMN ^1H (CDCl_3): δ 7,52 (m, 4H), 7,40-7,43 (m, 6H), 7,29-7,33 (m, 3H), 7,17 (m, 1H), 6,62 (m, 1H), 6,50 (m, 1H), 3,32 (s, 4H), 2,10 (s, 6H), 1,37 (s, 9H), 1,36 (s, 9H).

(6-*tert*-Butil-5-metoxi-2-metil-4-fenil-1*H*-inden-1-il)-(6-*tert*-butil-2-metil-4-fenil-1*H*-inden-1-il)dimetilsilano

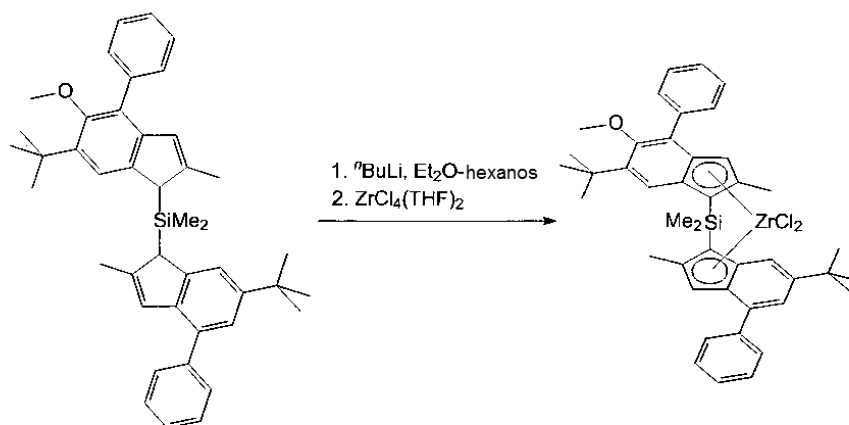


A una solución de 14,5 g (55,4 mmoles) de 5-*tert*-butil-2-metil-7-fenil-1*H*-indeno en 400 ml de éter enfriado a $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ se añadieron 22,2 ml (55,5 mmoles) de $n\text{BuLi}$ 2,5 M en hexanos. Esta mezcla se agitó durante la noche a temperatura ambiente, luego se enfrió a $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$, y se añadieron 200 mg (2,23 mmoles) de CuCN . La mezcla resultante se agitó durante 30 min a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$, luego se enfrió a $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$, y se añadió una solución de 21,2 g (55,4 mmoles) de (6-*tert*-butil-5-metoxi-2-metil-4-fenil-1*H*-inden-1-il)(cloro)dimetilsilano en 200 ml de éter. Esta mezcla se agitó durante la noche a temperatura ambiente, a continuación se añadió 1 ml de agua. La mezcla obtenida se pasó a través de una capa de gel de sílice 60 corta (40-63 μm), el eluato se evaporó a sequedad. El producto se aisló por cromatografía ultrarrápida sobre gel de sílice 60 (40-63 μm ; eluyente: hexanos-diclorometano = 10:1, vol., a continuación 3:1, vol.). Este procedimiento dio 24,5 g (72 %) de sólido vítreo amarillento.

Anal. calc. para $\text{C}_{43}\text{H}_{50}\text{OSi}$: C, 84,54; H, 8,25. Hallado: C, 84,69; H, 8,34.

$\text{RMN } ^1\text{H}$ (CDCl_3): δ 7,35-7,62 (m), 6,81 (s), 6,75 (s), 6,63 (s), 6,45 (s), 3,73 (s), 3,71 (s), 3,70 (s), 3,30 (s), 2,23 (s), 2,22 (s), 2,15 (s), 2,08 (s), 1,50 (s), 1,49 (s), 1,43 (s), 1,42 (s), 0,06 (s), -0,06 (s), -0,07 (s), -0,08 (s), -0,12 (s).

Dicloruro de anti-dimetilsilileno(2-metil-4-fenil-5-metoxi-6-*tert*-butil-indenil)(2-metil-4-fenil-6-*tert*-butil-indenil)circonio (metaloceno E1)

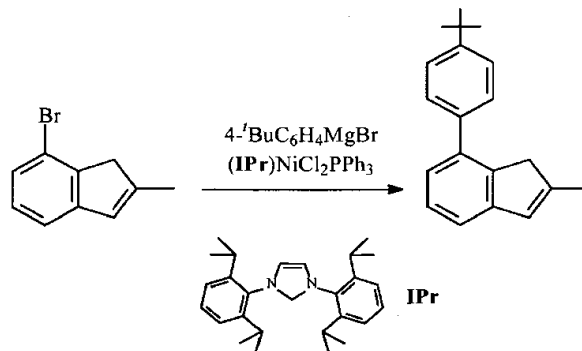


A una solución de 7,64 g (12,5 mmoles) de (6-*tert*-butil-5-metoxi-2-metil-4-fenil-1*H*-inden-1-il)(6-*tert*-butil-2-metil-4-fenil-1*H*-inden-1-il)dimetilsilano en 200 ml de éter enfriado a $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ se añadieron 10,0 ml (25,0 mmoles) de $n\text{BuLi}$ 2,5 M en hexanos. La mezcla resultante se agitó durante la noche a temperatura ambiente, luego se enfrió a $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ y se añadieron 4,72 g (12,5 mmoles) de $\text{ZrCl}_4(\text{THF})_2$. Esta mezcla se agitó durante 24 h a temperatura ambiente. Sobre las pruebas de espectroscopía de RMN, esta mezcla incluyó circonocenos anti y sin en relaciones iguales a aprox. 70:30. Esta mezcla se filtró a través de fritas de vidrio (G4), el filtrado se evaporó a sequedad. El residuo se disolvió en una mezcla de 60 ml de *n*-octano y 15 ml de tolueno a reflujo. Los cristales precipitados en esta solución a $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ se recogieron, se lavaron con 2 x 10 ml de hexanos fríos y se secaron a vacío. Este procedimiento dio 1,97 g (20 %) de circonoceno racémico-anti puro. Se obtuvo cantidad adicional de este producto de manera similar a partir de las aguas de cristalización. Así, el rendimiento combinado del producto fue 3,54 g (37 %) como sólido cristalino amarillento-naranja.

Anal. calc. para $C_{43}H_{48}Cl_2OSiZr$: C, 66,98; H, 6,27. Hallado: C, 67,09; H, 6,33.

RMN 1H ($CDCl_3$): δ 7,28-7,70 (m, 13H, 7-H y 5,7-H en indenilos y Ph), 6,94 (s, 1H, 3-H en indenilo), 6,60 (s, 1H, 3-H en indenilo), 3,41 (s, 3H, OMe), 2,26 (s, 3H, 2-Me en indenilo), 2,23 (s, 3H, 2-Me en indenilo), 1,42 (s, 9H, tBu), 1,36 (s, 3H, SiMeMe'), 1,35 (s, 9H, tBu), 1,34 (s, 3H, SiMeMe').

Síntesis de dicloruro de anti-dimetilsilileno(2-metil-4-fenil-5-metoxi-6-*terc*-butil-indenil)(2-metil-4-(4-*terc*-butil-fenil)indenil)circonio (Metaloceno E2) 4/7-(4-*terc*-Butilfenil)-2-metil-3/1*H*-indeno

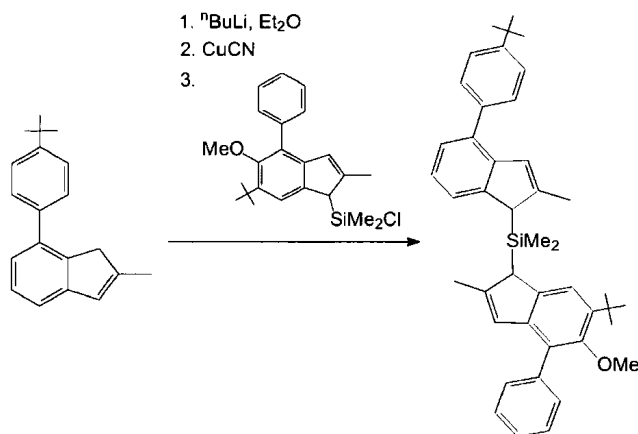


A una solución de bromuro de 4-*terc*-butilfenilmagnesio obtenido a partir de 110 g (0,518 moles) de 1-bromo-4-*terc*-butilbenceno y 12,6 g (0,518 moles) de virutas de magnesio en 500 ml de THF se añadieron 0,65 g (0,83 mmoles) de (IPr)NiCl₂PPh₃ y una solución de 77,6 g (0,371 moles) de 4/7-bromo-2-metil-3/1*H*-indeno en 50 ml de THF. Esta mezcla se agitó a reflujo durante 30 min, y a continuación durante 20 min a temperatura ambiente. Finalmente, se añadieron 150 ml de agua y a continuación 70 ml de HCl 4 M. El producto se extrajo con 200 ml de éter y a continuación 2 x 100 ml de diclorometano. El extracto orgánico combinado se secó sobre K₂CO₃, se pasó a través de una columna corta con gel de sílice 60, y se evaporó a sequedad. La rectificación del residuo, p.f. 163-171 °C/5 mm de Hg, dio 93,8 g (96 %) de una mezcla de los indenos isoméricos del título como aceite amarillento viscoso que cristaliza lentamente.

Anal. calc. para $C_{20}H_{22}$: C, 91,55; H, 8,45. Hallado: C, 91,62; H, 8,52.

RMN 1H ($CDCl_3$): δ 7,62 (m, C_6H_4 de ambos isómeros), 7,46 (m, 5- y 6-H en 4- y 7-arilindenos), 7,40 (m, 7- y 4-H en 4- y 7-arilindenos), 7,31 (m, 6- y 5-H en 4- y 7-arilindenos), 6,88 (m, 3-H en 4/7-arilindeno), 6,68 (m, 3-H en 7/4-arilindeno), 3,55 (m, 1-CH₂ en 7/4-arilindeno), 3,49 (m, 1-CH₂ en 4/7-arilindeno), 2,28 (2-Me en 4/7-arilindeno), 2,27 (2-Me en 7/4-arilindeno), 1,54 (s, tBu en 4- y 7-arilindenos).

(6-*terc*-Butil-5-metoxi-2-metil-4-fenil-1*H*-inden-1-il)[4-(4-*terc*-butilfenil)-2-metil-1*H*-inden-1-il]dimetilsilano

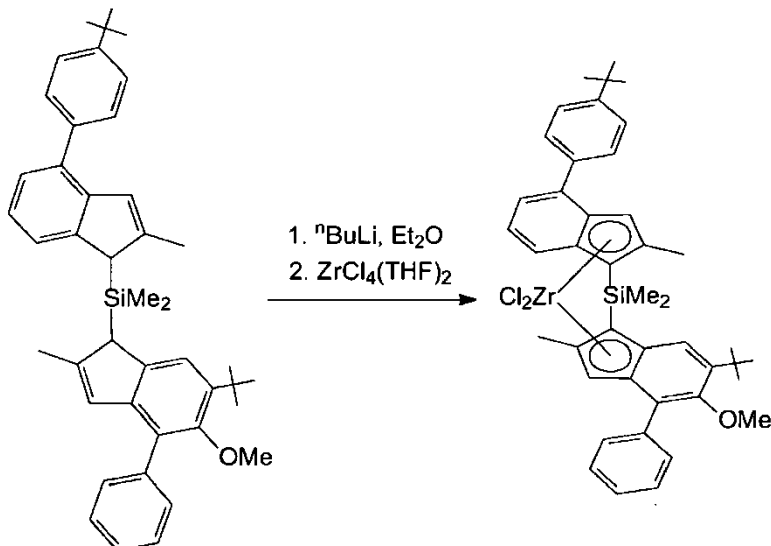


A una solución de 11,5 g (43,8 mmoles) de 7-(4-*terc*-butilfenil)-2-metil-1*H*-indeno en 300 ml de éter se añadieron 17,0 ml (42,5 mmoles) de $nBuLi$ 2,5 M en hexanos en una porción a -78 °C. Esta mezcla se agitó durante la noche a temperatura ambiente, luego se enfrió a -60 °C, y se añadieron 150 mg de CuCN. La mezcla resultante se agitó durante 1 h a -20 °C, luego se enfrió a -70 °C, y se añadieron 16,2 g de (6-*terc*-butil-5-metoxi-2-metil-4-fenil-1*H*-inden-1-il)(cloro)-dimetilsilano (42,08 mmoles) en 150 ml de éter. Adicionalmente, esta mezcla se agitó durante la noche a temperatura ambiente, a continuación se añadieron 0,5 ml de agua. Esta solución se filtró a través de una almohadilla de gel de sílice 60 (40-63 μm) que se lavó adicionalmente con diclorometano. El eluato orgánico combinado se evaporó a sequedad, y el aceite amarillento obtenido se purificó por cromatografía ultrarrápida sobre gel de sílice 60 (40-63 μm ; eluyente: hexano-diclorometano, de 10:1 a 3:1, vol.). Este procedimiento dio 23,4 g (91 %) del compuesto del título como vidrio amarillento.

Anal. calcd. para $C_{43}H_{50}OSi$: C, 84,54; H, 8,25 %. Hallado: C, 84,70; H, 8,33 %.

RMN 1H ($CDCl_3$): δ 7,59-7,18 (m), 6,89 (m), 6,83 (m), 6,51 (m), 6,48 (m), 3,77 (m), 3,73 (m), 3,68-3,70 (m), 3,31 (s), 3,29 (s), 2,25 (s), 2,23 (s), 2,16 (s), 2,10 (s), 1,50 (s), 1,48 (s), 1,45 (s), 1,44 (s), 0,00 (s), -0,09 (s), -0,11 (s), -0,12 (s).

Dicloruro *anti* y *sin*-dimetilsileno(2-metil-4-fenil-5-metoxi-6-*terc*-butil-indenil)(2-metil-4-(4-*terc*-butil-fenil)indenil)circonio



A una solución de 15,3 g (25,0 mmoles) de (6-*terc*-butil-5-metoxi-2-metil-4-fenil-1*H*-inden-1-il)[4-(4-*terc*-butilfenil)-2-metil-1*H*-inden-1-il]dimetilsilano en 300 ml de éter enfriado a $-78^\circ C$ se añadieron 20,0 ml (50,0 mmoles) de $n-BuLi$ 2,5 M en hexanos en una porción. Esta mezcla se agitó durante la noche a temperatura ambiente, luego se enfrió a $-60^\circ C$ y se añadieron 9,43 g (25,0 mmoles) de $ZrCl_4(THF)_2$. La mezcla resultante se agitó durante 24 h (se formó una solución naranja clara con una cantidad significativa de precipitado), a continuación se evaporó a sequedad, y se añadieron 350 ml de tolueno. La solución resultante se calentó a $80^\circ C$, se filtró a través de fritas de vidrio (G4) para formar sobre las pruebas de espectroscopía de RMN una mezcla aprox. 1 a 1 de *anti* y *sin*-circonocenos. Los cristales precipitados durante la noche en esta solución a temperatura ambiente se recogieron, se lavaron con 2 x 10 ml de tolueno frío y se secaron a vacío. Este procedimiento dio 3,50 g de *sin*-circonoceno puro como un polvo microcristalino naranja claro. Las aguas de cristalización se evaporaron a aprox. 100 ml. Los cristales precipitados durante la noche en esta solución a temperatura ambiente se recogieron, se lavaron con 10 ml de tolueno frío y se secaron a vacío. Este procedimiento dio cantidad adicional (4,10 g) de *sin*-circonoceno puro. Así, el rendimiento combinado de *sin*-circonoceno puro fue 7,60 g (39 %) como un polvo microcristalino naranja claro. Los cristales precipitados después de 3 días a temperatura ambiente se recogieron, se lavaron con 10 ml de tolueno frío y se secaron a vacío. Este procedimiento dio 2,95 g de *anti*-circonoceno puro como un polvo microcristalino ligeramente naranja. Se obtuvo cantidad adicional de este producto de una manera similar a partir de las aguas de cristalización evaporadas a aprox. 35 ml. Así, el rendimiento combinado de *anti*-circonoceno fue 5,65 g (29 %).

anti-E2

Anal. calcd. para $C_{43}H_{48}Cl_2OSiZr$: C, 66,98; H, 6,27 %. Hallado: C, 67,00; H, 6,31 %.

RMN 1H ($CDCl_3$): δ 7,61-7,63 (m, 3H, 2,6-H en C_6H_4 y 5-H en indenilo de I), 7,54 (s, 1H, 7-H en indenilo de II), 7,46-7,48 (m, 2H, 3,5-H en C_6H_4 de I), 7,42 (m, 2H, 3,5-H en Ph de II), 7,37 (d, $J = 7,1$ Hz, 1H, 7-H en indenilo de I), 7,32 (m, 1H, 4-H en Ph de II), 7,09 (dd, $J = 8,6$ Hz, $J = 7,1$ Hz, 1H, 6-H en indenilo de I), 7,02 (s, 1H, 3-H en indenilo de II), 6,57 (s, 1H, 3-H en indenilo de I), 3,39 (s, 3H, OMe), 2,25 (s, 3H, 2-Me en I), 2,17 (s, 3H, 2-Me en II), 1,39 (s, 9H, 6-*Bu* en II), 1,33 (s, 9H, 4-*Bu* en I), 1,31 (s, 6H, $SiMe_2$); en las que I es 4-(4-*terc*-butilfenil)-2-metil-1*H*-inden-1-ilo, II - 6-*terc*-butil-5-metoxi-2-metil-4-fenil-1*H*-inden-1-ilo.

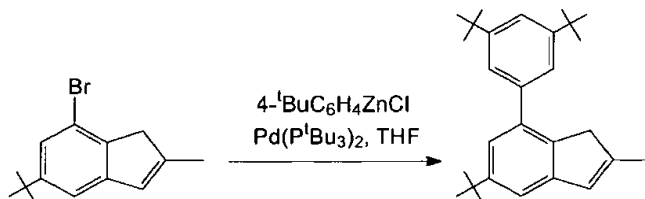
sin-E2

Anal. Hallado: C, 66,12; H, 6,35 %.

RMN 1H ($CDCl_3$): δ 7,64 (m, 1H, 5-H en indenilo de I), 7,56-7,58 (m, 2H, 2,6-H en C_6H_4 de I), 7,54 (s, 1H, 7-H en indenilo de II), 7,44-7,46 (m, 2H, 3,5-H en C_6H_4 de I), 7,41 (m, 2H, 3,5-H en Ph de II), 7,30 (m, 1H, 4-H en Ph de II), 7,15 (d, $J = 7,1$ Hz, 1H, 7-H en indenilo de I), 6,91 (s, 1H, 3-H en indenilo de II), 6,87 (dd, $J = 8,6$ Hz, $J = 7,1$ Hz, 1H, 6-H en indenilo de I), 6,47 (s, 1H, 3-H en indenilo de I), 3,20 (s, 3H, OMe), 2,44 (s, 3H, 2-Me en I), 2,37 (s, 3H, 2-Me en II), 1,44 (s, 3H, $SiMeMe'$), 1,34 (s, 9H, 6-*Bu* en II), 1,33 (s, 9H, 4-*Bu* en I), 1,22 (s, 3H, $SiMeMe'$); en las que I es 4-(4-*terc*-butilfenil)-2-metil-1*H*-inden-1-ilo, II - 6-*terc*-butil-5-metoxi-2-metil-4-fenil-1*H*-inden-1-ilo.

Síntesis de dicloruro de anti-dimetilsileno(2-metil-4-fenil-5-metoxi-6-*terc*-butil-indenil)(2-metil-4-(3,5-di-*terc*-butil-fenil)-6-*terc*-butil-indenil)circonio

(Metaloceno E3)

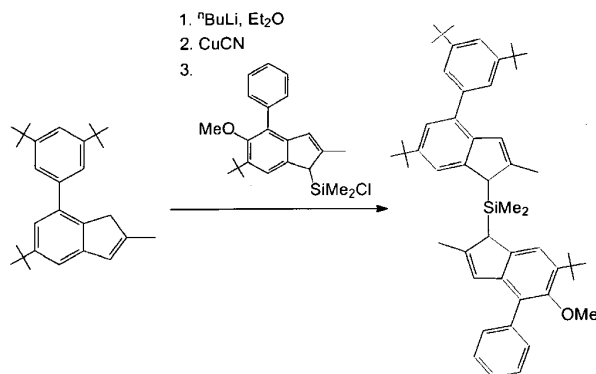
4/7-Bromo-2-metil-6/5-*terc*-butil-1*H*-indeno

A 81,0 ml (47,0 mmoles) de bromuro de 3,5-di-*terc*-butilfenilmagnesio 0,58 M en THF se añadieron 51,0 ml (51,0 mmoles) de ZnCl_2 1,0 M en THF. Adicionalmente, se añadió una solución de 11,4 g (43,0 mmoles) de 7-bromo-2-metil-5-*terc*-butil-1*H*-indeno y 438 mg de $\text{Pd}(\text{P}^t\text{Bu}_3)_2$ en 100 ml de THF. La mezcla resultante se agitó durante la noche a 65 °C, luego se enfrió hasta temperatura ambiente y, finalmente, se vertió en 200 ml de agua. La fase orgánica se separó, y la fase acuosa se extrajo con 3 x 100 ml de acetato de etilo. El extracto orgánico combinado se lavó con 2 x 100 ml de agua fría, se secó sobre Na_2SO_4 y se evaporó a sequedad. El residuo se destiló a vacío usando aparato de tubo de bolas. Este procedimiento dio 12,0 g (74 %) de sólido cristalino blanco.

Anal. calcd. para $\text{C}_{28}\text{H}_{38}$: C, 89,78; H, 10,22 %. Hallado: C, 89,69; H, 10,29 %.

RMN ^1H (CDCl_3): δ 7,42 (m), 7,38 (m), 7,35 (m), 7,30-7,32 (m), 7,19 (m), 6,59 (m, 3-H en indenilo), 6,62 (m, 3-H en indenilo), 3,36 (m, 1,1-H en indenilo), 3,33 (m, 1,1-H en indenilo), 2,13 (s, 2-Me en indenilo), 1,38-1,39 (s, 27H, ^tBu).

[6-*terc*-Butil-4-(3,5-di-*terc*-butilfenil)-2-metil-1*H*-inden-1-il]-(6-*terc*-butil-5-metoxi-2-metil-4-fenil-1*H*-inden-1-il)dimetilsilano

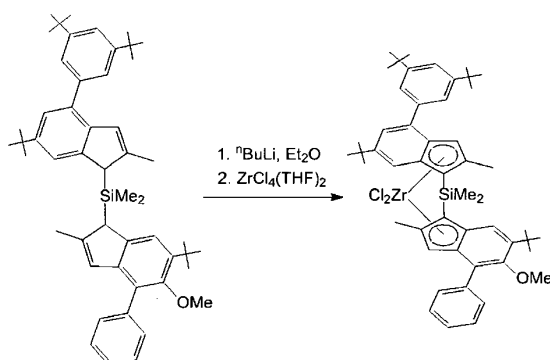


A una solución de 11,1 g (29,6 mmoles) de 4/7-bromo-2-metil-6/5-*terc*-butil-1*H*-indeno en 250 ml de éter se añadieron 11,9 ml (29,8 mmoles) de $n\text{BuLi}$ 2,5 M en hexanos en una porción a -78 °C. Esta mezcla se agitó durante la noche a temperatura ambiente, luego se enfrió a -60 °C y se añadieron 150 mg de CuCN . La mezcla resultante se agitó durante 1 h a -20 °C, y a continuación se añadió rápidamente una solución de 11,4 g (29,6 mmoles) de (6-*terc*-butil-5-metoxi-2-metil-4-fenil-1*H*-inden-1-il)(cloro)-dimetilsilano en 200 ml de éter a -70 °C. La mezcla de reacción se dejó calentar hasta temperatura ambiente y se agitó durante la noche, a continuación se trató con 0,5 ml de agua, se filtró a través de una almohadilla corta de gel de sílice 60 (40-63 μm). La capa de gel de sílice se lavó adicionalmente con 100 ml de diclorometano. El eluato combinado se evaporó a sequedad dando un aceite amarillento que se purificó por cromatografía ultrarrápida sobre gel de sílice 60 (4-63 μm ; eluyente: hexanos-diclorometano de 10:1 a 3:1, vol.). Este procedimiento dio 15,2 g (71 %) del producto del título como sólido vítreo amarillento.

Anal. calcd. para $\text{C}_{51}\text{H}_{66}\text{OSi}$: C, 84,70; H, 9,20 %. Hallado: C, 84,92; H, 9,34 %.

RMN ^1H (CDCl_3): δ 7,42-7,70 (m), 6,85 (s), 6,57 (s), 6,53 (s), 3,84 (m), 3,80 (m), 3,77 (m), 3,34 (s), 1,54 (s), 1,53 (s), 1,51 (s), 1,50 (s), 1,49 (s), 1,48 (s), -0,04 (s), -0,06 (s), -0,10 (s), -0,11 (s).

Complejos dicloruro de *anti* y *sin*-dimetilsilanodiil[2-metil-4-(3,5-di-*terc*-butilfenil)-6-*terc*-butil-inden-1-il](2-metil-4-fenil-5-metoxi-6-*terc*-butil-1*H*-inden-1-il)circonio



A una solución de 15,0 g (20,7 mmoles) de [6-*tert*-butil-4-(3,5-di-*tert*-butilfenil)-2-metil-1*H*-inden-1-il](6-*tert*-butil-5-metoxi-2-metil-4-fenil-1*H*-inden-1-il)dimetilsilano en 200 ml de éter enfriado a -78 °C se añadieron 16,5 ml (41,3 mmoles) de ⁿBuLi 2,5 M en hexanos en una porción. Esta mezcla se agitó durante la noche a temperatura ambiente, luego se enfrió a -78 °C y se añadieron 7,80 g (20,7 mmoles) de ZrCl₄(THF)₂. La mezcla resultante se agitó durante 24 h (se formó una solución naranja clara con una cantidad significativa de precipitado), a continuación se evaporó a sequedad y se añadieron 350 ml de tolueno. La mezcla resultante se calentó a 80 °C, se filtró a través de frita de vidrio (G4). Sobre las pruebas de espectroscopía de RMN, esta mezcla contuvo *anti* y *sin*-circonocenos en una relación de aprox. 70:30. El filtrado se evaporó a 100 ml, se calentó a 80 °C y se añadieron 25 ml de n-octano. Los cristales precipitados después de 24 h a -30 °C se recogieron, se lavaron con 2 x 10 ml de una mezcla aprox. 1 a 1 (vol.) de tolueno y n-hexano, y se secaron a vacío. Este procedimiento dio 6,62 g (36 %) de *anti*-circonoceno puro como un polvo cristalino naranja claro. Las aguas de cristalización se evaporaron a 50 ml, se diluyeron con 100 ml de n-hexano y cristalizaron durante la noche a -30 °C. El precipitado formado se filtró a través de frita de vidrio (G3) y a continuación se secó a vacío. Este procedimiento dio 6,40 g de una mezcla de *anti* y *sin*-circonoceno en la relación de 3:2. Las aguas de cristalización se evaporaron a sequedad, y el residuo se disolvió en 20 ml de n-octano caliente. Los cristales precipitados a -30 °C se recogieron, se lavaron con 2 x 5 ml de n-hexano frío y se secaron a vacío. Este procedimiento dio cantidad adicional (450 mg) de *anti*-circonoceno puro. Se separó un precipitado formado después de mantener un agua de precipitación a temperatura ambiente durante 3 días por filtración (G3), y a continuación se secó a vacío. Este procedimiento dio 210 mg de *sin*-circonoceno puro.

Anti-E3

Anal. calcd. para C₅₁H₆₄Cl₂OSiZr: C, 69,35; H, 7,30 %. Hallado: C, 69,43; H, 7,41 %.

RMN ¹H (CDCl₃): δ 7,15-7,60 (m, 11H, 5,7-H en indenilo y 2,4,6-H en arilo de I además de 7-H en indenilo y Ph en II), 6,87 (s, 1H, 3-H en indenilo de I), 6,53 (s, 1H, 3-H en indenilo de II), 3,40 (s, 3H, OMe), 2,22 (s, 3H, 2-Me en indenilo), 2,20 (s, 3H, 2-Me en indenilo), 1,40 (s, 9H, 6-^tBu en indenilo de I), 1,36 (s, 18H, 3,5-^tBu en aril), 1,33 (s, 9H, 6-^tBu en indenilo de II), 1,32 (s, 3H, SiMeMe'), 1,30 (s, 3H, SiMeMe'), en la que I es 6-*tert*-butil-4-(3,5-di-*tert*-butilfenil)-2-metil-1*H*-inden-1-ilo, II - 6-*tert*-butil-5-metoxi-2-metil-4-fenil-1*H*-inden-1-ilo.

sin-E3

Anal. Hallado: C, 69,47; H, 7,40 %.

RMN ¹H (CDCl₃): δ 7,16-7,54 (m, 11H, 5,7-H en indenilo y 2,4,6-H en arilo de I además de 7-H en indenilo y Ph en II), 6,88 (s, 1H, 3-H en indenilo de I), 6,53 (s, 1H, 3-H en indenilo de II), 3,17 (s, 3H, OMe), 2,45 (s, 3H, 2-Me en indenilo), 2,40 (s, 3H, 2-Me en indenilo), 1,45 (s, 3H, SiMeMe'), 1,38 (s, 18H, 3,5-^tBu en aril), 1,35 (s, 9H, 6-^tBu en indenilo de I), 1,31 (s, 9H, 6-^tBu en indenilo de II), 1,21 (s, 3H, SiMeMe'), en la que I es 6-*tert*-butil-4-(3,5-di-*tert*-butilfenil)-2-metil-1*H*-inden-1-ilo, II - 6-*tert*-butil-5-metoxi-2-metil-4-fenil-1*H*-inden-1-ilo.

Preparación de catalizadores sólidos

Catalizador E1:

Dentro de la cámara sellada con guantes, se mezclaron 80 µl de una mezcla seca y desgasificada de éster de acrilato de perfluoroalquiletilo en un vial con diafragma con 2 ml de una solución al 30 % en peso de MAO en tolueno y se dejó reaccionar durante la noche. Al día siguiente, se disolvieron 58,9 mg del metaloceno E1 de la invención (rac-*anti*-Me₂Si(2-Me-4-Ph-6-^tBu-Ind)(2-Me-4-Ph-5-OMe-6-^tBu-Ind)ZrCl₂) (0,076 mmoles, 1 equivalente) con 4 ml de la solución de MAO en otro frasco con diafragma y se dejó con agitación dentro de la cámara sellada con guantes. Después de 60 minutos, se añadieron sucesivamente 4 ml de la solución de MAO-metaloceno y 1 ml de la mezcla de éster de acrilato de perfluoroalquiletilo en solución de MAO en un reactor de vidrio de emulsificación de 50 ml que contenía 40 ml de hexadecafluoro-1,3-dimetilciclohexano mantenido a -10 °C y equipado con un agitador superior (velocidad de agitación = 600 rpm). La cantidad total de MAO es 5 ml (300 equivalentes). Se formó inmediatamente una emulsión roja y se agitó durante 15 minutos a 0 °C /600 rpm. A continuación, la emulsión se transfirió mediante un tubo de 2/4 de teflón a 100 ml de hexadecafluoro-1,3-dimetilciclohexano caliente calentado a 90 °C, y se agitó a 600 rpm hasta que se completó la transferencia. La velocidad se redujo a 300 rpm. Después de 15 minutos de agitación, se retiró el baño de aceite y se apagó el agitador. El catalizador se dejó sedimentar encima del hexadecafluoro-1,3-dimetilciclohexano y después de 35 minutos el disolvente se extrajo. El catalizador rojo restante

se secó durante 2 horas a 50 °C mediante un flujo de argón. Se obtuvieron 0,62 g (catalizador E1) de un polvo fluido rojo.

Catalizador E2:

Dentro de la cámara sellada con guantes, se mezclaron 80 µl de una mezcla seca y desgasificada de éster de acrilato de perfluoroalquiletilo en un vial con diafragma con 2 ml de una solución al 30 % en peso de MAO en tolueno y se dejó reaccionar durante la noche. Al día siguiente, se disolvieron 58,7 mg del metaloceno E2 de la invención (rac-anti-Me₂Si(2-Me-4-(p-tBuPh)-Ind)(2-Me-4-Ph-5-OMe-6-tBu-Ind)ZrCl₂) (0,076 mmoles, 1 equivalente) con 4 ml de la solución de MAO en otra botella con diafragma y se dejó con agitación dentro de la cámara sellada con guantes. Después de 60 minutos, se añadieron sucesivamente 4 ml de la solución de MAO-metaloceno y 1 ml de la mezcla de éster de acrilato de perfluoroalquiletilo en solución de MAO en un reactor de vidrio de emulsificación de 50 ml que contenía 40 ml de hexadecafluoro-1,3-dimetilciclohexano mantenido a -10 °C y equipado con un agitador superior (velocidad de agitación = 600 rpm). La cantidad total de MAO es 5 ml (300 equivalentes). Se formó inmediatamente una emulsión roja y se agitó durante 15 minutos a 0 °C / 600 rpm. A continuación, la emulsión se transfirió mediante un tubo de 2/4 de teflón a 100 ml de hexadecafluoro-1,3-dimetilciclohexano caliente calentado a 90 °C, y se agitó a 600 rpm hasta que se completó la transferencia. La velocidad se redujo a 300 rpm. Después de 15 minutos agitación, se retiró el baño de aceite y se apagó el agitador. El catalizador se dejó sedimentar encima del hexadecafluoro-1,3-dimetilciclohexano y después de 35 minutos el disolvente se extrajo. El catalizador rojo restante se secó durante 2 horas a 50 °C mediante un flujo de argón. Se obtuvieron 0,52 g (catalizador E2) de un polvo fluido rojo.

Catalizador E3:

Dentro de la cámara sellada con guantes, 80 µl de una mezcla seca y desgasificada de éster de acrilato de perfluoroalquiletilo se mezclaron en un vial con diafragma con 2 ml de una solución al 30 % en peso de MAO en tolueno y se dejó reaccionar durante la noche. Al día siguiente, se disolvieron 67,1 mg del metaloceno E3 de la invención (rac-anti-Me₂Si(2-Me-4-(3,5-di-tBuPh)-6-tBu-Ind)(2-Me-4-Ph-5-OMe-6-tBu-Ind)ZrCl₂) (0,076 mmoles, 1 equivalente) con 4 ml de la solución de MAO en otra botella con diafragma y se dejó con agitación dentro de la cámara sellada con guantes. Después de 60 minutos, se añadieron sucesivamente 4 ml de la solución de MAO-metaloceno y 1 ml de la mezcla de éster de acrilato de perfluoroalquiletilo en solución de MAO en un reactor de vidrio de emulsificación de 50 ml que contenía 40 ml de hexadecafluoro-1,3-dimetilciclohexano mantenido a -10 °C y equipado con un agitador superior (velocidad de agitación = 600 rpm). La cantidad total de MAO es 5 ml (300 equivalentes). Se formó inmediatamente una emulsión roja y se agitó durante 15 minutos a 0 °C / 600 rpm. A continuación, la emulsión se transfirió mediante un tubo de 2/4 de teflón a 100 ml de hexadecafluoro-1,3-dimetilciclohexano caliente calentado a 90 °C, y se agitó a 600 rpm hasta que se completó la transferencia. La velocidad se redujo a 300 rpm. Después de 15 minutos agitación, se retiró el baño de aceite y se apagó el agitador. El catalizador se dejó sedimentar encima del hexadecafluoro-1,3-dimetilciclohexano y después de 35 minutos el disolvente se extrajo. El catalizador rojo restante se secó durante 2 horas a 50 °C mediante un flujo de argón. Se obtuvieron 0,67 g (catalizador E3) de un polvo fluido rojo.

Catalizador comparativo C1:

El catalizador comparativo C1 de ejemplo se sintetizó según la formulación anteriormente descrita con 78,2 mg de dicloruro de rac-metil(ciclohexil)silanodiilbis[2-metil-4-(4-terc-butilfenil)indenil]circonio como metaloceno.

Ejemplo comparativo C2

El catalizador comparativo C2 de ejemplo se preparó según el Ejemplo E1 del documento WO2012/001052 usando dicloruro de rac-1,1'-dimetilsilileno-bis[2-isobutil-4-(4-terc-butilfenil)-5,6,7-trihidro-s-indacen-1-il]circonio como metaloceno.

Ejemplo comparativo C3

C-3a es el producto comercial Borsoft SA233CF comercialmente disponible de Borealis AG, un copolímero heterofásico al azar que tiene una MFR (230 °C/2,16kg) de 0,8 g/10 min. C-3b es el producto comercial BEC5012 comercialmente disponible de Borealis AG, un copolímero heterofásico para tuberías sin presión que tiene una MFR (230 °C/2,16kg) de 0,3 g/10 min.

Tabla 1. Composición de catalizador como se ha determinado por ICP

Cat.	Al (%)	Zr (%)	Al/Zr (molar)
E1	26,20	0,31	285
E2	18,90	0,24	266
E3	26,10	0,32	276
C1	31,00	0,37	283

E1P, E2P, E3P y C1P: prepolimerización fuera de línea de los catalizadores E1, E2, E3 y C1

Los catalizadores de la invención E1, E2 y E3, además del catalizador comparativo C1, se pre-polimerizaron según el siguiente procedimiento: se hicieron experimentos de pre-polimerización fuera de línea en un reactor a presión de 125 ml equipado con líneas de alimentación de gas y un agitador superior. Se cargaron el hexadecafluoro-1,3-dimetilciclohexano (15 ml) secado y desgasificado y la cantidad deseada del catalizador rojo que van a pre-polimerizarse en el reactor dentro de una cámara sellada con guantes y el reactor se cerró. El reactor se sacó entonces de la cámara sellada con guantes y se dispuso dentro de un baño enfriado con agua. Entonces se conectaron el agitador superior y las líneas de alimentación. La línea de alimentación se presurizó con hidrógeno, y el experimento se empezó abriendo la válvula entre la línea de alimentación de H₂ y el reactor. Al mismo tiempo se empezó la alimentación de propileno a través de la misma línea de alimentación de H₂ con el fin de garantizar que todo el hidrógeno se alimentara en el reactor. Se dejó abierta la alimentación de propileno, y el consumo de monómero se compensó manteniendo la presión total en el reactor constante (aproximadamente 5 barg). El experimento continuó hasta un tiempo de polimerización suficiente para proporcionar el grado deseado de polimerización. El reactor se puso entonces de nuevo dentro de la cámara sellada con guantes antes de abrirlo y el contenido se vertió en un recipiente de vidrio. El hexadecafluoro-1,3-dimetilciclohexano se evaporó hasta que se obtuvo un peso constante, dando un catalizador rosa pre-polimerizado. El grado de polimerización se determinó gravimétricamente y/o por análisis del contenido de cenizas y/o de aluminio del catalizador que era 3,5 para E1P, 4,6 para E2P, 2,9 para E3P y 3,1 para C1P.

C2P: prepolimerización fuera de línea del catalizador C2

El catalizador sólido C2 se prepolimerizó adicionalmente según el siguiente procedimiento. El catalizador se pre-polimerizó fuera de línea según el siguiente procedimiento: se hicieron experimentos de pre-polimerización fuera de línea en un reactor a presión de 125 ml equipado con líneas de alimentación de gas y un agitador superior. Se cargaron el perfluoro-1,3-dimetilciclohexano (15 cm³) secado y desgasificado y la cantidad deseada de catalizador rojo que van a pre-polimerizarse en el reactor dentro de una cámara sellada con guantes y el reactor se cerró. El reactor se sacó entonces de la cámara sellada con guantes y se dispuso dentro de un baño enfriado con agua. Entonces se conectaron el agitador superior y las líneas de alimentación. La línea de alimentación se presurizó con hidrógeno, y el experimento se empezó abriendo la válvula entre la línea de alimentación de hidrógeno y el reactor. Al mismo tiempo se empezó la alimentación de propileno a través de la misma línea de alimentación de hidrógeno con el fin de garantizar que todo el hidrógeno se alimentara en el reactor. Se dejó abierta la alimentación de propileno, y el consumo de monómero se compensó manteniendo la presión total en el reactor constante (aproximadamente 5 barg). El experimento continuó hasta un tiempo de polimerización suficiente para proporcionar el grado deseado de polimerización. El reactor se puso entonces de nuevo dentro de la cámara sellada con guantes antes de abrirlo y el contenido se vertió en un recipiente de vidrio. El perfluoro-1,3-dimetilciclohexano se evaporó hasta que se obtuvo un peso constante, dando un catalizador rosa pre-polimerizado. El grado de prepolimerización (peso de polímero matriz/peso de catalizador sólido antes de la etapa de prepolimerización) se determinó gravimétricamente y/o por análisis del contenido de cenizas y/o de aluminio del catalizador.

Polimerizaciones:

Copolimerización de etileno-propileno heterofásica con el catalizador E1P.

Se preparó copolímero heterofásico con el catalizador E1P en un proceso en fase a granel/gaseosa secuencial del siguiente modo: Un autoclave de 21,2 l con agitador de doble hélice que contenía ~0,4 barg de propileno se cargó con 5,18 kg de propileno adicionales. Después de añadir 0,2 NL de H₂ y 0,97 mmoles de trietilaluminio (solución 1 molar en hexano) usando una corriente de 248 g de propileno, la solución se agitó a 250 rpm. Después de 20 min la temperatura del reactor aumentó a 40 °C y 298 mg del catalizador E1P pre-polimerizado sólido se pusieron en contacto con 5 ml de perfluoro-1,3-dimetilciclohexano bajo presión de N₂ (0,003 moles a ~ 10 barg) en un vial de acero inoxidable conectado al autoclave durante 60 s y se lavó en el reactor con 494 g de propileno. Después de eso, la velocidad de agitación se aumentó a 350 rpm y la temperatura en el reactor se aumentó a 70 °C durante ~ 13 min. Esta temperatura se mantuvo durante 30 min después de alcanzar 68 °C. Después de eso, la presión se disminuyó a 1 bar-a mediante evaporación. Para lograr condiciones objetivo para la fase gaseosa de 15 bar-g a 60 °C, el etileno y el propileno se dosifican en una relación de C3/C2 = 1,26 g/g en el reactor hasta una cantidad total de 429 g durante 8 min. Se alcanzaron 60 °C (la temperatura disminuyó durante la evaporación debido a la entalpía de vaporización) 16 min después del inicio del aumento de presión y la presión total se mantuvo constantemente a 15 bar-g dosificando etileno y propileno en una relación de C3/C2 = 1,83 g/g. La polimerización se detuvo 67 min después del inicio del aumento de presión a 15 barg mediante evaporación y enfriamiento. El tiempo de residencia usado para el cálculo de la actividad de catalizador en fase gaseosa fue 55,5 min (inicio después de alcanzar la temperatura de polimerización de 58 °C en la fase gaseosa).

Después de verter 3 veces el reactor con N₂ y un ciclo de vacío/N₂ el producto se sacó y se secó durante la noche en una campana y adicionalmente 2 horas en un horno de secado a vacío a 60 °C.

Copolimerización de etileno-propileno heterofásica con el catalizador E2P

Se preparó copolímero heterofásico con el catalizador E2P en un proceso en fase a granel/gaseosa secuencial del siguiente modo: Un autoclave de 21,2 l con agitador de doble hélice que contenía ~0,5 barg de propileno se cargó con 3,97 kg de propileno adicionales. Después de añadir 0,2 NL de hidrógeno y 0,73 mmoles de trietilaluminio (solución 1 molar en hexano) usando una corriente de 246 g de propileno, la solución se agitó a 250 rpm. Después de 20 min la temperatura del reactor aumentó a 40 °C y 253 mg del catalizador pre-polimerizado sólido E2P (grado de polimerización 4,6) se pusieron en contacto con 5 ml de perfluoro-1,3-dimetilciclohexano bajo presión de nitrógeno (0,003 moles a ~10 bar-g) durante 60 s y se vertieron en el reactor con 243 g de propileno. Después de eso, la velocidad de agitación se aumentó a 350 rpm y la temperatura en el reactor se aumentó a 70 °C durante ~ 17 min. Esta temperatura se mantuvo durante 30 min después de alcanzar 68 °C. Después de eso, la presión se disminuyó a 1,1 barg mediante evaporación. Para lograr condiciones objetivo para la fase gaseosa de ~15 barg a 60 °C, el etileno y el propileno se dosifican en una relación de C3/C2 = 1,23 g/g en el reactor hasta una cantidad total de 406 g durante 8 min. Se alcanzaron 60 °C (la temperatura disminuyó durante la evaporación debido a la entalpía de vaporización) 14 min después del inicio del aumento de presión y la presión total se mantuvo constantemente a 15 barg dosificando etileno y propileno en una relación de C3/C2 = 1,83 g/g. La polimerización se detuvo 41,5 min después del inicio del aumento de presión a 15 barg mediante evaporación y enfriamiento. El tiempo de residencia usado para el cálculo de la actividad de catalizador en fase gaseosa fue 27,5 min (inicio después de alcanzar la temperatura de polimerización de 58 °C en la fase gaseosa).

Después de verter 3 veces el reactor con nitrógeno y un ciclo de vacío/nitrógeno el producto se saca y se seca durante la noche en una campana y adicionalmente 2 horas en un horno de secado a vacío a 60 °C.

Esta polimerización se repitió usando cantidad diferente de catalizador y alimentaciones de C3/C2.

Copolimerización de etileno-propileno heterofásica con el catalizador E3P.

Se preparó copolímero heterofásico con el catalizador E3P en un proceso en fase a granel/gaseosa secuencial del siguiente modo: Un autoclave de 21,2 l con agitador de doble hélice que contenía ~0,5 barg de propileno se cargó con 3,96 kg de propileno adicionales. Después de añadir 0,2 NL de hidrógeno y 0,73 mmoles de trietilaluminio (solución 1 molar en hexano) usando una corriente de 247 g de propileno, la solución se agitó a 250 rpm. Después de 20 min la temperatura del reactor aumentó a 40 °C y 212 mg del catalizador pre-polimerizado sólido E3P (grado de polimerización 2,9) se pusieron en contacto con 5 ml de perfluoro-1,3-dimetilciclohexano bajo presión de nitrógeno (0,003 moles a ~10 bar-g) durante 60 s y se vertieron en el reactor con 242 g de propileno. Después de eso, la velocidad de agitación se aumentó a 350 rpm y la temperatura en el reactor se aumentó a 70 °C durante ~ 15 min. Esta temperatura se mantuvo durante 30 min después de alcanzar 68 °C. Después de eso, la presión se disminuyó a 0,9 barg mediante evaporación. Para lograr condiciones objetivo para la fase gaseosa de ~15 barg a 60 °C, el etileno y el propileno se dosifican en una relación de C3/C2 = 0,4 g/g en el reactor hasta una cantidad total de 351 g durante 8 min. Se alcanzaron 60 °C (la temperatura disminuyó durante la evaporación debido a la entalpía de vaporización) 18 min después del inicio del aumento de presión y la presión total se mantuvo constantemente a 15 barg dosificando etileno y propileno en una relación de C3/C2 = 1 g/g. La polimerización se detuvo 93 min después del inicio del aumento de presión a 15 barg mediante evaporación y enfriamiento. El tiempo de residencia usado para el cálculo de la actividad de catalizador en fase gaseosa fue 82 min (inicio después de alcanzar la temperatura de polimerización de 58 °C en la fase gaseosa).

Después de verter 3 veces el reactor con nitrógeno y un ciclo de vacío/nitrógeno el producto se saca y se seca durante la noche en una campana y adicionalmente 2 horas en un horno de secado a vacío a 60 °C.

Copolimerización de etileno-propileno heterofásica con C1P (comparativo)

Producción discontinua de un copolímero de etileno heterofásico con el catalizador de comparación pre-polimerizado C1P en proceso de fase a granel/gaseosa: Un autoclave con agitación (agitador de doble hélice) con un volumen de 21,2 dm³ que contenía ~0,5 barg de propileno se cargó con 5,18 kg de propileno adicionales. Después de añadir 0,2 l de hidrógeno y 0,97 mmoles de trietilaluminio (solución 1 molar en hexano) usando una corriente de 244 g de propileno, la solución se agitó a 250 rpm. Después de 20 min la temperatura del reactor aumentó a 40 °C y 494 mg del catalizador pre-polimerizado sólido C1P se pusieron en contacto con 5 ml de perfluoro-1,3-dimetilciclohexano bajo presión de nitrógeno (0,003 moles a ~10 barg) durante 60 s y se vertieron en el reactor con 491 g de propileno. Después de eso, la velocidad de agitación se aumentó a 350 rpm y la temperatura en el reactor se aumentó a 70 °C durante ~ 17 min. Esta temperatura se mantuvo durante 30 min después de alcanzar 68 °C. Después de eso, la presión se disminuyó a 1,1 barg mediante evaporación. Para lograr condiciones objetivo para la fase gaseosa de 15 barg a 60 °C, el etileno y el propileno se dosifican en una relación de C3/C2 = 1,23 g/g en el reactor hasta una cantidad total de 401 g durante 8 min. Se alcanzaron 60 °C (la temperatura disminuyó durante la evaporación debido a la entalpía de vaporización) 19 min después del inicio del aumento de presión y la presión total se mantuvo constantemente a 15 barg dosificando etileno y propileno en una relación de C3/C2 = 1,83 g/g. La polimerización se detuvo 103 min después del inicio del aumento de presión a 15 barg mediante evaporación y enfriamiento. El tiempo de residencia usado para el cálculo de la actividad de catalizador en fase gaseosa fue 90 min (inicio después de alcanzar la temperatura de polimerización de 58 °C en la fase gaseosa).

Después de verter 3 veces el reactor con nitrógeno y un ciclo de vacío/nitrógeno el producto se sacó y se secó durante la noche en una campana y adicionalmente 2 horas en un horno de secado a vacío a 60 °C.

La actividad del catalizador para E1P y E2P y E3P se determinó según:

Actividad kg/g (cat)/h = {cantidad de polímero producido en kg / [carga de catalizador prepolymerizado en gramos] x tiempo de polimerización en horas} x (1 + grado de prepolymerización).

Copolimerización de etileno-propileno heterofásica con C2P (Ej A) (comparativo)

Un autoclave con agitación (agitador de doble hélice) con un volumen de 21,2 dm³ que contenía ~0,4 barg de propileno se cargó con 3,97 kg de propileno adicionales. Después de añadir 0,4 NL de hidrógeno y 1,83 mmoles de trietilaluminio (solución 1 molar en hexano) usando una corriente de 245 g de propileno, la solución se agitó a 250 rpm. Después de 20 min la temperatura del reactor aumentó a 40 °C y 65 mg del catalizador pre-polimerizado sólido C2P (grado de polimerización 3,9) se pusieron en contacto con 5 ml de perfluoro-1,3-dimetilciclohexano bajo presión de nitrógeno (0,003 moles a ~10 barg) durante 60 s y se vertieron en el reactor con 244 g de propileno. Después de eso, la velocidad de agitación se aumentó a 350 rpm y la temperatura en el reactor se mantuvo a 40 °C durante 15 min (pre-polimerización). Entonces la temperatura se aumentó a 70 °C durante ~ 16 min y se añadieron 1,17 NL de hidrógeno durante este periodo. Esta temperatura se mantuvo durante 30 min después de alcanzar 68 °C. Después de eso, la presión se disminuyó a 1,3 barg mediante evaporación. Para lograr condiciones objetivo para la fase gaseosa de 15 barg a 60 °C, el etileno y el propileno se dosificaron en una relación de C3/C2 = 1,22 [g/g] en el reactor hasta una cantidad total de 421 g durante 7,5 min. Alcanzando 60 °C (la temperatura disminuyó durante la evaporación debido a la entalpía de vaporización) 16 min después del inicio del aumento de presión, la presión total se mantuvo constantemente a 15 barg dosificando etileno y propileno en una relación de C3/C2 = 1,83 [g/g]. La polimerización se ha detenido 149 min después del aumento de presión a 15 barg mediante evaporación y enfriamiento.

Después de verter 3 veces el reactor con nitrógeno y un ciclo de vacío/nitrógeno el producto se sacó y se secó durante la noche en una campana y adicionalmente 2 horas en un horno de secado a vacío a 60 °C.

Copolimerización de etileno-propileno heterofásica con C2P (Ej B) (comparativo)

Un autoclave con agitación (agitador de doble hélice) con un volumen de 21,2 dm³ que contenía ~0,4 barg de propileno se cargó con 3,97 kg de propileno adicionales. Después de añadir 0,4 NL de H₂ y 0,73 mmoles de trietilaluminio (solución 1 molar en hexano) usando una corriente de 244 g de propileno, la solución se agitó a 250 rpm. Después de 20 min 64 mg del catalizador pre-polimerizado sólido C2P (grado de polimerización 3,9) se pusieron en contacto con 5 ml de perfluoro-1,3-dimetilciclohexano bajo presión de nitrógeno (0,003 moles a ~10 barg) durante 60 s y se vertieron en el reactor con 242 g de propileno a una velocidad de agitación de 350 rpm. La temperatura en el reactor se mantuvo a 20 °C durante 10 min (pre-polimerización). Entonces la temperatura aumentó a 70 °C durante ~ 23 min y se añadieron 0,6 NL de H₂ durante este periodo. Esta temperatura se mantuvo durante 30 min después de alcanzar 68 °C. Después de eso, la presión se disminuyó a 1,2 barg mediante evaporación. Para lograr condiciones objetivo para la fase gaseosa de 25 barg a 80 °C, el etileno y el propileno se dosificaron en una relación de C3/C2 = 1,86 [g/g] en el reactor hasta que una cantidad total de 799 g estuvo presente durante 7,2 min. Alcanzando 80 °C (la temperatura disminuyó durante la evaporación debido a la entalpía de vaporización) 14 min después del inicio del aumento de presión, la presión total se mantuvo constantemente a 25 barg dosificando etileno y propileno en una relación de C3/C2 = 2,48 g/g. La polimerización se detuvo 138 min después del aumento de presión a 25 barg mediante evaporación y enfriamiento.

Después de verter 3 veces el reactor con nitrógeno y un ciclo de vacío/N₂ el producto se sacó y se secó durante la noche en una campana y adicionalmente 2 horas en un horno de secado a vacío a 60 °C.

Los resultados de las polimerizaciones heterofásicas se resumen en las Tablas 1 a 4.

Tabla 1 - Copolimerizaciones de etileno-propileno heterofásicas

Ej	Cat.	Cantidad catalizador prepolicimerizado (mg)	Rendimiento de polímero total (g)	Rendimiento de polímero en masa (g)	Actividad en masa $\text{kg}_{\text{pp}}/\text{g}_{\text{cat}}/\text{h}$	C3/C2 en la alimentación gaseosa de transición) (g/g)	C3/C2 en la alimentación (fase gaseosa) (g/g)	Tiempo de residencia (fase gaseosa) (min)	Rendimiento de la polim en fase gaseosa (g)	Actividad en ⁽¹⁾ la fase gaseosa $\text{kg}/\text{g}_{\text{cat}}/\text{h}$
c-1	C1P	494	915	601	10,0	1,23	1,83	90	314	1,74
1	E1P	298	1301	787	23,8	1,26	1,83	55,5	514	8,39
2	E2P	257	680	483	21,0	0,40	1,00	22,5	197	11,45
3	E2P	253	692	428	18,9	1,23	1,83	27,5	264	12,75
4	E3P	212	1100	762	28,0	0,4	1,00	82	338	4,6
(1) Actividad en kg de polímero por gramo de catalizador por hora (MFR (XS) calculada a partir de IV(XS) y C2(XS) basado en Grein et al. Rheol. Acta 2007, MFR (Matriz) a partir de la regla de mezcla logarítmica);										

Tabla 2 - Copolimerizaciones de etileno-propileno heterofásicas - propiedades de polímero

Ej	Cat.	MFR ₂	C2 en XS	XS	IV (XS)	G'23 °C	Tg (EPR)	Pm en el máx de la curva de MWD del copolímero C2C3	Pm (XS)
		(g/10 min)	(IR) % en peso	% en peso	dl/g	MPa		kg/moles	kg/moles
c-1	C1P	2,43	23,3	34,3	0,58	228	-38,6	47	41
1	E1P	0,47	23	38	1,15	185	-38	94	94
2	E2P	0,07	43,3	28,6	1,26	311	-54	140	101
3	E2P	0,15	22,3	35	1,24	222	-36	129	111
4	E3P	0,35	39,9	35,2	1,55	271	-52	146	125
C-2Pa	C-2P	7,7	20,7	23,7	2,12	350			
C-2Pb	C-2P	0,5	18,5	31,4	3,67	306			
C-3a	ZN	0,8	30,5	28,7	2,34	277			
C-3b	ZN	0,3	63,2	12,0	2,8	552			

Tabla 3

Ej	Tg (EPR) °C	MFR (XS) g/10 min	MFR (Matriz) g/10 min	MFR (XS)/ MFR (Matriz)
c-1	-38,6	110	0,32	331
1	-38	65	0,023	2837
2	-54	57	0,005	11932
3	-36	48	0,007	7146
4	-52	35	0,029	1220
C-2Pa	-34	1,2	13,7	0,087
C-2Pb	-33	0,08	1,16	0,069
C-3a	-54	0,8	0,8	1
C-3b	-65	0,6	0,27	2,20

- 5 Para los Ejemplos 1 y 4 se ha hecho una amplia caracterización mecánica que demuestra una temperatura de transición de frágil a dúctil (BDTT) extremadamente baja basada en los valores de impacto con probeta entallada de Charpy (véase la Figura 1).

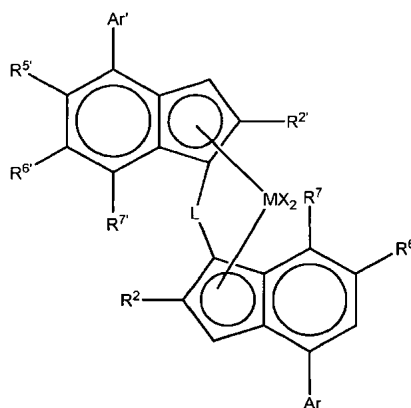
- 10 Los ejemplos inventivos muestran un perfil mecánico extremadamente ventajoso a pesar del bajo peso molecular de la fase de EPR que normalmente se considera que es perjudicial para la resistencia al impacto. Una comparación adicional con dos grados de copolímeros comerciales basados en catalizadores de Ziegler-Natta (C-3a y C-3b) se resume en la Tabla 4 que muestra claramente el rendimiento mejorado a -20 °C.

Tabla 4

Catalizador	MFR (Matriz)	MFR (Total)	IV (XS)	XS	MFR (XS)/ (Matriz)	C2 (XS)	BDTT	NIS de Charpy		Mód. a la tracción	Deformación y rotura
								-20 °C	23 °C		
	g/10 min	g/10 min	dl/g	% en peso	-	% en peso	°C	kJ/m ²	kJ/M ²	MPa	%
C-2a	13,7	7,7	2,12	23,7	0,087	20,7	-7	4,9	49,0	882	345
C-2b	1,17	0,5	3,67	31,4	0,069	18,5	-19	64,8	77,1	709	360
1	0,023	0,5	1,15	38,0	2837	23,5	-33	107,6	NB	222	112
4	0,029	0,4	1,55	35,2	7146	39,9	-34	112,3	NB	558	108
C-3a	0,8	0,8	2,34	28,7	1,0	30,5	n.d.	5,0	83,0	470	460
C-3b	0,26	0,3	2,80	12,0	2,2	63,2	n.d.	5,0	70,0	1295	450

REIVINDICACIONES

1. Una resina de polipropileno heterofásica que comprende una fase de homopolímero de polipropileno (A) y una fase de copolímero de etileno-propileno (B) dispersa dentro de la fase (A), en la que la fracción soluble en xileno de la resina de polipropileno heterofásica está en el intervalo del 20 a menos del 50 % en peso;
la resina de polipropileno heterofásica tiene una MFR₂ de 0,01 a 50 g/10 min;
el contenido de etileno de la fracción soluble en xileno de la resina de polipropileno heterofásica está en el intervalo de al menos el 20 % en peso a menos del 50 % en peso;
la MFR₂ (insoluble en xileno) es 0,2 g/10 min o menos; y en la que la MFR₂ (XS)/MFR₂ (insoluble en xileno) ≥ 5 , preferentemente ≥ 10 .
2. Una resina de polipropileno heterofásica según la reivindicación 1, en la que la resina de polipropileno heterofásica tiene una resistencia al impacto de Charpy con probeta entallada a -20 °C de al menos 25 kJ/m², preferentemente al menos 50 kJ/m²; y en la que la MFR₂ (XS)/MFR₂ (matriz) ≥ 5 , preferentemente 10.
3. Una resina de polipropileno heterofásica según cualquier reivindicación precedente, en la que la MFR₂ (XS)/MFR₂ (matriz) ≥ 350 .
4. Una resina de polipropileno heterofásica según cualquier reivindicación precedente, en la que la MFR₂ de la resina de polipropileno heterofásica es 0,05 a 2 g/10 min.
5. Una resina de polipropileno heterofásica según cualquier reivindicación precedente, en la que la BDTT es inferior a -25 °C.
6. Una resina de polipropileno heterofásica según cualquier reivindicación precedente, en la que la resistencia al impacto de Charpy con probeta entallada a -20 °C es al menos 90 kJ/m².
7. Una resina de polipropileno heterofásica según cualquier reivindicación precedente, en la que la resina de polipropileno heterofásica comprende 25 al 45 % en peso de contenido de XS.
8. Una resina de polipropileno heterofásica según cualquier reivindicación precedente que tiene un módulo a la tracción de 50 a 800 MPa.
9. Un proceso para la preparación de una resina de polipropileno heterofásica según cualquier reivindicación precedente que comprende:
- (I) polimerizar propileno solo en una primera etapa; y
- (II) polimerizar al menos etileno y propileno en una segunda etapa;
- llevándose a cabo ambas etapas en presencia del mismo catalizador de metalloceno asimétrico, preferentemente un catalizador racémico que comprende un complejo de fórmula



45 en la que

- M es circonio o hafnio;
cada X es un ligando sigma;
L es un puente divalente seleccionado de -R'₂C-, -R'₂C-CR'₂-, -R'₂Si-, -R'₂Si-SiR'₂-, -R'₂Ge-, en las que cada R' es independientemente un átomo de hidrógeno, hidrocarbilo C₁₋₂₀, tri(alquil C₁₋₂₀)sililo, arilo C₆₋₂₀, aril C₇₋₂₀-alquilo o alquil C₇₋₂₀-arilo;

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

R^5 es un grupo hidrocarbilo C_{1-20} que opcionalmente contiene uno o más heteroátomos de los grupos XIV-XVI y opcionalmente sustituido con uno o más átomos de halógeno;

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

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

10 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 ;

15 cada R^1 es un grupo hidrocarbilo C_{1-20} o dos grupos R^1 sobre 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 él mismo opcionalmente sustituido con uno o más grupos R^4 ; y

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

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

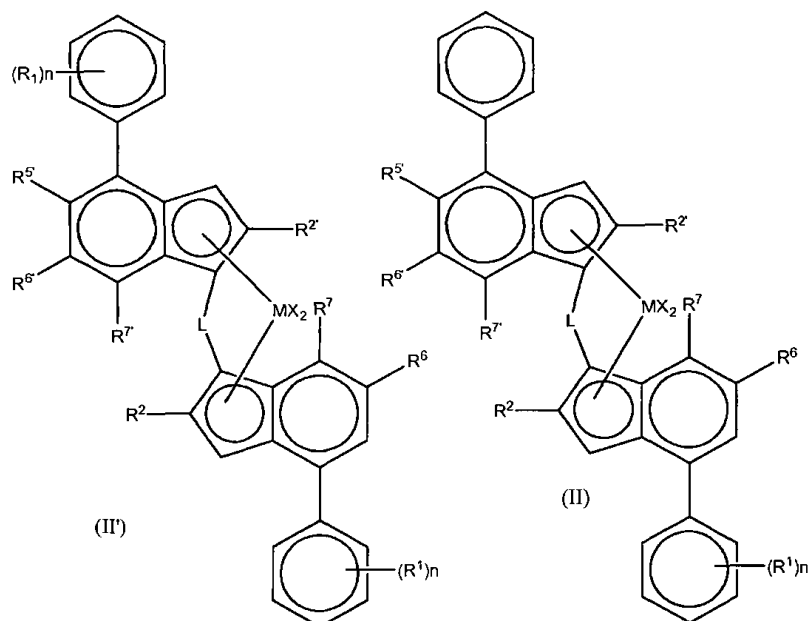
10. Un proceso según la reivindicación 9 que es un isómero racémico anti.

20 11. Un proceso según la reivindicación 9 a 10, en el que R^7 y $R^{7'}$ son hidrógeno y R^2 y $R^{2'}$ son iguales.

25 12. Un proceso según la reivindicación 9 a 11, en el que R^5 es un grupo hidrocarbilo C_{1-20} que contiene uno o más heteroátomos de los grupos XIV-XVI y opcionalmente sustituido con uno o más átomos de halógeno, preferentemente R^5 es ZR^3 en la que Z' es O o S; y R^3 es un grupo hidrocarbilo C_{1-10} opcionalmente sustituido con uno o más grupos halo.

13. Un proceso según cualquier reivindicación 9 a 12, en el que Ar y Ar' son diferentes.

30 14. Un proceso según la reivindicación 9 a 13 de fórmula (II') o (II)



en las que

35 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} , grupo alquilo C_{1-6} , fenilo o bencilo;

40 L es un puente divalente seleccionado de $-R'_2C-$, $-R'_2C-CR'_2-$, $-R'_2Si-$, $-R'_2Si-SiR'_2-$, $-R'_2Ge-$, en las que cada R' es independientemente un átomo de hidrógeno, alquilo C_{1-20} , cicloalquilo C_{3-10} , tri(alquilo C_{1-20})sililo, arilo C_{6-20} , aril C_{7-20} -alquilo o alquil C_{7-20} -arilo;

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

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

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

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

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

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

Z y Z' son independientemente O o S;

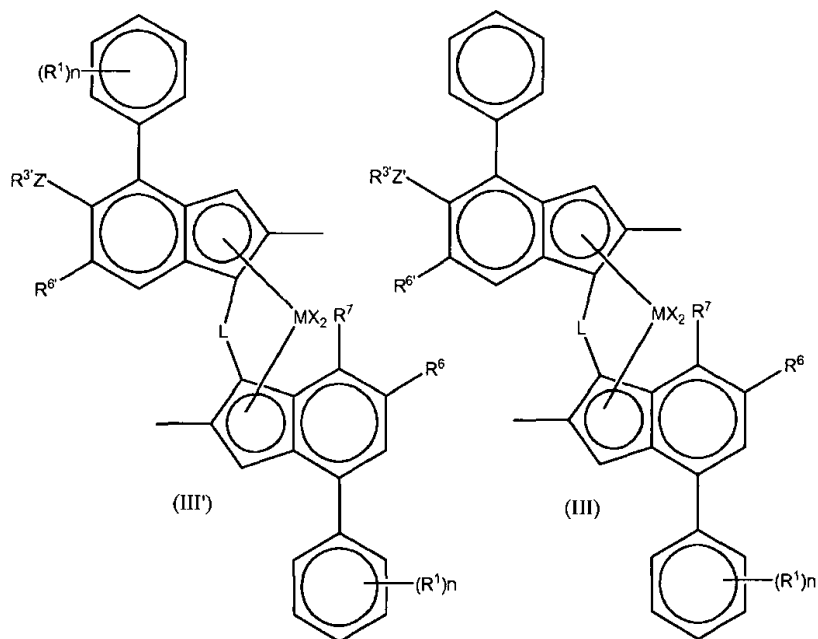
R^3 es un grupo alquilo C_{1-10} , o un grupo arilo C_{6-10} opcionalmente sustituido con uno o más grupos halo;

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

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

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

15. Un proceso según la reivindicación 9 a 14 de fórmula (III') o (III):



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} , grupo alquilo C_{1-6} , fenilo o bencilo;

L es un puente divalente seleccionado de $-R'_2C-$ o $-R'_2Si-$ en las 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_{1-10} ;

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

R^7 es hidrógeno, alquilo C_{1-6} o O-alquilo C_{1-6} ;

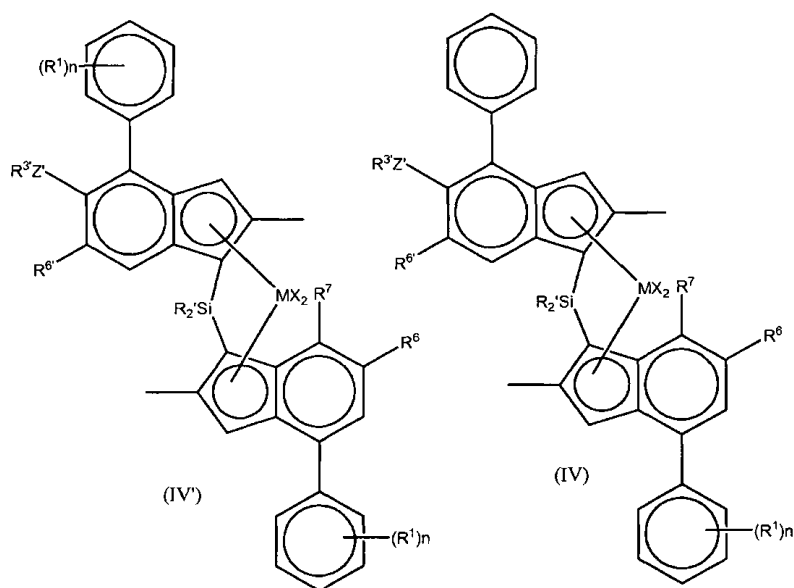
Z' es O o S;

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

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

cada R^1 es un grupo alquilo C_{1-10} .

16. Un proceso según la reivindicación 9 a 15 de fórmula (IV') o (IV)



M es circonio o hafnio:

En cada X es un ligando sigma, preferentemente cada X es independientemente un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, grupo alcoxi C₁₋₆, grupo alquilo C₁₋₆, fenilo o bencilo;

cada R' es independientemente un átomo de hidrógeno, alquilo C₁₋₂₀ o cicloalquilo C₃₋₇;

R⁶ es hidrógeno o un grupo alquilo C₁₋₁₀;

R^{6'} es un grupo alquilo C₁₋₁₀ o grupo arilo C₆₋₁₀;

R⁷ es hidrógeno, alquilo C₁₋₆ o O-alquilo C₁₋₆;

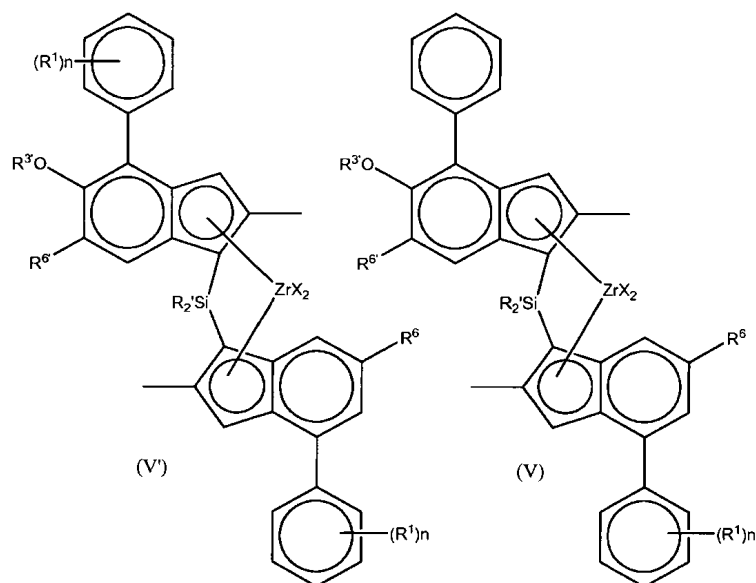
Z' es O o S;

R^{3'} es un grupo alquilo C₁₋₁₀, o grupo arilo C₆₋₁₀ opcionalmente sustituido con uno o más grupos halo;

n es 0, 1 a 2; y

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

17. Un proceso según la reivindicación 9 a 16 de fórmula (V) o (V')



en las que cada X es un ligando sigma, preferentemente cada X es independientemente un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, grupo alcoxi C₁₋₆, grupo alquilo C₁₋₆, fenilo o bencilo;

R' es independientemente un alquilo C₁₋₆ o cicloalquilo C₃₋₁₀;

R¹ es alquilo C₃₋₈;

R⁶ es hidrógeno o un grupo alquilo C₃₋₈;

R^{6'} es un grupo alquilo C₃₋₈ o grupo arilo C₆₋₁₀;

R^{3'} es un grupo alquilo C₁₋₆, o grupo arilo C₆₋₁₀ opcionalmente sustituido con uno o más grupos halo; y

n es 0, 1 o 2.

18. Un proceso según la reivindicación 9 a 17, en el que el catalizador puede obtenerse por un proceso en el que

- (a) se forma un sistema de emulsión líquido/líquido, comprendiendo dicho sistema de emulsión líquido/líquido una solución del componente de catalizador (i) y (ii) dispersa en un disolvente para formar gotitas dispersas; y
(b) se forman partículas sólidas solidificando dichas gotitas dispersas.

19. Un artículo que comprende una resina de polipropileno heterofásica según la reivindicación 1 a 8.

20. Una mezcla de polímeros que comprende un copolímero de polipropileno heterofásico según la reivindicación 1 a 8 y una segunda poliolefina diferente, por ejemplo, 5 y 50 % en peso de resina de polipropileno heterofásica y un polipropileno que tiene una MFR₂ mayor que la resina de polipropileno heterofásica inventiva.

21. Uso de una resina de polipropileno heterofásica según la reivindicación 1 a 8 en la fabricación de un artículo tal como una tubería, tubo, perfil, aislamiento de cable, hoja o película.

Figura 1 – Curvas de transición de frágil a dúctil para ejemplos inventivos y comparativos basados en SSC