

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 622 299**

51 Int. Cl.:

C08F 210/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.01.2014** **E 14150318 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.03.2017** **EP 2891667**

54 Título: **Polímero de polipropileno heterofásico**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
06.07.2017

73 Titular/es:
BOREALIS AG (100.0%)
IZD Tower, Wagramerstrasse 17-19
1220 Vienna, AT

72 Inventor/es:
WANG, JINGBO;
DOSHEV, PETAR;
RESONI, LUIGI y
TÖLTSCHE, WILFRIED

74 Agente/Representante:
ISERN JARA, Jorge

ES 2 622 299 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

Polímero de polipropileno heterofásico

5 La invención se refiere a un copolímero de polipropileno heterofásico producido usando un catalizador de sitio individual con una proporción particular de la fracción soluble de xileno con respecto a la fracción insoluble de xileno. Además, la propia fracción soluble de xileno debe poseer un contenido de comonomero muy alto que exhiba aún una cristalinidad moderada. Esta combinación de características conduce a polímeros heterofásicos con cristalinidad moderada y alto peso molecular de la fase de caucho, dando los materiales un excelente perfil mecánico. La
10 invención también se refiere a procesos para la polimerización de propileno y etileno usando un catalizador de bis indenilo Π con puente para formar dicho polímero, en particular, polimerizaciones usando ciertos catalizadores de metalloceno en forma sólida pero exentos de un portador externo en un proceso de polimerización de múltiples etapas.

15 Antecedentes

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

Los polímeros de propileno heterofásicos convencionales se basan en una fase de matriz y una fase C2/C3 parcialmente amorfa. Los polímeros heterofásicos se pueden formar usando catalizadores heterogéneos de Ziegler Natta y tales polímeros comprenden por lo general una fase de PE cristalina así como la fase de matriz y la fase
25 parcialmente amorfa. Por el contrario, los copolímeros heterofásicos producidos con un catalizador de sitio individual tienen una fase de matriz y una fase EPR en gran parte amorfa. Sin embargo, estos polímeros adolecen de diversos problemas de diseño.

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

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

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

Los inventores también han descubierto que se tiene que superar un cierto límite de peso molecular (expresado frecuentemente como viscosidad intrínseca (IV(EPR))) para que la fase de elastómero aumente de forma eficaz la resistencia al impacto, mientras que un peso molecular demasiado alto reducirá la fluidez global de la composición y aumentará nuevamente el tamaño de partícula.
50

Los presentes inventores buscaron la producción de copolímeros heterofásicos de flujo relativamente alto que tuvieran valores de MFR₂ de al menos 0,5 g/10 min. Para estos valores altos de flujo, existen problemas con el equilibrio apropiado, por ejemplo en términos de resistencia al impacto y tenacidad. La presente invención ofrece copolímeros heterofásicos con un excelente equilibrio de propiedades en términos de tenacidad y resistencia al
55 impacto con alto flujo. Estas propiedades se consiguen con temperaturas de transición vítrea Tg comercialmente pertinentes.

En particular, los presentes inventores han descubierto que ciertos polímeros de propileno heterofásicos que tienen una fase de caucho que es al menos parcialmente cristalina mientras que también posee un contenido de etileno muy alto pueden tener un elevado peso molecular promedio en peso (Mw) y por lo tanto ofrecer propiedades mecánicas atractivas.
60

Se conocen en la técnica polímeros similares a los de la reivindicación 1. En el documento de Patente EP-A-1.511.803, se desvelan copolímeros heterofásicos con alto flujo pero con bajo contenido de etileno tanto en el polímero como en la fase de EPR del mismo.
65

El documento de Patente EP-A-2.053.086 describe generalmente copolímeros heterofásicos basados en Ziegler Natta con un 60-90 % en peso del componente de matriz y un 10-40 % en peso del componente de EPR. Los contenidos de C2 en la fase de EPR son generalmente bajos.

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

10 El documento de Patente WO2009/077032 describe copolímeros heterofásicos con una fracción insoluble de xileno de viscosidad relativamente baja que contienen altas cantidades de unidades monoméricas de propileno en la fase de caucho.

15 El documento de Patente WO2012/028252 describe polímeros de polipropileno heterofásicos con un componente de matriz soluble de xileno amorfo que tiene no más de un 70 % en peso de etileno en esa matriz. Estos polímeros tienen baja viscosidad.

20 El documento de Patente WO2009/077034 describe polímeros de propileno heterofásicos que pueden tener un alto contenido de etileno en la fase de caucho. Sin embargo, este documento describe generalmente polímeros con un bajo contenido soluble de xileno y una baja entalpía de fusión del componente de polietileno (Hm(PE)). El catalizador usado en este documento no produce fracciones cristalinas para el alto contenido de etileno en la fracción soluble de xileno del documento de Patente WO2009/077034. Esto también se refleja en su baja Tg.

25 Los presentes inventores buscaron polímeros con alto flujo y buenas propiedades de impacto. Con el fin de preparar los copolímeros de la invención, se requiere el uso de catálisis de sitio individual. Los inventores han descubierto que el proceso y la catálisis que se describen en el presente documento son ideales para la producción de copolímeros de propileno/etileno heterofásicos como se definen en el presente documento. Esto se puede conseguir con una alta productividad y una alta actividad del catalizador. Además, los presentes inventores han producido polímeros que son más rígidos con una resistencia al impacto comparable.

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

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

40 El documento de Patente WO2006/097497 describe ciertos metalocenos simétricos basados en sistemas de anillos tricíclicos (tetrahydroindacenilo).

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

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

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

55 Además, los presentes inventores buscaron un polímero preparado en un proceso de tres etapas basado en una primera etapa en suspensión seguido de dos etapas en fase gaseosa. El problema con tal sistema es la actividad del catalizador en el tercer reactor de la secuencia ya que el catalizador debe tener una vida lo suficientemente larga para tener una actividad aceptable en el tercer reactor (GPR2), en el que se produce la fase de caucho. Además, los inventores buscaron la capacidad de alto peso molecular en GPR2 para dar mejores propiedades mecánicas tanto a temperatura ambiente como a baja temperatura.

60 Los presentes inventores han descubierto sorprendentemente que aumentando el contenido de etileno de la fase de caucho entre un 70 a un 90 % en peso, se consiguen tanto un peso molecular mayor como un caucho moderadamente cristalino usando los catalizadores que se describen en el presente documento. Este componente del copolímero heterofásico se puede preparar en el reactor GPR2. Los polímeros resultantes tienen un buen perfil mecánico, en particular una mayor rigidez.

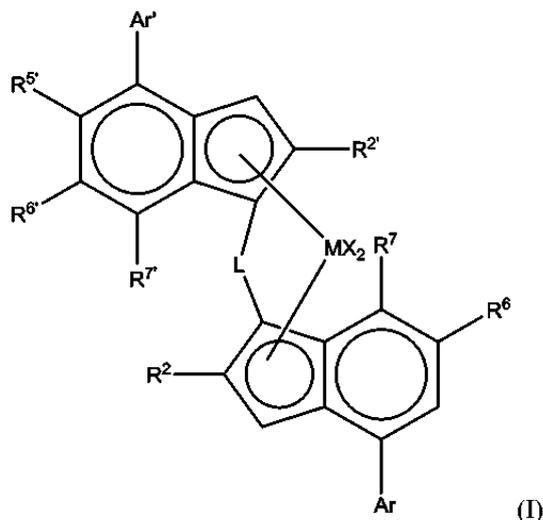
Sumario de la invención

De ese modo, vista desde un aspecto la invención proporciona un copolímero de propileno y etileno heterofásico que tiene una MFR₂ de 0,5 a 100 g/10 min y obtenido usando catálisis de sitio individual que comprende:

- 5 (i) una matriz de homopolímero de propileno o copolímero de propileno y etileno que tiene hasta un 4 % en peso de etileno; y
 (ii) un caucho de etileno y propileno (EPR) disperso en la matriz;
 10 teniendo dicho copolímero de propileno y etileno heterofásico un contenido soluble en frío de xileno (XS) de un 20 a un 40 %;
 en el que el contenido de etileno de la fracción soluble en frío de xileno de dicho copolímero de propileno y etileno heterofásico está entre un 70 y un 90 % en peso;
 en el que la fracción soluble en frío de xileno de dicho copolímero de propileno y etileno heterofásico tiene una viscosidad intrínseca (IV) de 3,0 dl/g o más; y
 15 en el que la entalpía de fusión (ΔH_m) del copolímero de propileno y etileno heterofásico está entre 10 y 30 J/g a una temperatura de 0 a 130 °C.

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

- 20 (I) propileno y opcionalmente etileno de un modo tal que se forme una matriz de homopolímero de propileno o copolímero de propileno y etileno que tenga hasta un 4 % en peso de etileno como dicho componente de matriz; y posteriormente polymerizar
 (II) propileno y etileno, preferentemente en fase gaseosa, de un modo tal que se forme un caucho de etileno y propileno disperso en la matriz;
 25 en el que ambas etapas (I) y (II) tienen lugar en presencia del mismo catalizador formado por partículas sólido de sitio individual exento de un portador externo. De acuerdo con un aspecto de la invención, dicho catalizador comprende (i) un complejo de fórmula (I):



- 30 en la que
 M es circonio o hafnio;
 cada X es un ligando sigma;
 L es un puente divalente seleccionado entre -R'₂C-, -R'₂C-CR'₂-, -R'₂Si-, -R'₂Si-SiR'₂-, -R'₂Ge-, en el que cada R' es
 35 independientemente un átomo de hidrógeno, hidrocarbilo C₁-C₂₀, tri(alquil C₁-C₂₀)sililo, arilo C₆-C₂₀, arilalquilo C₇-C₂₀ o alquilarilo C₇-C₂₀;
 R² y R^{2'} son cada uno independientemente un radical hidrocarbilo C₁-C₂₀ que contiene opcionalmente uno o más heteroátomos de los grupos 14-16;
 R⁵ es un grupo hidrocarbilo C₁₋₂₀ que contiene uno o más heteroátomos de los grupos 14-16 opcionalmente
 40 sustituido con uno o más átomos de halo;
 R⁶ y R^{6'} son cada uno independientemente hidrógeno o un grupo hidrocarbilo C₁₋₂₀ que contiene opcionalmente uno o más heteroátomos de los grupos 14-16;
 R⁷ y R^{7'} son cada uno independientemente hidrógeno o grupo hidrocarbilo C₁₋₂₀ que contiene opcionalmente uno o
 45 más heteroátomos de los grupos 14-16;
 Ar es independientemente un grupo arilo o heteroarilo que tiene hasta 20 átomos de carbono opcionalmente sustituido con uno o más grupos R¹;
 Ar' es independientemente un grupo arilo o heteroarilo que tiene hasta 20 átomos de carbono opcionalmente

sustituido con uno o más grupos R¹;

cada R¹ es un grupo hidrocarbilo C₁₋₂₀ o dos grupos R¹ en átomos de carbono adyacentes tomados conjuntamente pueden formar un anillo no aromático de 5 o 6 miembros condensado con el grupo Ar, estando dicho anillo opcionalmente sustituido con uno o más grupos R⁴;

5 cada R⁴ es un grupo hidrocarbilo C₁₋₂₀;

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

El catalizador usado en el proceso de la invención está en forma de partículas sólidas exento de un portador externo.

10 De forma ideal, el catalizador es obtenible mediante un proceso en el que

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

(b) se forman partículas sólidas por solidificación de dichas gotitas dispersas.

15 Por lo tanto, vista desde otro aspecto, la invención proporciona un proceso para la preparación de un copolímero de propileno y etileno como se ha definido anteriormente en el presente documento en el que el catalizador que se ha definido anteriormente en el presente documento se prepara por obtención de (i) un complejo de fórmula (I) y un cocatalizador (ii) como se ha definido anteriormente en el presente documento;

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

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

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

Definiciones

30 En la descripción se emplean las siguientes definiciones.

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

35 Por exento de un portador externo se pretende indicar que el catalizador no contiene ningún soporte externo, tal como un soporte inorgánico, por ejemplo, sílice o alúmina, o un material de soporte polimérico orgánico.

40 La expresión grupo hidrocarbilo C₁₋₂₀ incluye por lo tanto alquilo C₁₋₂₀, alqueno C₂₋₂₀, alquino C₂₋₂₀, cicloalquilo C₃₋₂₀, cicloalqueno C₃₋₂₀, grupos arilo C₆₋₂₀, grupos alquilarilo C₇₋₂₀ o grupos arilalquilo C₇₋₂₀ o, por supuesto, mezclas de estos grupos tales como cicloalquilo sustituido con alquilo.

45 A menos que se indique otra cosa, los grupos hidrocarbilo C₁₋₂₀ preferentes son alquilo C₁₋₂₀, cicloalquilo C₄₋₂₀, grupos cicloalquil-alquilo C₅₋₂₀, grupos alquilarilo C₇₋₂₀, grupos arilalquilo C₇₋₂₀ o grupos arilo C₆₋₂₀, especialmente grupos alqueno C₁₋₁₀, grupos arilo C₆₋₁₀, o grupos arilalquilo C₇₋₁₂, por ejemplo grupos alquilo C₁₋₈. Los grupos hidrocarbilo más especialmente preferentes son metilo, etilo, propilo, isopropilo, tercbutilo, isobutilo, cicloalquilo C₅₋₆, ciclohexilmetilo, fenilo o bencilo.

50 El término halo incluye grupos fluoro, cloro, bromo y yodo, especialmente grupos cloro, cuando se refiere a la definición del complejo.

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

55 Se ha de entender que en los complejos de la invención, el ion metálico M está coordinado con ligandos X de un modo tal que se satisface la valencia del ion metálico para llenar sus sitios de coordinación disponibles. La naturaleza de estos ligandos σ puede variar en gran medida.

60 La actividad del catalizador se define en la presente solicitud para que sea la cantidad de polímero producido/g de catalizador/h. El término productividad también se usa en ocasiones para indicar la actividad del catalizador, aunque en el presente documento indica la cantidad de polímero producido por unidad de peso de catalizador.

El término XI o XCU se usa en el presente documento para referirse al componente insoluble del xileno. El término XS o XCS se usa para referirse al componente insoluble del xileno.

Descripción detallada de la invención

5 La invención se refiere a un copolímero de propileno y etileno heterofásico preparado usando catálisis de sitio individual. Mediante el uso de catálisis de sitio individual, la naturaleza del componente de EPR se puede adaptar para conseguir sorprendentemente un alto Mw y una cristalinidad moderada. Esto proporciona un excelente perfil mecánico tal como buena resistencia al impacto a temperaturas tanto ambiente como baja con altas velocidades de flujo de fusión. Las propiedades buenas se consiguen con valores de rigidez pertinentes.

10 Es preferente si la proporción en peso de los componentes soluble del xileno (XCS) e insoluble del xileno (XI o XCU) en el polímero de la invención es de 20:80 a 40:60, preferentemente de 20:80 a 35:65, incluso más preferentemente de 25:75 a 35:65.

15 El contenido de etileno de la fracción XCS está preferentemente en el intervalo de un 71 a un 90 % en peso, más preferentemente de un 75 a un 85 % en peso.

20 Los polímeros de la invención comprenden un componente de matriz y un componente de caucho de etileno y propileno parcialmente amorfo que tiene las propiedades anteriores.

Fase/componente de matriz

25 El componente de matriz (también conocido como fase de matriz) es un homopolímero de propileno o un copolímero de propileno y etileno. El contenido de etileno en este componente es bajo, un 4 % en peso o menos, preferentemente un 3 % en peso o menos, más preferentemente un 2 % en peso o menos, idealmente un 1,5 % en peso o menos. Incluso más preferentemente hay menos de un 1 % en peso de etileno en el componente de matriz, tal como un 0,5 % en peso o menos. Por lo tanto, es preferente si el contenido de etileno de la fracción insoluble del xileno del componente de matriz es un 4 % en peso o menos, preferentemente un 3 % en peso o menos, tal como un 2 % en peso o menos, idealmente un 1,5 % en peso o menos. Incluso más preferentemente hay menos de un 1 % en peso de etileno en la fracción insoluble del xileno ($C2(XI) < 1\%$ en peso), tal como menos de 10,5 % en peso ($C2(XI) < 0,5\%$ en peso).

35 La MFR_2 de este componente de matriz puede estar en el intervalo de 10 a 250 g/10 min, tal como de 20 a 200 g/10 min, preferentemente de 25 a 100 g/10 min.

Es preferente si el componente de matriz es un homopolímero, es decir, contiene únicamente unidades de repetición de propileno.

40 Puede haber hasta un 80 % en peso de este componente en el polímero de la invención. Idealmente, hay de un 60 a un 80 % en peso del componente de matriz, tal como de un 65 a un 80 % en peso o de un 65 a un 75 % en peso en el copolímero heterofásico en su conjunto. La temperatura de transición vítrea del componente de matriz de polipropileno está preferentemente en el intervalo de 10 a -10 °C, por ejemplo de 5 a -5 °C.

45 Es preferente si la fase de matriz es al menos parcialmente cristalina asegurando de este modo que el polímero en su conjunto comprenda dos fases cristalinas y por lo tanto dos puntos de fusión.

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

Fase de EPR/componente soluble de xileno

55 El componente (II) es un caucho de etileno y propileno (EPR). Este componente tiene un exceso de etileno. No debería haber otros comonómeros presentes en la fase de EPR. Este componente forma al menos un 20 % en peso del copolímero heterofásico en su conjunto, tal como al menos un 25 % en peso. Debería formar no más de un 40 % en peso del polímero tal como no más de un 35 % en peso del polímero heterofásico.

60 De ese modo, es preferente si la fracción de EPR del polímero en su conjunto es de un 20 a un 40 % en peso, tal como de un 20 a un 35 % en peso, o incluso más preferentemente de un 25 a un 35 % en peso.

El contenido de etileno de la fracción soluble de xileno, ($C2(XS)$) está entre un 70 y un 90 % en peso, preferentemente de un 71 a un 90 % en peso, lo más preferentemente de un 75 a un 85 % en peso.

65

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

- 5 Visto alternativamente, el contenido de etileno de la fase de EPR puede ser de un 70 a un 90 % en peso, tal como de un 71 a un 85 % en peso.

La fase de EPR es generalmente un copolímero aleatorio. Está preferentemente dispersa en la fase de matriz y eso se consigue de la mejor manera produciendo la fase de EPR después de la fase de matriz en una reacción de polimerización de múltiples etapas como se define posteriormente de forma adicional.

La temperatura de transición vítrea de la fase de EPR/soluble de xileno puede estar en el intervalo de -20 a -60 °C, tal como de -25 al -55 °C, lo más preferentemente de -30 a -45 °C.

- 15 La MFR₂ del componente soluble de xileno o la fase soluble de xileno es preferentemente más de 0,01 g/10 min, preferentemente más de 0,05 g/10 min, más preferentemente más de 0,1 g/10 min. El límite superior de la MFR₂ del componente soluble de xileno es preferentemente 2 g/10 min.

Si los valores de MFR de un componente no se pueden medir directamente, se pueden calcular a partir de mediciones de la viscosidad intrínseca basándose en las correlaciones que se definen en C. Grein, M. Gahleitner, B. Knogler y 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 (denominada en ocasiones fracción XCS), la MFR de componente de matriz de un copolímero de impacto se puede calcular usando una regla de mezcla logarítmica, es decir usando la siguiente ecuación

$$25 \quad \text{MFR(Total)} = 10^{(1 - w(\text{EPR}))\log_{10}(\text{MFR(Matriz)}) + w(\text{EPR})\log_{10}(\text{MFR(XCS)})}$$

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

30 Propiedades del polímero

El polímero de la invención es un copolímero de etileno/propileno heterofásico. Por heterofásico se pretende indicar que el polímero contiene tanto una parte cristalina como una parte amorfa. Se debe preparar usando un material catalizador de sitio individual, por ejemplo uno como se define en el presente documento.

El polímero en su conjunto tiene una fracción soluble de xileno (XS) de un 20 a un 40 % en peso, tal como de un 20 a un 35 % en peso, o de un 25 a un 35 % en peso.

- 40 También es un rasgo preferente de la reivindicación 1 que la viscosidad intrínseca (IV) de la parte XS del polímero en su conjunto sea mayor que la viscosidad intrínseca (IV) de la parte insoluble de xileno en su conjunto (IV(XI)). La diferencia puede ser 0,1 dl/g o más, por ejemplo 0,2 dl/g o más, tal como 0,5 dl/g o más.

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

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

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

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

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

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

La IV real de la fase de EPR o la IV real de la fracción XS puede estar en el intervalo de 3 a 5 dl/g, tal como de 3 al 4 dl/g.

65 Preferentemente, donde la viscosidad intrínseca de la fracción soluble de xileno de dicho copolímero de propileno y etileno heterofásico es mayor que la viscosidad intrínseca de la fracción insoluble de xileno de dicho copolímero que

la diferencia es al menos 0,2 dl/g, tal como al menos 0,5 dl/g.

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

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

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

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

Es preferente si la MFR_{2g} global del copolímero de la invención está en el intervalo de 0,5 a 100 g/10 min, preferentemente de 0,7 a 60 g/10 min, más preferentemente de 1 a 40 g/10 min, especialmente de 2 a 20 g/10 min, lo más especialmente de 2 a 15 g/10 min.

El contenido de etileno del polímero en su conjunto puede estar en el intervalo de un 10 a un 45 % en peso, tal como de un 15 a un 40 % en peso.

La incorporación del comonómero reduce tanto el punto de fusión como la cristalinidad del polímero de polipropileno, y por lo tanto la entalpía de fusión según se determina en DSC (norma ISO 3146).

Sin embargo, en particular es preferente que la fase de EPR que se ha definido anteriormente sea parcialmente cristalina en lugar de amorfa. Un polímero es amorfo cuando no tiene ningún orden o estructura cristalina definidos, expresado como la falta de punto de fusión y ninguna entalpía de fusión cuando se investiga mediante DSC. La expresión "parcialmente cristalino" implica aquí que el copolímero heterofásico de la invención tiene cristalinidad a un nivel que corresponde a una entalpía de fusión de 10 a 30 J/g cuando se mide a temperaturas de hasta 130 °C, es decir, la entalpía de fusión del pico de polietileno en el polímero. Un intervalo preferente es de 13 a 25 J/g. Por lo tanto, estos valores indican un grado considerable de cristalinidad en una fase soluble de xileno con tal contenido alto de etileno.

Preferentemente, la fracción de la matriz de polipropileno presente tiene una entalpía de fusión de 40 a 90 J/g a una temperatura de fusión de 130 a 170 °C.

De ese modo, el polímero heterofásico de la invención exhibirá dos puntos de fusión que corresponden a la fase de matriz y la fase de EPR del polímero. De ese modo, se mide DSC en el polímero en su conjunto y exhibe dos picos (el pico de PP y el pico de EPR cristalino (o PE)). La entalpía de fusión H_m de este "pico de PE" es importante y debe estar entre 10 y 30 J/g. Esto indica que la fracción de EPR es parcialmente cristalina. Una cristalinidad demasiado baja conduce a un peor rendimiento mecánico especialmente en términos de resistencia al impacto y rendimiento de BDTT. Una cristalinidad demasiado alta conduce a una reducción en la solubilidad de xileno y una caída en la resistencia al impacto. Por lo tanto, el uso de una cristalinidad moderada junto con un alto contenido de etileno en la fracción XS maximiza el rendimiento mecánico.

El modelo de tracción de los polímeros heterofásicos de la invención puede ser al menos 800 MPa, tal como al menos 900 MPa, preferentemente al menos 950 MPa. Los valores de los módulos de tracción que observan los presentes inventores son muy altos dada la naturaleza de los polímeros que se reivindican en el presente documento.

Un rasgo de la invención es que las propiedades de impacto del polímero heterofásico son excelentes. Las propiedades de impacto, según se miden mediante la resistencia al impacto con instrumento ranurado de Charpy (norma ISO 179 1eA) a 23 °C son preferentemente 40 kJ/m² o más, tal como 50 kJ/m² o más, especialmente 60 kJ/m² o más. A -20 °C, los valores son 6,0 kJ/m² o más, tal como 7,0 kJ/m² o más.

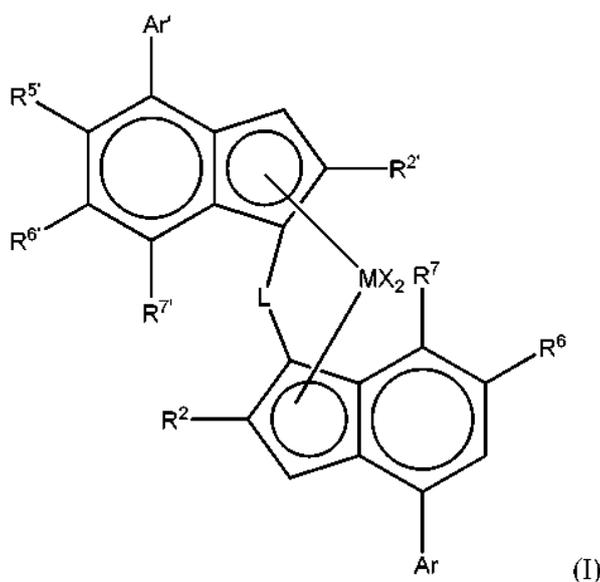
Los polímeros de la invención tienen excelentes temperaturas de transición de quebradizo a dúctil (BDTT). La transición BDTT se produce preferentemente a una temperatura de 10 °C o menos, tal como 5 °C o menos, más preferentemente 0 °C o menos, determinada a partir de la resistencia al impacto con instrumento de Charpy de acuerdo con la norma ISO 179-2:2000.

Los polímeros de la invención pueden poseer dos puntos de fusión. El primer punto de fusión debería ser menos de 130 °C y el segundo mayor de 130 °C. El punto de fusión menor está preferentemente en el intervalo de 40 a 80 °C, tal como de 50 a 75 °C.

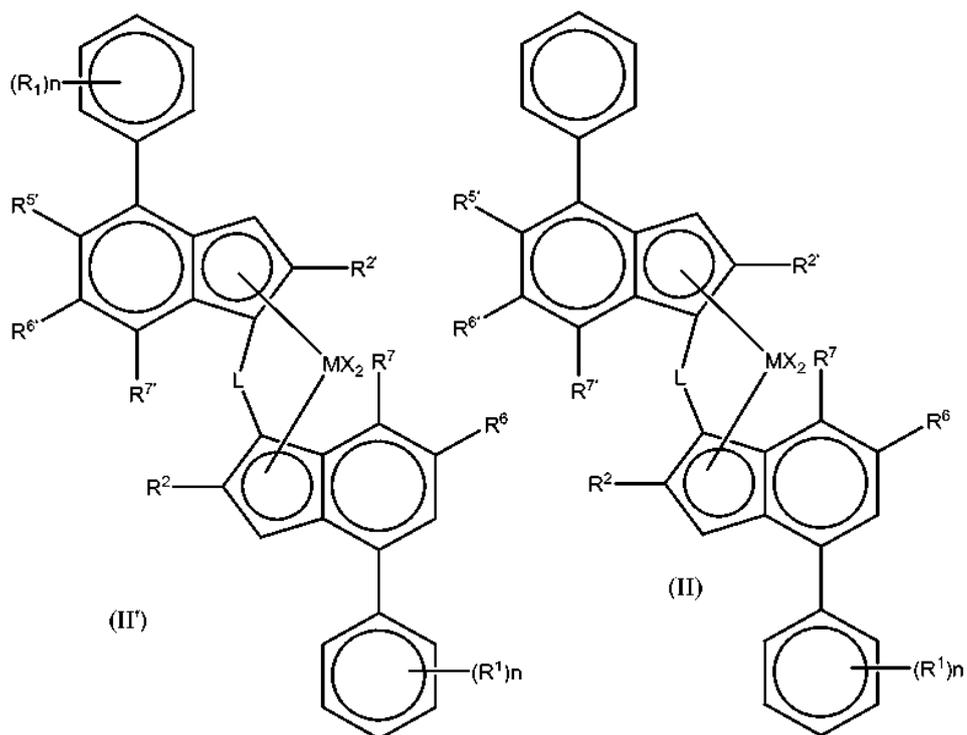
El punto de fusión mayor está idealmente en el intervalo de 135 a 160 °C, tal como de 140 a 160 °C, especialmente de 140 a 155 °C.

Catalizador

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



- 10 en la que
 M es circonio o hafnio;
 cada X es un ligando sigma;
 15 L es un puente divalente seleccionado entre -R'₂C-, -R'₂C-CR'₂-, -R'₂Si-, -R'₂Si-SiR'₂-, -R'₂Ge-, en el que cada R' es independientemente un átomo de hidrógeno, hidrocarbilo C₁-C₂₀, tri(alquil C₁-C₂₀)sililo, arilo C₆-C₂₀, arilalquilo C₇-C₂₀ o alquilarilo C₇-C₂₀;
 R² y R^{2'} son cada uno independientemente un radical hidrocarbilo C₁-C₂₀ que contiene opcionalmente uno o más heteroátomos de los grupos 14-16;
 20 R^{5'} es un grupo hidrocarbilo C₁₋₂₀ que contiene uno o más heteroátomos de los grupos 14-16 opcionalmente sustituido con uno o más átomos de halo;
 R⁶ y R^{6'} son cada uno independientemente hidrógeno o un grupo hidrocarbilo C₁₋₂₀ que contiene opcionalmente uno o más heteroátomos de los grupos 14-16;
 25 R⁷ y R^{7'} son cada uno independientemente hidrógeno o grupo hidrocarbilo C₁₋₂₀ que contiene opcionalmente uno o más heteroátomos de los grupos 14-16;
 Ar es independientemente un grupo arilo o heteroarilo que tiene hasta 20 átomos de carbono opcionalmente sustituido con uno o más grupos R¹;
 Ar' es independientemente un grupo arilo o heteroarilo que tiene hasta 20 átomos de carbono opcionalmente sustituido con uno o más grupos R¹;
 30 cada R¹ es un grupo hidrocarbilo C₁₋₂₀ o dos grupos R¹ en átomos de carbono adyacentes tomados conjuntamente pueden formar un anillo no aromático de 5 o 6 miembros condensado con el grupo Ar, estando dicho anillo opcionalmente sustituido con uno o más grupos R⁴;
 cada R⁴ es un grupo hidrocarbilo C₁₋₂₀.
 35 Tales catalizadores se describen en el documento de Patente WO2013/007650 que se incorpora al presente documento por referencia. De ese modo, los complejos preferentes de uso en la invención son de fórmula (II') o (II)



en las que

M es circonio o hafnio;

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

L es un puente divalente seleccionado entre -R'₂C-, -R'₂C-CR'₂-, -R'₂Si-, -R'₂Si-SiR'₂-, -R'₂Ge-, en el que cada R' es independientemente un átomo de hidrógeno, alquilo C₁₋₂₀, cicloalquilo C₃₋₁₀, tri(alquil C₁₋₂₀)sililo, arilo C₆₋₂₀, arilalquilo C₇₋₂₀ o alquilarilo C₇₋₂₀;

10 cada R² o R^{2'} es un grupo alquilo C₁₋₁₀;

R^{5'} es un grupo alquilo C₁₋₁₀ o un grupo Z'R³;

R⁶ es hidrógeno o un grupo alquilo C₁₋₁₀;

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

R⁷ es hidrógeno, un grupo alquilo C₁₋₆ o un grupo ZR³;

15 R^{7'} es hidrógeno o un grupo alquilo C₁₋₁₀;

Z y Z' son independientemente O o S;

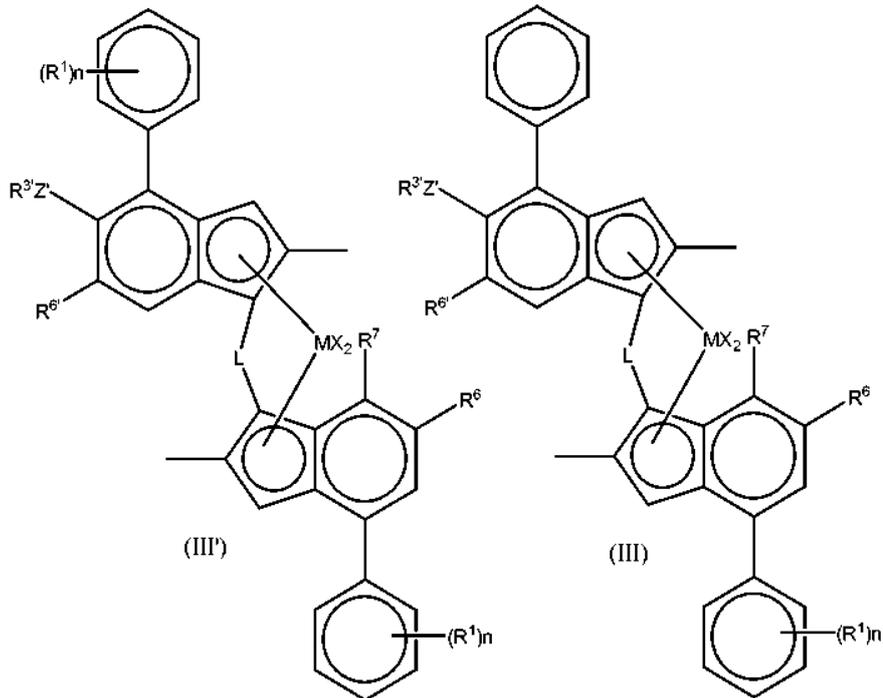
R³ es un grupo alquilo C₁₋₁₀, o un grupo arilo C₆₋₁₀ opcionalmente sustituido con uno o más grupos halo;

R^{3'} es un grupo alquilo C₁₋₁₀;

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

20 y cada R¹ es independientemente un grupo hidrocarbilo C₁₋₂₀, por ejemplo un grupo alquilo C₁₋₁₀.

Los complejos preferentes adicionales de uso en la invención son 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, un grupo alcoxi C₁₋₆, alquilo C₁₋₆, un grupo fenilo o bencilo;

5 L es un puente divalente seleccionado entre -R'₂C- o -R'₂Si- en el que cada R' es independientemente un átomo de hidrógeno, alquilo C₁₋₂₀ o cicloalquilo C₃₋₁₀;

R⁶ es hidrógeno o un grupo alquilo C₁₋₁₀;

R⁶ es un grupo alquilo C₁₋₁₀ o un grupo arilo C₆₋₁₀;

10 R⁷ es hidrógeno, alquilo C₁₋₆ u Oalquilo C₁₋₆;

Z' es O o S;

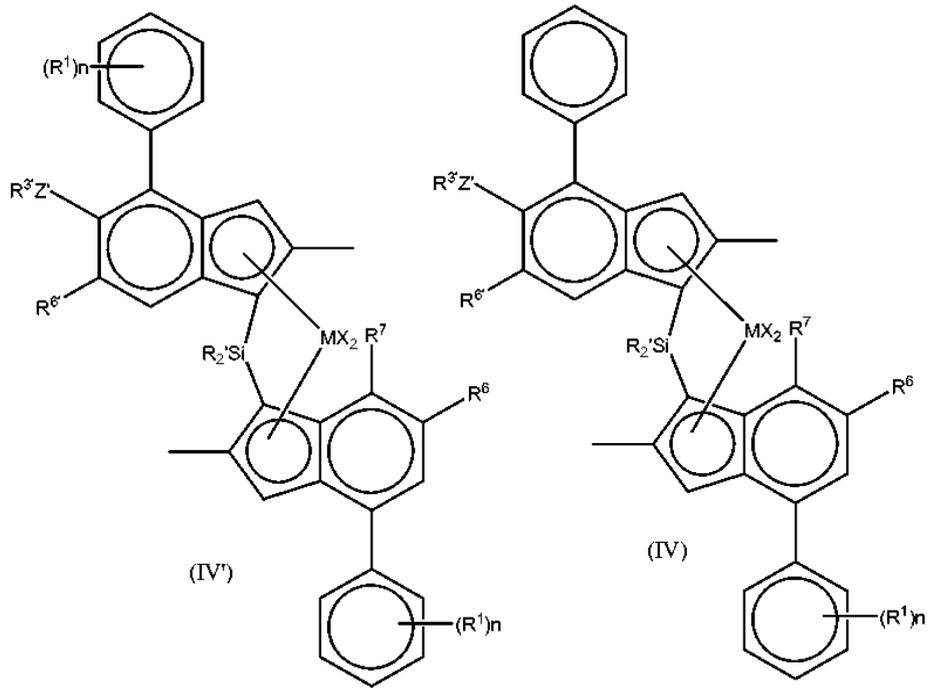
R³ es un grupo alquilo C₁₋₁₀, o un grupo arilo C₆₋₁₀ opcionalmente sustituido con uno o más grupos halo;

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

cada R¹ es independientemente un grupo alquilo C₁₋₁₀.

15

Los complejos preferentes adicionales de uso en la invención son 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, un grupo alcoxi C_{1-6} , alquilo C_{1-6} , un grupo fenilo o bencilo;

5 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 un grupo arilo C_{6-10} ;

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

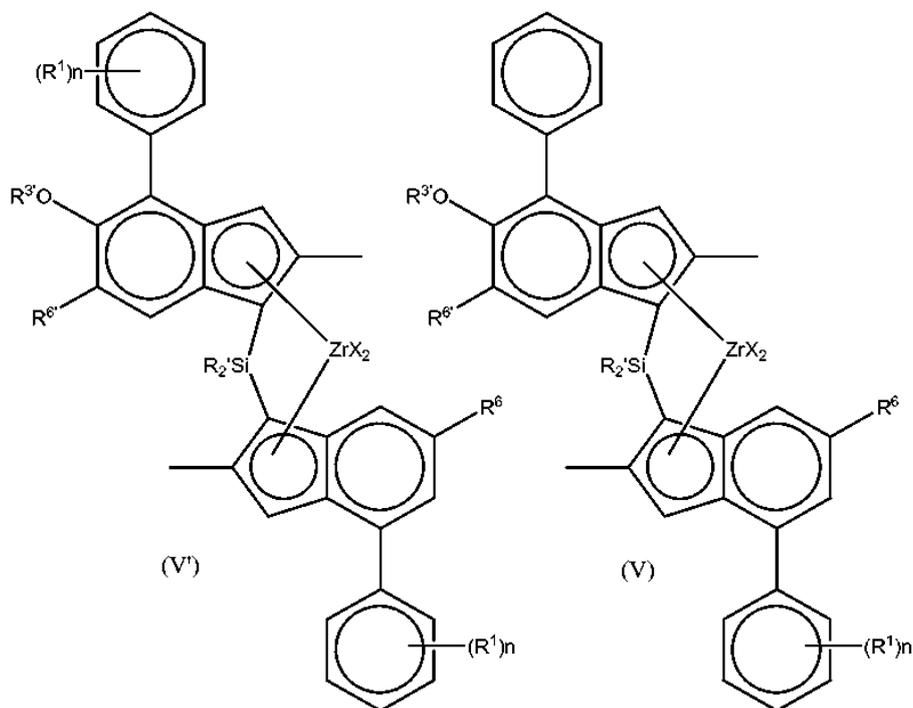
10 Z' es O o S;

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

n es independientemente 0, 1 a 2; y

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

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



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

5 R¹ es independientemente un grupo alquilo C₁₋₆ o cicloalquilo C₃₋₁₀;

R¹ es independientemente a alquilo C₃₋₈;

R⁶ es hidrógeno o un grupo alquilo C₃₋₈;

R⁶ es un grupo alquilo C₃₋₈ o un grupo arilo C₆₋₁₀;

10 R³ es un grupo alquilo C₁₋₆, o un grupo alquilo C₆₋₁₀ opcionalmente sustituido con uno o más grupos halo; y n es independientemente 0, 1 o 2.

Algunos compuestos particulares de la invención incluyen:

15 *rac-anti*-Me₂Si(2-Me-4-Ph-6-*t*Bu-Ind)(2-Me-4-Ph-5-OMe-6-*t*Bu-Ind)ZrCl₂;

rac-anti-Me₂Si(2-Me-4-(*p*-*t*BuPh)-Ind)(2-Me-4-Ph-5-OMe-6-*t*Bu-Ind)ZrCl₂;

rac-anti-Me₂Si(2-Me-4-(3,5-di-*t*BuPh)-6-*t*Bu-Ind)(2-Me-4-Ph-5-OMe-6-*t*Bu-Ind)ZrCl₂;

rac-anti-Me₂Si(2-Me-4-Ph-6-*t*Bu-Ind)(2-Me-4,6-di-Ph-5-OMe-Ind)ZrCl₂;

rac-anti-Me₂Si(2-Me-4-(*p*-*t*BuPh)-Ind)(2-Me-4-Ph-5-OC₆F₅)-6-*i*Pr-Ind)ZrCl₂;

rac-anti-Me(CyHex)Si(2-Me-4-Ph-6-*t*Bu-Ind)(2-Me-4-Ph-5-OMe-6-*t*Bu-Ind)ZrCl₂;

20 *rac-anti*-Me₂Si(2-Me-4-(3,5-di-*t*BuPh)-7-Me-Ind)(2-Me-4-Ph-5-OMe-6-*t*Bu-Ind)ZrCl₂;

rac-anti-Me₂Si(2-Me-4-(3,5-di-*t*BuPh)-7-OMe-Ind)(2-Me-4-Ph-5-OMe-6-*t*Bu-Ind)ZrCl₂;

rac-anti-Me₂Si(2-Me-4-(*p*-*t*BuPh)-6-*t*Bu-Ind)(2-Me-4-Ph-5-OMe-6-*t*Bu-Ind)ZrCl₂;

rac-anti-Me₂Si(2-Me-4-(*p*-*t*BuPh)-Ind)(2-Me-4-(4-*t*BuPh)-5-OMe-6-*t*Bu-Ind)ZrCl₂;

rac-anti-Me₂Si(2-Me-4-(*p*-*t*BuPh)-Ind)(2-Me-4-(3,5-*t*Bu₂Ph)-5-OMe-6-*t*Bu-Ind)ZrCl₂;

25 *rac-anti*-Me₂Si(2-Me-4-(*p*-*t*BuPh)-Ind)(2-Me-4-Ph-5-OiBu-6-*t*Bu-Ind)ZrCl₂;

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

Cocatalizador

30 Para formar una especie catalítica activa normalmente es necesario emplear un cocatalizador como se conoce bien en la técnica. Los cocatalizadores que comprenden uno o más compuestos de los metales del Grupo 13, tales como compuestos de organoaluminio o boratos usados para activar catalizadores de metaloceno son adecuados para su uso en la presente invención. De ese modo, el cocatalizador es preferentemente un alumoxano, tal como MAO.

35 También se pueden emplear cocatalizadores de borato. El uso de B(C₆F₅)₃, C₆H₅N(CH₃)₂H:B(C₆F₅)₄, (C₆H₅)₃C:B(C₆F₅)₄ o Ni(CN)₄[B(C₆F₅)₃]₄²⁻ es especialmente preferente. Algunos cocatalizadores adecuados se describen en el documento de Patente WO2013/007650.

El experto en la materia conoce bien las cantidades adecuadas de cocatalizador.

40

Fabricación

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

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

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

20 Prepolimerización del catalizador

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

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

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

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

50 Como monómeros en la etapa de prepolimerización del catalizador se usan preferentemente alfa-olefinas. Se usan preferentemente olefinas C₂-C₁₀, tales como etileno, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno, estireno y vinilciclohexeno. Las alfa-olefinas más preferentes son etileno y propileno. La prepolimerización del catalizador se puede llevar a cabo en fase gaseosa o en un diluyente inerte, por lo general aceite o un hidrocarburo fluorado, preferentemente en hidrocarburos fluorados o en una mezcla de hidrocarburos fluorados. Se usan preferentemente hidrocarburos perfluorados. El punto de fusión de tales hidrocarburos (per)fluorados está por lo general en el intervalo de 0 a 140 °C, preferentemente de 30 a 120 °C, tal como de 50 a 110 °C.

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

La presión en el vaso de polimerización es preferentemente mayor que la presión atmosférica para minimizar el lixiviado eventual de aire y/o humedad al interior del vaso del catalizador. Preferentemente, la presión está en el intervalo de al menos 1 a 15 bar, preferentemente de 2 a 10 bar. El vaso de prepolimerización se mantiene preferentemente en una atmósfera inerte, tal como en atmósfera de nitrógeno o argón o una atmósfera similar.

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

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

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

15 Polimerización

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

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

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

30 De forma ideal, el proceso de la invención emplea tres reactores principales, un primer reactor que opera en masa, un primer reactor de fase gaseosa y un segundo reactor de fase gaseosa. El proceso también puede utilizar una etapa de prepolimerización.

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

40 Por lo tanto, de forma ideal, se forma una matriz de homopolímero de propileno en una etapa en masa y una primera etapa en fase gaseosa, y se forma una fase parcialmente cristalina del copolímero de propileno y etileno en la segunda etapa en fase gaseosa.

45 Para las reacciones de copolimerización en masa y en fase gaseosa, la temperatura de reacción usada estará generalmente en el intervalo de 60 a 115 °C (por ejemplo, de 70 a 110 °C), la presión del reactor estará generalmente en el intervalo de 10 a 40 bar para las reacciones en fase gaseosa operando la polimerización en masa a presiones ligeramente mayores. El tiempo de residencia será generalmente de 0,25 a 8 horas (por ejemplo, de 0,3 a 3 horas). El gas usado será el monómero opcionalmente en forma de una mezcla con un gas no reactivo tal como nitrógeno o propano. Es un rasgo particular de la invención que la polimerización tenga lugar a temperaturas de al menos 60 °C.

50 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 se conoce bien en la técnica, se puede usar hidrógeno para controlar el peso molecular del polímero.

55 Los copolímeros heterofásicos se pueden preparar con el catalizador de la invención y la actividad de este catalizador en fase tanto líquida como gaseosa es mucho mejor que la obtenida con un metaloceno convencional. La mayor actividad en la fase en masa y gaseosa hace a los de la invención el catalizador preferente.

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

- 65
- alta actividad en la polimerización de propileno en masa;
 - incorporación de etileno mejorada en los copolímeros de propileno;

- alta actividad obtenida en la copolimerización de C2/C3 en fase gaseosa;
- buena morfología de polímero.

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

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

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

20 El copolímero de polipropileno heterofásico se podría mezclar con un polipropileno que tenga una MFR_2 mayor, tal como al menos 10 g/10 min. En particular, se puede mezclar con polipropilenos usados en partes de automóviles. Tales polipropilenos pueden ser homopolímeros. Preferentemente, no serán otros polímeros elastoméricos tales como otros EPR.

25 Los polímeros de la invención son útiles en la fabricación de una diversidad de artículos finales tales como películas (películas fundidas, sopladadas o BOPP), artículos moldeados (por ejemplo, artículos moldeados por inyección, moldeados por soplado, rotomoldeados), revestimientos por extrusión, etc. Preferentemente, los artículos que comprenden las películas de la invención se usan en envasado. El envasado de interés incluye sacos pesados para envasado, películas higiénicas, películas para laminación, y películas para envasado blando.

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

35 A continuación la invención se ilustrará por referencia a los siguientes ejemplos y figuras no limitantes. La Figura 1 muestra la relación entre IV y el contenido de C2 de la fracción XS en el polímero de la invención. La Figura 2 muestra la relación entre el % en peso de C2(XS) y la cristalinidad medida como ΔH_m .

Las Figuras 3 y 4 muestran los datos de impacto de Charpy para polímeros de la invención frente a polímeros comparativos.

40 Métodos de medición:

Método DSC:

45 El punto de fusión (T_m), la entalpía de fusión (H_m) y la temperatura de cristalización (T_c) se determinaron en un instrumento DSC200 TA de acuerdo con la norma ISO 3146, colocando una muestra de polímero de 5-7 mg, en un portamuestras de aluminio cerrado de DSC, calentando la muestra de -10 °C a 210 °C a 10 °C/min, manteniendo durante 5 min a 210 °C, enfriando de 210 °C a -10 °C, manteniendo durante 5 min a -10 °C, calentando de -10 °C a 210 °C a 10 °C/min. El valor de T_m informado es el máximo de la curva del segundo barrido de calentamiento y T_c es el máximo de la curva del barrido de enfriamiento. Si está presente más de un pico de fusión, se pueden identificar un valor distinto para T_m y H_m para la parte de PP y de PE, estando $T_m(PE)$ en el intervalo de 0 a 130 °C y estando $T_m(PP)$ en el intervalo de 131 a 170 °C.

55 Velocidad de flujo de fusión

La velocidad de flujo de fusión (MFR) se determina de acuerdo con la norma ISO 1133 y se indica en g/10 min. La MFR es una indicación de la fluidez, y por lo tanto de la procesabilidad, del polímero. Cuanto mayor es la velocidad de flujo de fusión, menor es la viscosidad del polímero. La MFR se determina a 230 °C y se puede determinar con cargas tales como 2,16 kg (MFR2).

60 La MFR de la fracción XS también se puede calcular a partir de la viscosidad intrínseca (IV) de dicha fracción usando las correlaciones que se definen en C. Grein, M. Gahleitner, B. Knogler y 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 de componente de matriz de un copolímero de impacto se puede calcular usando una regla de mezcla logarítmica, es decir, suponiendo la validez de la siguiente ecuación

65

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

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

5 La viscosidad intrínseca se mide de acuerdo con la norma 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.

10 GPC: promedios de peso molecular, distribución de peso molecular, e índice de polidispersidad (Mn, Mw, Mw/Mn)
 Los promedios de peso molecular (Mw, Mn), la distribución de peso molecular (MWD) y su amplitud, descrita mediante el índice de polidispersidad, $\text{PDI} = \text{Mw}/\text{Mn}$ (en el que Mn es el peso molecular promedio en número y Mw es el peso molecular promedio en peso) se determinaron mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) de acuerdo con las normas ISO 16014-4:2003 y ASTM D 6474-99. Se usó un instrumento Waters GPCV2000, equipado con detector de índice de refracción diferencial y viscosímetro en línea con 2 x GMHXL-HT y 1 x G7000HXL-HT
 15 columnas de gel TSK de Tosoh Bioscience y 1,2,4-triclorobenceno (TCB, estabilizado con 250 mg/l de 2,6-diterc-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 conjunto de columnas se calibró usando calibración universal (de acuerdo con la norma ISO 16014-2:2003) con al menos 15 patrones de poliestireno (PS) de MWD reducida en el intervalo de 1 kg/mol a 12.000 kg/mol. Las constantes de Mark Houwink para PS, PE y PP usadas son como para la norma ASTM D 6474-99.
 20 Todas las muestras se prepararon por disolución de 0,5-4,0 mg de polímero en 4 ml (a 140 °C) de TCB estabilizado (el mismo que en la fase móvil) y manteniendo durante un máximo de 3 horas a un máximo de 160 °C con agitación suave continua antes de la toma de muestras en el instrumento de GPC.

Determinación de la fracción soluble de xileno (XS):

25 La fracción soluble de xileno (XS) como se define y se describe en la presente invención se determina de acuerdo con la norma ISO 16152 como sigue a continuación: se disolvieron 2,0 g del polímero en 250 ml de p-xileno a 135 °C con agitación. Después de 30 minutos, se dejó que la solución se enfriara durante 15 minutos a temperatura ambiente y a continuación 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 vaso de 100 ml se evaporó en flujo de nitrógeno y el residuo se secó al vacío a 90 °C hasta que se alcanzó un peso constante. La fracción soluble de xileno (porcentaje) se puede determinar como sigue a continuación:

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

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

Contenido de etileno (C2 por FTIR)

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

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

donde

A = área del pico de absorción a 733 cm^{-1}

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

Etot = contenido de C2 (% en peso)

55 a, b son constantes de calibración determinadas por correlación de patrones de calibración múltiples de un contenido de etileno conocido que se determinan mediante espectroscopía de RMN ^{13}C para A/R.

El resultado se informó como el promedio de dos mediciones.

60 Temperaturas de transición vítrea - DMTA

Los datos de análisis dinámico-mecánico (DMTA) se abstuvieron de acuerdo con la norma ISO 6721-1 (Principios generales) y 6721-7 (método de Vibración torsional sin resonancia).

65

Montaje experimental:

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

10 Preparación de la muestra

10 Se moldearon por compresión microgránulos secos estabilizados a 210 °C (tiempo de gel de 5 min, tiempo de presión de 25 bar/3 min, velocidad de enfriamiento de 25 bar/15 K/min, temperatura de desmoldeado de 40 °C) en un molde de 100 x 100 x 1 mm. Únicamente a partir de placas homogéneas exentas de burbujas, se perforaron tiras de 40 x 10 x 1 mm³ y se acondicionaron al menos 96 horas a temperatura ambiente.

15 Realización del experimento:

20 El dispositivo se enfrió con la muestra sujeta a la temperatura inicial (estándar -130 °C). Después de un tiempo de retraso de 5 min, el experimento se inicia con una frecuencia de ensayo de 1 Hz, una velocidad de calentamiento de 2K/min y una tensión γ de un 0,1 %. Las mediciones se llevan a cabo en una atmósfera inerte (nitrógeno) y con una fuerza de tracción (vertical) de 50 g (+/- 20 g).

25 La dependencia con la temperatura del módulo de almacenamiento G' , el módulo de pérdida G'' , y la tangente del ángulo de pérdida $\text{tg}(\delta)$ se usó 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 $\text{tg}(\delta)$ frente a la curva de temperatura (pico de la curva).

30 Resistencia al impacto ranurada de Charpy

La resistencia al impacto de Charpy se determinó de acuerdo con la norma ISO 179-1eA:2000 en muestras ranuradas en V de 80 x 10 x 4 mm³ a 23 °C (resistencia al impacto de Charpy (23 °C)) y -20 °C (resistencia al impacto de Charpy (-19 °C)). Se usó una velocidad de impacto estándar de 2,9 m/s.

35 Las muestras de ensayo que tenían unas dimensiones de 80 x 10 x 4 mm³ se cortaron desde la parte central de muestras de múltiples barras ISO preparadas mediante moldeado por inyección de acuerdo con la norma ISO 1873-2.

40 Temperatura de transición de quebradizo a dúctil

La determinación de la temperatura de transición de quebradizo a dúctil (BDTT) se basa en los valores $a(\text{cN})$ que se determinan a partir de la resistencia al impacto con instrumento de Charpy de acuerdo con la norma ISO 179-2:2000 en muestras ranuradas en V con una geometría de 80 x 10 x 4 mm³ según se requiere en la norma ISO 179-1eA.

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

50 Módulo de tracción

55 Las propiedades de tracción se determinaron de acuerdo con la norma ISO 527-2 (velocidad de cabeza de estrella = 50 mm/min; 23 °C) usando muestras moldeadas por inyección como se describe en la norma EN ISO 1873-2 (múltiples barras ISO, forma de hueso de perro, 4 mm de espesor).

Grado de polimerización

Calculado como peso de matriz de polímero/peso de catalizador sólido antes de la etapa de prepolimerización.

60 A continuación la invención se describirá por referencia a los siguientes ejemplos no limitantes.

Ejemplos

Preparación de catalizador:

- 5 Los catalizadores usados se prepararon siguiendo los procedimientos generales que se describen en el documento de Patente WO2013/007650 para preparar el catalizador E2P, usando el mismo complejo de metaloceno (E2 en el documento de Patente WO2013/007650) dicloruro de *rac-anti*-dimetilsilanodiil(2-metil-4-(4'-*terc*-butilfenil)inden-1-il)(2-metil-4-fenil-5-metoxi-6-*terc*-butilinden-1-il)circonio (MC1) (catalizador 1 y 2) o el metaloceno relacionado
10 racémico dicloruro de *anti*-dimetilsilanodiil[2-metil-4-(4-*terc*-butilfenil)-inden-1-il][2-metil-4-(4-*terc*-butilfenil)-5-metoxi-6-*terc*-butilinden-1-il]circonio (MC2) (catalizador 3).

Su composición se indica a continuación: Tabla 1

Catalizador	Al/Zr (proporción molar) en catalizador sin prepolimerizar	Grado de prepolimerización	MC en catalizador prepolimerizado
	Mol/mol	p/p	#
1	242	3,2	1,24
2	250	3,5	1,12
3	440	3,4	0,65

- 15 Los procedimientos se describen con detalle continuación:

Catalizador 1

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

- 35 Prepolimerización fuera de línea del catalizador (prepolimerización): el catalizador anterior se prepolimerizó de acuerdo con el siguiente procedimiento: el experimento de prepolimerización fuera de línea se realizó en un reactor de presión de 125 ml equipado con líneas de alimentación de gas y un agitador de cabecera. Se cargaron perfluoro-1,3-dimetilciclohexano (15 cm³) seco y desgasificado y 557,3 mg del catalizador que se va a prepolimerizar en el reactor en el interior de una caja de guantes y el reactor se selló. A continuación el reactor se sacó de la caja de guantes y se colocó en el interior de un baño refrigerado con agua mantenido a 25 °C. Se conectaron el agitador de cabecera y las líneas de alimentación y la velocidad de agitación se ajustó a 450 rpm. El experimento se inició abriendo la alimentación de propileno en el reactor. La alimentación de propileno se dejó abierta y el consumo de monómero se compensó manteniendo constante la presión total en el reactor (aproximadamente 5 barg). El experimento se continuó hasta un tiempo de polimerización (14 min) suficiente para proporcionar el grado de polimerización deseado (DP = 3,2). La reacción se detuvo evaporando instantáneamente los componentes volátiles.
45 En el interior de la caja de guantes, el reactor se abrió y el contenido se vertió en un vaso de vidrio. El perfluoro-1,3-dimetilciclohexano se evaporó hasta que se obtuvo un peso constante para producir 2,33 g del catalizador prepolimerizado.

Catalizador 2

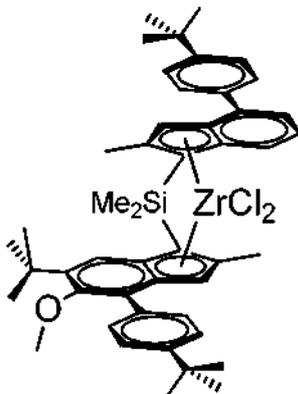
- 50 Síntesis del catalizador: en el interior de la caja de guantes, se mezclaron 80,0 ml de FluorN 474 seco y desgasificado con 2 ml de MAO en una botella con septo y se dejaron reaccionar durante una noche. Al día siguiente, se disolvieron 58,7 mg del metaloceno (0,076 mmol, 1 equivalente) con 4 ml de la solución de MAO en otra botella con septo y se mantuvieron en agitación en el interior de la caja de guantes.
55 Después de 60 minutos, se añadieron sucesivamente 1 ml de la solución de tensioactivo y los 4 ml de la solución de MAO-metaloceno a un reactor de vidrio de emulsión de 50 ml que contenía 40 ml de PFC a -10 °C y estaba

5 equipado con un agitador de cabecera (velocidad de agitación = 600 rpm). La cantidad total de MAO es 5 ml (300 equivalentes). Se formó inmediatamente una emulsión de color rojo y se agitó durante 15 minutos a -10 °C / 600 rpm. A continuación la emulsión se transfirió a través de un tubo de teflón de 2/4 a 100 ml de PFC caliente a 90 °C, y se agitó a 600 rpm hasta que se completó la transferencia, y a continuación la velocidad se redujo a 300 rpm. Después de 15 minutos de agitación, se retiró el baño de aceite y se desconectó el agitador. Se dejó que el catalizador sedimentara sobre la parte superior del PFC y después de 35 minutos el disolvente se retiró por extracción con sifón. El catalizador remanente se secó durante 2 horas a 50 °C sobre un flujo de argón. Se obtuvieron 0,81 g de un catalizador sólido de color rojo.

10 Prepolimerización fuera de línea del catalizador (prepolimerización): el catalizador anterior se prepolimerizó de acuerdo con el siguiente procedimiento: el experimento de prepolimerización fuera de línea se realizó en un reactor de presión de 125 ml equipado con líneas de alimentación de gas y un agitador de cabecera. Se cargaron perfluoro-1,3-dimetilciclohexano (15 cm³) seco y desgasificado y 801,7 mg del catalizador que se va a prepolimerizar en el reactor en el interior de una caja de guantes y el reactor se selló. A continuación el reactor se sacó de la caja de guantes y se colocó en el interior de un baño refrigerado con agua mantenido a 25 °C. Se conectaron el agitador de cabecera y las líneas de alimentación y la velocidad de agitación se ajustó a 450 rpm. El experimento se inició abriendo la alimentación de propileno en el reactor. La alimentación de propileno se dejó abierta y el consumo de monómero se compensó manteniendo constante la presión total en el reactor (aproximadamente 5 barg). El experimento se continuó hasta un tiempo de polimerización (17 min) suficiente para proporcionar el grado de polimerización deseado (DP = 3,5). La reacción se detuvo evaporando instantáneamente los componentes volátiles. En el interior de la caja de guantes, el reactor se abrió y el contenido se vertió en un vaso de vidrio. El perfluoro-1,3-dimetilciclohexano se evaporó hasta que se obtuvo un peso constante para producir 3,59 g del catalizador prepolimerizado.

25 Complejo de catalizador 3:

Como complejo de metalloceno se usó el dicloruro de *anti*-dimetilsilanodiil[2-metil-4-(4-*terc*-butilfenil)-inden-1-il][2-metil-4-(4-*terc*-butilfenil)-5-metoxi-6-*terc*-butil-inden-1-il]circonio racémico (MC2) de acuerdo con la siguiente fórmula



30 La síntesis del dicloruro de *anti*-dimetilsilanodiil[2-metil-4-(4-*terc*-butilfenil)-inden-1-il][2-metil-4-(4-*terc*-butilfenil)-5-metoxi-6-*terc*-butil-inden-1-il]circonio racémico se puede encontrar en el documento de Patente WO2013/007650.

35 Preparación del catalizador:

En el interior de la caja de guantes, se mezclaron 54 ml de una mezcla de éster de acrilato de perfluoroalquiletilo (usado como tensioactivo) con 2 ml de MAO en una botella con septo y se dejaron reaccionar durante una noche. Al día siguiente, se disolvieron 44,50 mg del metalloceno MC1 (0,051 mmol, 1 equivalente) con 4 ml de la solución de MAO en otra botella con septo y se mantuvieron en agitación en el interior de la caja de guantes.

45 Después de 60 minutos, se añadieron sucesivamente 1 ml de la solución de tensioactivo y los 4 ml de la solución de MAO-metalloceno a un reactor de vidrio de emulsión de 50 ml que contenía 40 ml de PFC a -10 °C y estaba equipado con un agitador de cabecera (velocidad de agitación = 600 rpm). La cantidad total de MAO es 5 ml (450 equivalentes). Se formó inmediatamente una emulsión de color rojo y se agitó durante 15 minutos a -10 °C / 600 rpm. A continuación la emulsión se transfirió a través de un tubo de teflón de 2/4 a 100 ml de PFC caliente a 90 °C, y se agitó a 600 rpm hasta que se completó la transferencia, y a continuación la velocidad se redujo a 300 rpm. Después de 15 minutos de agitación, se retiró el baño de aceite y se desconectó el agitador. Se dejó que el catalizador sedimentara sobre la parte superior del PFC y después de 35 minutos el disolvente se retiró por extracción con sifón. El catalizador remanente se secó durante 2 horas a 50 °C sobre un flujo de argón. Se obtuvieron 1,0 g de un catalizador sólido de color rojo.

Procedimiento de preactivación fuera de línea: el catalizador que se preparó anteriormente (MC1-Cat) se prepolimerizó de acuerdo con el siguiente procedimiento: los experimentos de prepolimerización fuera de línea se realizaron en un reactor de presión de 125 ml equipado con líneas de alimentación de gas y un agitador de 5
 10
 15
 20
 25
 30
 35
 40
 45

cabecera. Se cargaron perfluoro-1,3-dimetilciclohexano (PFC) (15 ml) seco y desgasificado y la cantidad deseada del catalizador MC1-Cat (604,6 mg) que se va a prepolimerizar en el reactor en el interior de una caja de guantes y el reactor se selló. A continuación el reactor se sacó de la caja de guantes y se colocó en el interior de un baño refrigerado con agua mantenido a 25 °C. Se conectaron el agitador de cabecera y las líneas de alimentación. El experimento se inició abriendo la alimentación de propileno en el reactor y ajustando la velocidad de agitación a 450 rpm. La alimentación de propileno se dejó abierta y el consumo de monómero se compensó manteniendo constante la presión total en el reactor (aproximadamente 5 barg). El experimento se continuó hasta un tiempo de polimerización (17,5 min) suficiente para proporcionar el grado de polimerización (DP) deseado. A continuación, el reactor se introdujo de nuevo en la caja de guantes antes de abrirse y el contenido se vertió en un vaso de vidrio. El PFC se evaporó hasta que se obtuvo un peso constante para producir 2,90 g del catalizador prepolimerizado. El grado de polimerización (DP) se determinó gravimétricamente y/o por análisis de la ceniza y/o el contenido de aluminio del catalizador. El grado de prepolimerización es 3,8 g (PP)/g (cat). El MC2-Cat prepolimerizado se marca como PMC2-Cat.

El catalizador (X) usado en EC3 se preparó como se describe en el ejemplo 10 del documento de Patente WO2010/052263.

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

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

Etapa 1: homopolimerización de propileno en masa

Una autoclave con agitación (agitador de hélice doble) con un volumen de 21,2 dm³ que contenía 0,2 bar-g de propileno, se llenó con una cantidad adicional de 3,97 kg propileno más la cantidad de H₂ indicada en la tabla. Después de añadir 0,73 mmol de trietilaluminio (Aldrich, solución 1 molar en n-hexano) usando una corriente de 250 g de propileno, la solución se agitó a 20 °C y 250 rpm durante 20 min. A continuación, el catalizador se inyectó como se describe a continuación. El catalizador sólido y prepolimerizado (tipo, cantidad y grado de polimerización como se enumera en las tablas) se cargó en un vial de acero inoxidable de 5 ml en el interior de una caja de guantes, el vial se unió a la autoclave, a continuación se añadió en la parte superior un segundo vial de 5 ml que contenía 4 ml de n-hexano y se presurizó con 10 bares de N₂, la válvula entre los dos viales se abrió y el catalizador sólido se puso en contacto con el hexano a presión de N₂ durante 2 s, y a continuación el reactor se lavó abundantemente con 250 g de propileno. La velocidad de agitación se aumentó a 250 rpm y se realizó la prepolimerización durante 10 min a 20 °C. Al final de la etapa de prepolimerización, la velocidad de agitación se aumentó a 350 rpm y la temperatura de polimerización se aumentó a 80 °C. Cuando la temperatura interna del reactor alcanzó 71 °C, se añadió la cantidad de H₂ indicada en la tabla con un flujo definido a través de un controlador de flujo de masa térmico. La temperatura del reactor se mantuvo constante durante la polimerización. El tiempo de polimerización se midió comenzando cuando la temperatura estaba 2 °C por debajo de la temperatura de polimerización establecida.

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

Después de que finalizara la etapa en masa, la velocidad de agitación se ajustó a 50 rpm y la presión del reactor se redujo a 0,5 bar por debajo de la presión establecida mediante purga. A continuación, la velocidad de agitación se ajustó a 250 rpm, la temperatura del reactor a 80 °C, y se dosificó la cantidad de H₂ indicada en la tabla a través de MFC. A continuación, los reactores P y T se mantuvieron constantes por alimentación de propileno través de MFC hasta que se hubo alcanzado el reparto objetivo.

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

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

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

reparto de caucho objetivo.

La reacción se detuvo ajustando la velocidad de agitación a 20 rpm, enfriando del reactor a 30 °C y evaporando instantáneamente los componentes volátiles.

5

Después de lavar abundantemente el reactor dos veces con N₂ y de un ciclo de vacío/N₂, se sacó el producto y se secó durante una noche en una campana de extracción humos. A 100 g del polímero, se añadieron como aditivos un 0,2 % en peso de Ionol y un 0,1 % en peso de PEPQ (disueltos en acetona) y a continuación se secaron durante una noche en una campana más 2 horas en un horno de secado al vacío a 60 °C.

10

Se presentan datos y resultados de polimerización adicionales en las tablas que siguen a continuación.

Ejemplo	catalizador	Tabla 2		Grado de prepolymerización	Cantidad de catalizador prepolymerizado	Tipo	Diluyente del catalizador	Cantidad de diluyente	TEA1 (1molar)	PREPOLIM.			ETAPA EN MASA				GP1 (homopolimerización)					
		T	Tempo de residencia							H2	Temperatura promedio en masa	H2 total	NL/min	Tempo de residencia	Temp.	Ptotal	H2	Velocidad de dosificación de H2	Tempo	Alimentación GP C3H6 (MFC)		
Ej1	2			3,5	203	*		4	0,73	20	10	0,0	80	4	1,8	30	80	36	3,5	1,8	20	4435
Ej2	3			3,8	154	*		4	0,73	20	10	0,0	80	5	1,8	20	80	36	3,0	1,8	20	4421
EC1	1			3,2	175	*		4	0,73	20	10	0,0	80	4	1,8	30	80	36	3,5	1,8	20	4438
EC2	2			3,5	200	*		4	0,73	20	10	0,0	80	4	1,8	30	80	36	3,5	1,8	20	4432
EC3	X			3,1	261	*		4	0,73	20	10	0,4	80	2	0,116	30	80	36	2,00	1,8	30	4424
EC4	3			3,8	148	*		4	0,73	20	10	0,4	80	2	0,116	30	80	36	3,0	1,8	20	4421

* hexano

GP(C2/C3)										RENDIMIENTO, MFR	
Temp GP	Ptotal	H2	Tiempo de residencia	Alimentación de transición C3H6 (MFC)	Alimentación de transición C2H4 (MFC)	Alimentación C2/C3 en la transición	Alimentación GP-C3H6 (MFC)	Alimentación GP-C2H4 (MFC)	Alimentación C2/C3 en peso	Rendimiento total	MFR (2,16)
°C	Barg	NL	Min	g	g	durante la transición	g	g		g	g/10 min)
Ej 1 80	34,1	1,100	20,5	33	418	12,90	100	396	3,96	470	3
Ej 2 80	25	1,100	74	34	404	11,76	86	319	3,71	413	10,0
EC1 80	29,8	1,480	42	83	501	5,99	220	366	1,66	645	5,7
EC2 80	25	1,100	47,17	14	411	29,03	31	285	9,19		7
EC3 80	29,9	0,317	66	53	396	7,50	111	326	2,94	416	13,3
EC4 80	25	1,100	71	85	375	4,41	171	256	1,50	432	9,8

Tabla 3

	reparto en masa	reparto gp1	reparto gp2	reparto en masa	reparto gp1	reparto gp2
	%	%	%	%	%	%
EJ1	38	32	31	EC2	47	30
EJ2	39	33	29	EC3	40	32
EC1	37	31	32	EC4	36	33
						23
						28
						30

Los resultados se presentan en las tablas 4 a 7. Los resultados de EC5 se obtuvieron a través de la repetición del ejemplo E1 del documento de Patente WO 2009/077034.

Tabla 4

Ejemplo	MFR(Matriz) g/10 min	MFR(total) g/10 min	IV(XI) dl/g	IV(XS) dl/g	Relación de IV	XS % en peso	C2(XS) % en peso	C2(total) % en peso	C2(XI) % en peso	Mw (XS)	Min (XS)	PDI (XS)
EJ1	35	3	1,64	3,46	2,11	29,2	79,3	23,3	0,0	290000	122000	2,4
EJ2	35	10	1,64	3,82	2,33	29,2	77,7	22,8	0,0			
EC1	35	5,7	1,64	2,65	1,62	35,5	68,4	24,5	0,0			
EC2	35	7	1,64	0,91	0,55	2,6	n.d.	23,1	0,0			
EC3	35	13,3	1,64	1,20	0,73	26,5	81,0	21,4	0,0			
EC4	35	9,8	1,64	2,33	1,42	30,8	56,6	17,8	0,0			
EC5	68	19	1,3	3,4	2,62	16,6	74,9					

Tabla 5 Propiedades mecánicas

	BDT/°C		NIS/ kJ/m ²		
	T _{pico}	-20 °C	Tipo de fallo	23 °C	Tipo de fallo
Ej. 1	-6	8,4	C	77,5	P
Ej. 2	-1	8,5	C	66,8	P
EC. 1	5	9,7	C	48,9	P
EC. 2	36	3,5	C	8,4	C
EC. 3	n. a.	2,0	C	8,8	C
EC. 4	14	8,1	C	52,6	P

Tabla 6

	Módulo de tracción MPa	Elongación en ruptura/ %	T _g (EPR)/°C	T _g (PP) /°C	G' @ 23 °C/MPa
Ej. 1	962	376	-35,4	1,6	320
Ej. 2	1105	419	-37,6	2,2	339
EC. 1	963	234	-52,0	2,0	530
EC. 2	1196	384	-120,0	3,1	488
EC. 3	1132	336	-46,5	2,8	451
EC. 4	1091	321	-51,4	2,6	368

Tabla 7

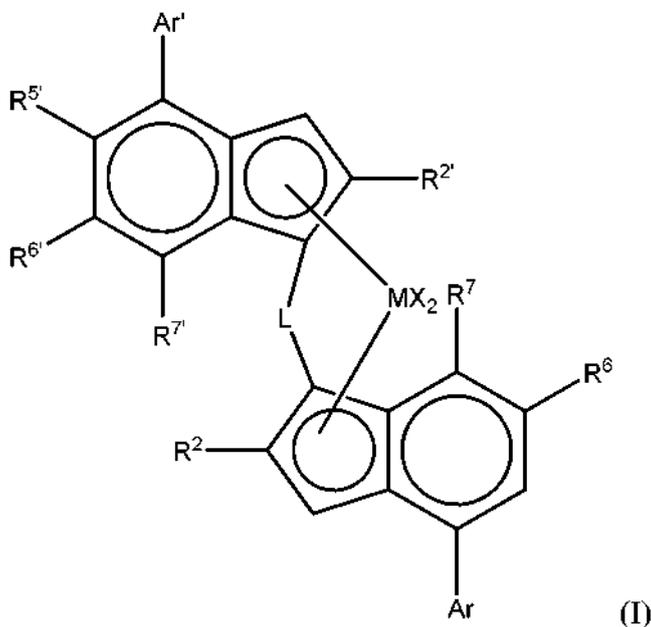
	DSC/Total					
	T _{m1} /°C	T _{m2} /°C	ΔH _{m1} / J/g	ΔH _{m2} / J/g	T _{c1} /°C	T _{c2} /°C
Ej. 1	64,3	148,8	23,4	67,8	48,0	109,5
Ej. 2	60,6	149,7	16,5	68,0	44,8	109,4
EC. 1	34,6	148,7	3,0	63,4		112,5
EC. 2	85,9	148,7	38,7	122,8	70,0	111,8
EC. 3	51,0	150,0	6,8	66,0		114,7
EC. 4	n.d.	149,9	n.d.	67,8	n.d.	110,8
EC. 5		157				

El punto de fusión T_{m1}/ΔH_{m1}/T_{c1} representa los valores para el componente de PE y el punto de fusión T_{m2}/ΔH_{m2}/T_{c2} representa los valores para el componente de PP.

REIVINDICACIONES

1. Un copolímero de propileno y etileno heterofásico que tiene una MFR_2 de 0,5 a 100 g/10 min determinada de acuerdo con la norma ISO 1133,
5 y obtenido usando catálisis de sitio individual que comprende:
(i) una matriz de homopolímero de propileno o copolímero de propileno y etileno que tiene hasta un 4 % en peso de etileno; y
(ii) un caucho de etileno y propileno (EPR) disperso en la matriz;
10 teniendo dicho copolímero de propileno y etileno heterofásico un contenido soluble en frío de xileno (XS) de un 20 a un 40 %, determinado de acuerdo con la norma ISO 16152;
en el que el contenido de etileno de la fracción soluble en frío de xileno de dicho copolímero de propileno y etileno heterofásico está entre un 70 y un 90 % en peso;
en el que la fracción soluble en frío de xileno de dicho copolímero de propileno y etileno heterofásico tiene una viscosidad intrínseca (IV) de 3,0 dl/g o más, medida de acuerdo con la norma ISO 1628/1 y /3; y
15 en el que la entalpía de fusión (ΔH_m) del copolímero de propileno y etileno heterofásico está entre 10 y 30 J/g a una temperatura de 0 a 130 °C, medida de acuerdo con la norma ISO 3146.
2. Un copolímero heterofásico de acuerdo con cualquier reivindicación precedente que se forma en tres etapas.
- 20 3. Un copolímero heterofásico de acuerdo con cualquier reivindicación precedente en el que el componente de matriz es un homopolímero.
4. Un copolímero heterofásico de acuerdo con cualquier reivindicación precedente en el que hay de un 20 a un 35 % en peso de componente XS.
25
5. Un copolímero heterofásico de acuerdo con cualquier reivindicación precedente que tiene una MFR_2 de 0,7 a 60 g/10 min.
- 30 6. Un copolímero heterofásico de acuerdo con cualquier reivindicación precedente en el que el contenido de C2(XS) es de un 71 a un 90 % en peso.
7. Un copolímero heterofásico de acuerdo con cualquier reivindicación precedente en el que la IV(XS) está en el intervalo de 3,0 a 4,0 dl/g.
- 35 8. Un copolímero heterofásico de acuerdo con cualquier reivindicación precedente en el que la resistencia al impacto de Charpy es al menos 50 kJ/m² a 23 °C.
9. Un copolímero heterofásico de acuerdo con cualquier reivindicación precedente en el que la BDT se produce a 0 °C o menos.
40
10. Un copolímero heterofásico de acuerdo con cualquier reivindicación precedente que tiene al menos dos puntos de fusión.
- 45 11. Un copolímero heterofásico de acuerdo con cualquier reivindicación precedente en el que la temperatura de transición vítrea de la fracción soluble de xileno es de -30 a -45 °C.
12. Un proceso para la preparación de un copolímero de propileno y etileno heterofásico de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 11 que comprende polimerizar:
50 (I) propileno y opcionalmente etileno de un modo tal que se forme una matriz de homopolímero de propileno o copolímero de propileno y etileno que tenga hasta un 4 % en peso de etileno como dicho componente de matriz; y posteriormente polimerizar
(II) propileno y etileno, preferentemente en fase gaseosa, de un modo tal que se forme un caucho de etileno y propileno disperso en la matriz;
en el que las etapas (I) y (II) tienen lugar en presencia del mismo catalizador formado por partículas sólidas de sitio
55 individual exento de portador externo.

13. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 12 en el que dicho catalizador comprende (i) un complejo de fórmula (I):



5

en la que

M es circonio o hafnio;

cada X es un ligando sigma;

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

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

15 $R^{5'}$ es un grupo hidrocarbilo C_{1-20} que contiene uno o más heteroátomos de los grupos 14-16 opcionalmente sustituido con uno o más átomos de halo;

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

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

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

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

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

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

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

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

35 formando un sistema de emulsión líquido/líquido, que comprende una solución de los componentes del catalizador (i) y (ii) dispersos en un disolvente, y solidificando dichas gotitas dispersas para formar partículas sólidas.

15. Un artículo que comprende el copolímero de propileno y etileno heterofásico de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 11.

40 16. Uso de un copolímero de propileno y etileno heterofásico de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 11 en la fabricación de un artículo.

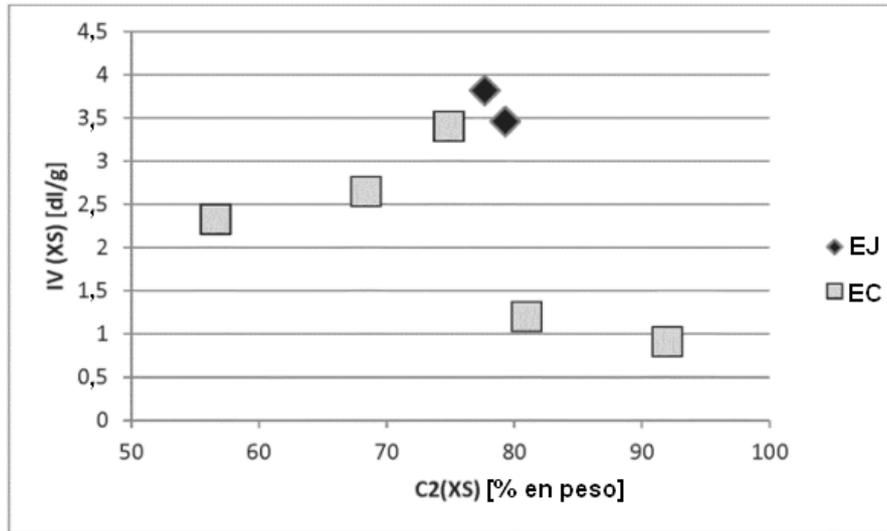


Figura 1. C2 (XS) frente a IV del caucho de la invención y ejemplos comparativos.

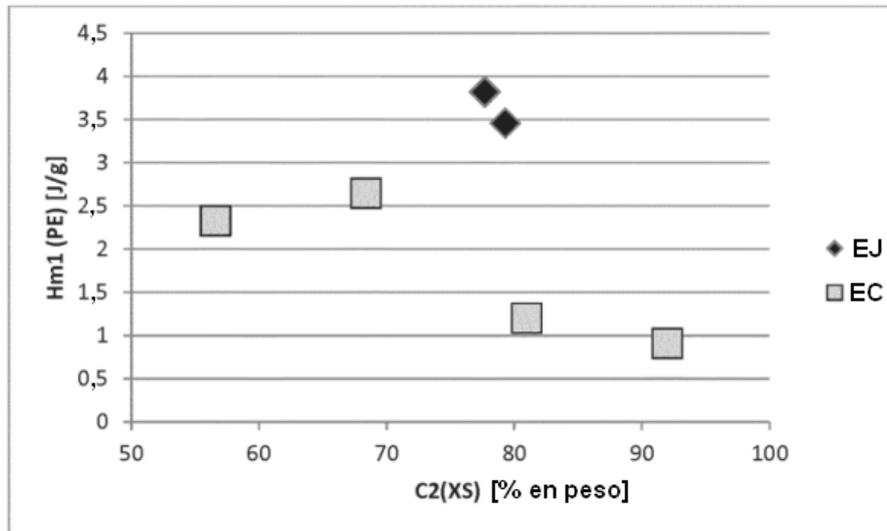


Figura 2. C2 (XS) frente a $\Delta H_f(PE)$ de la invención y ejemplos comparativos.

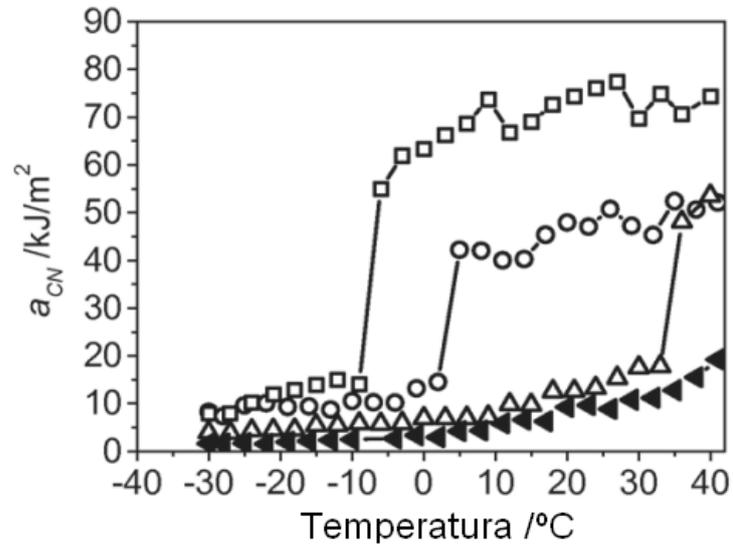


Figura 3: Curvas de Charpy instrumentado para materiales heterofásicos:
 -□- Ej. 1 -○- E.C. 1 -△- E.C. 2 -◄- E.C. 3

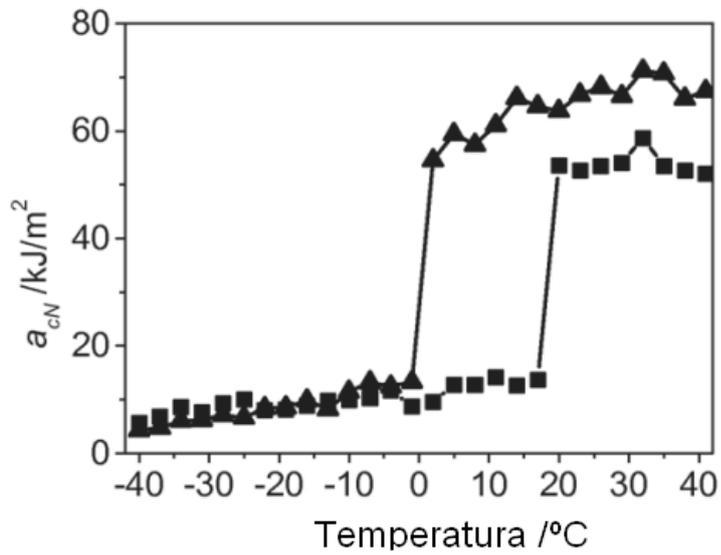


Figura 4: Curvas de Charpy instrumentado para materiales heterofásicos:
 -▲- Ej. 2, -■- E.C. 4 1