

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 651 456**

51 Int. Cl.:

C08L 23/10 (2006.01)

C08L 23/14 (2006.01)

C08F 210/02 (2006.01)

C08F 210/06 (2006.01)

C08F 210/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.07.2014 PCT/EP2014/065010**

87 Fecha y número de publicación internacional: **19.02.2015 WO15022127**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.07.2014 E 14738532 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.10.2017 EP 3033389**

54 Título: **Composición de propileno con mejor resistencia al impacto a baja temperatura**

30 Prioridad:

14.08.2013 EP 13180389

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

26.01.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**TÖLTSCHE, WILFRIED;
RESCONI, LUIGI y
REICHELDT, KRISTIN**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 651 456 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

Composición de propileno con mejor resistencia al impacto a baja temperatura

La presente invención está dirigida a una nueva composición de polipropileno, a su uso como artículo moldeado, así como a su fabricación.

5 La producción de composiciones de polímero de propileno con un equilibrio de rigidez-tenacidad-plasticidad adecuado es un problema de larga data. Todavía existe la necesidad de diseñar materiales con mayor plasticidad y dureza, manteniendo al mismo tiempo el punto de fusión lo suficientemente alto como para garantizar la estabilidad térmica, por ejemplo, para permitir que los materiales sean esterilizados mediante tratamiento con vapor.

Con frecuencia resulta que la mejora de una de estas propiedades se consigue a costa de las otras propiedades.

10 Subsiste la necesidad de diseñar materiales que tengan un equilibrio mejorado entre una mayor plasticidad y tenacidad, especialmente mayor tenacidad a bajas temperaturas, y una estabilidad térmica suficientemente alta.

De acuerdo con un primer aspecto de la presente invención, el objetivo se resuelve proporcionando una composición de polipropileno que comprende unidades de comonomero derivadas de etileno en una cantidad de 9,0 a 52,0% en moles y unidades de comonomero derivadas de al menos una α -olefina C₅₋₁₂, preferiblemente unidades de comonomero derivadas de 1-hexeno, en una cantidad de 0,4 a 3,5% en moles, en el que dicha composición de polipropileno

- 15 (a) tiene una cantidad de solubles en xileno frío (XCS) de al menos 30% en peso, y
- (b) cumple con la ecuación (I)

$$IV(XCS) - IV(tot) \leq 0,30 \quad (I)$$

20 en la que

IV (XCS) es la viscosidad intrínseca (IV) de la fracción soluble en xileno frío (XCS) de la composición de polipropileno

IV (tot) es la viscosidad intrínseca (IV) de la composición de polipropileno.

25 Preferiblemente, la fracción soluble en xileno en frío (XCS) de la composición de polipropileno de acuerdo con el primer aspecto tiene una cantidad de

- (a) unidades de comonomero derivadas de etileno de 20,0 a 80,0% en moles;

y/o

- (b) unidades de comonomero derivadas de α -olefina C₅₋₁₂, preferiblemente unidades de comonomero derivadas de 1-hexeno, de 0,1 a 1,5% en moles.

30 De acuerdo con un segundo aspecto de la presente invención, el objetivo se resuelve proporcionando una composición de polipropileno que comprende unidades de comonomero derivadas de etileno en una cantidad de 9,0 a 52,0% en moles y unidades de comonomero derivadas de al menos una α -olefina C₅₋₁₂, preferiblemente unidades de comonomero derivadas de 1-hexeno, en una cantidad de 0,4 a 3,5% en moles, en la que dicha composición de polipropileno tiene una cantidad de solubles de xileno (XS) de al menos 30% en peso,

35 donde además los solubles en xileno (XS) de la composición de polipropileno tienen una cantidad de

- (a) unidades de comonomero derivadas de etileno de 20,0 a 80,0% en moles;

y/o

- (b) unidades de comonomero derivadas de α -olefina C₅₋₁₂, preferiblemente unidades de comonomero derivadas de 1-hexeno, de 0,1 a 1,5% en moles.

40 Preferiblemente, la composición de polipropileno de acuerdo con el segundo aspecto cumple con la ecuación (I)

$$IV(XCS) - IV(tot) \leq 0,30 \quad (I)$$

en la que

IV (XCS) es la viscosidad intrínseca (IV) de la fracción soluble en xileno frío (XCS) de la composición de polipropileno;

IV (tot) es la viscosidad intrínseca (IV) de la composición de polipropileno.

A continuación, los dos aspectos de la presente invención se describirán ambos en más detalle.

Un aspecto esencial de la presente invención es que la composición de polipropileno debe comprender al menos tres monómeros diferentes, preferiblemente tres monómeros diferentes, dos de los cuales se derivan de propileno y etileno, respectivamente, mientras que los otros monómeros se derivan de al menos una α -olefina C₅₋₁₂. Más preferiblemente, la composición de propileno consiste en unidades monoméricas derivadas de propileno, etileno y al menos una α -olefina C₅₋₁₂, aún más preferiblemente la composición de propileno consiste en unidades monoméricas derivadas de propileno, etileno y 1-hexeno y/o 1-octeno, aún más preferiblemente, la composición de propileno consiste en unidades monoméricas derivadas de propileno, etileno y 1-hexeno.

5 En una realización preferida, la composición de polipropileno no contiene ninguna unidad monomérica derivada de buteno (tal como 1-buteno).

El término "unidades de comonomero" indica que las unidades se derivan de etileno y/o α -olefina C₅₋₁₂, pero no de propileno.

15 La composición de polipropileno de acuerdo con esta invención comprende unidades de comonomero derivadas de etileno en una cantidad de 9,0 a 52,0% en moles, preferiblemente de 10,0 a 50,0% en moles, más preferiblemente de 11,0 a 45,0% en moles, aún más preferiblemente de 12,0 a 40,0% en moles, tal como de 13,0 a 25,0% en moles.

20 Como se indicó anteriormente, la composición de polipropileno comprende además de unidades de comonomero de propileno y etileno derivadas de al menos una α -olefina C₅₋₁₂, preferiblemente derivadas de 1-hexeno y/o 1-octeno. La cantidad de unidades de comonomero derivadas de al menos una α -olefina C₅₋₁₂, preferiblemente derivadas de 1-hexeno y/o 1-octeno, es de 0,4 a 3,5% en moles, preferiblemente de 0,4 a 3,0% en moles, más preferiblemente de 0,4 a 2,0% en moles, aún más preferiblemente de 0,4 a 1,6% en moles, aún más preferiblemente de 0,4 a 1,3% en moles.

25 La cantidad total de unidades de comonomero en la composición de polipropileno, es decir, unidades derivadas de etileno y al menos una α -olefina C₅₋₁₂, es preferiblemente de 9,4 a 55,5% en moles, más preferiblemente de 10,4 a 53,0% en moles, más preferiblemente de 11,4 a 47,0% en moles, aún más preferiblemente de 12,4 a 41,6% en moles, tal como 13,4 a 26,3% en moles.

Se prefiere además que la composición de polipropileno tenga una viscosidad intrínseca (IV) en el intervalo de 1,0 a 3,0 dL/g, tal como en el intervalo de 1,2 a 3,0 dL/g, más preferiblemente en el intervalo de 1,4 a 2,8 dL/g, tal como en el intervalo de 1,5 a 2,5 dL/g, aún más preferiblemente en el intervalo de 1,5 a 2,2 dL/g.

30 Preferiblemente, la composición de polipropileno tiene un índice de fluidez MFR2 (230°C) en el intervalo de 0,5 a 100 g/10 min, más preferiblemente en el intervalo de 1,0 a 50 g/10 min, tal como en el intervalo de 1,0 a 30 g /10 minutos.

35 Preferiblemente, la composición de polipropileno tiene una temperatura de fusión de al menos 130°C, más preferiblemente en el intervalo de 130 a 155°C, aún más preferiblemente en el intervalo de 135 a 150°C, tal como en el intervalo de 138 a 148°C.

Además, se prefiere que la composición de polipropileno tenga una temperatura de cristalización de al menos 98°C, más preferiblemente en el intervalo de 100 a 118°C, aún más preferiblemente en el intervalo de 102 a 115°C. Estos valores son especialmente aplicables en el caso de que la composición de polipropileno no esté nucleada, por ejemplo, no α -nucleada.

40 La composición de polipropileno de acuerdo con esta invención es preferiblemente heterofásica (ver discusión a continuación). Por consiguiente, se prefiere que la composición de polipropileno contenga (co)polímeros elastoméricos que forman inclusiones como una segunda fase para mejorar las propiedades mecánicas. Un polímero que contiene (co)polímeros elastoméricos como inserciones de una segunda fase se denomina heterofásico y es preferiblemente parte de la presente invención. La presencia de segundas fases o las llamadas inclusiones son, por ejemplo, visibles mediante microscopía de alta resolución, tal como microscopía electrónica o microscopía de fuerza atómica, o mediante análisis térmico mecánico dinámico (DMTA). Específicamente en DMTA, la presencia de una estructura multifásica se puede identificar por la presencia de al menos dos temperaturas de transición vítrea distintas.

50 Por consiguiente, se prefiere que la composición de polipropileno de acuerdo con esta invención tenga una temperatura de transición vítrea por debajo de -25, preferiblemente por debajo de -30°C, más preferiblemente en el intervalo de -50 a -25°C, aún más preferiblemente en el intervalo de -45 a -30°C.

La cantidad de la fracción soluble en xileno frío (XCS) de la composición de polipropileno es bastante alta, es decir, al menos 30% en peso, más preferiblemente es al menos 35% en peso, aún más preferiblemente en el intervalo de 35 a 65% en peso, aún más preferiblemente en el intervalo de 35 a 55% en peso.

ES 2 651 456 T3

5 La composición de polipropileno se caracteriza preferiblemente adicionalmente por la viscosidad intrínseca y/o el contenido de comonomero de la fracción soluble en xileno en frío (XCS). Por consiguiente, se prefiere que la viscosidad intrínseca (IV) de la fracción soluble en xileno frío (XCS) esté en el intervalo de 1,5 a 4,0 dL/g, más preferiblemente en el intervalo de 1,5 a 3,0 dL/g, aún más preferiblemente en el intervalo de 1,5 a 2,5 dL/g, aún más preferiblemente en el intervalo de 1,6 a 2,3 dL/g, tal como en el intervalo de 1,6 a 2,1 dL/g.

Se prefiere especialmente que la diferencia entre la viscosidad intrínseca (IV) de la fracción soluble en xileno frío (XCS) de la composición de polipropileno y la viscosidad intrínseca (IV) de la composición de polipropileno total sea bastante baja. Por consiguiente, se prefiere que la composición de polipropileno cumpla con la ecuación (I), más preferiblemente cumpla con la ecuación (Ia), aún más preferiblemente cumpla con la ecuación (Ib),

$$10 \quad \begin{aligned} IV(XCS) - IV(tot) &\leq 0,30 \quad (I); \\ -2,00 &\leq IV(XCS) - IV(tot) \leq 0,30 \quad (Ia); \\ -1,00 &\leq IV(XCS) - IV(tot) \leq 0,28 \quad (Ib); \end{aligned}$$

en las que

15 IV (XCS) es la viscosidad intrínseca (IV) de la fracción soluble en xileno frío (XCS) de la composición de polipropileno

IV (tot) es la viscosidad intrínseca (IV) de la composición de polipropileno.

Adicionalmente, se prefiere que la fracción soluble en xileno en frío (XCS) comprenda, preferiblemente consista en unidades derivadas de propileno, etileno y al menos una α -olefina C₅₋₁₂. Todavía más preferiblemente, la fracción soluble en xileno en frío (XCS) comprende, preferiblemente consiste en unidades derivadas de propileno, etileno y una α -olefina C₅₋₁₂. Aún más preferiblemente, la fracción soluble en xileno en frío (XCS) comprende, preferiblemente consiste en unidades derivadas de propileno, etileno y 1-hexeno y/o 1-octeno. En una realización especialmente preferida, la fracción soluble en xileno en frío (XCS) comprende, preferiblemente consiste en unidades derivadas de propileno, etileno y 1-hexeno.

25 La fracción soluble en xileno frío (XCS) de la composición de polipropileno comprende preferiblemente unidades de comonomero derivadas de etileno en una cantidad de 20,0 a 80,0% en moles, más preferiblemente de 20,0 a 70,0% en moles, aún más preferiblemente de 20,0 a 60,0% en moles, aún más preferiblemente de 21,0 a 55,0% en moles, tal como de 22,0 a 40,0% en moles.

En una realización, se excluye la cantidad de 20% en peso de unidades de comonomero derivadas de etileno en la fracción soluble en xileno frío (XCS) de la composición de polipropileno.

30 Preferiblemente, la cantidad de unidades de comonomero derivadas de al menos una α -olefina C₅₋₁₂, preferiblemente derivada de 1-hexeno y/o 1-octeno, de la fracción soluble en xileno en frío (XCS) de la composición de polipropileno es de 0,1 a 1,5% en moles, más preferiblemente de 0,1 a 1,4% en moles, aún más preferiblemente de 0,1 a 1,2% en moles, aún más preferiblemente de 0,2 a 1,1% en moles.

35 La cantidad total de unidades de comonomero en la fracción soluble en xileno frío (XCS) de la composición de polipropileno, es decir, unidades derivadas de etileno y al menos una α -olefina C₅₋₁₂, es preferiblemente de 20,1 a 81,5% en moles, más preferiblemente 20,1 a 71,4% en moles, aún más preferiblemente de 20,1 a 61,2% en moles, aún más preferiblemente de 21,2 a 56,1% en moles, tal como de 22,2 a 41,1% en moles.

En una realización preferida, la composición de polipropileno cumple con la ecuación (II), más preferiblemente con la ecuación (IIa), aún más preferiblemente con la ecuación (IIb)

$$40 \quad \begin{aligned} 57.0 &< \frac{XCS}{CX(XCS)} < 300 \quad (II) \\ 59.0 &< \frac{XCS}{CX(XCS)} < 200 \quad (IIa) \\ 61.0 &< \frac{XCS}{CX(XCS)} < 150 \quad (IIb) \end{aligned}$$

en las que

45 CX (XCS) es la cantidad en % en moles de unidades de comonomero derivadas de α -olefina C₅₋₁₂ en la fracción soluble en xileno frío (XCS) de la composición de polipropileno,

XCS es la cantidad en % en peso de la fracción soluble en xileno en frío (XCS) de la composición de polipropileno.

Para proporcionar suficiente plasticidad, se puede preferir que la composición de polipropileno tenga un módulo de tracción de menos de 500 MPa, más preferiblemente menos de 450 MPa, incluso más preferiblemente en el intervalo de 150 a 450 MPa, tal como en el intervalo de 200 a 420 MPa.

5 En una realización preferida, el copolímero de propileno de la presente invención es una mezcla, preferiblemente una mezcla de reactor, de un copolímero de propileno (C) y un copolímero elastomérico (E), por ejemplo, un terpolímero (T). Preferiblemente, el copolímero de propileno (C) actúa como una matriz en la que el copolímero elastomérico (E) está disperso. En otras palabras, el copolímero de propileno es un copolímero de propileno heterofásico (HECO) que comprende el copolímero de propileno (C) como la matriz (M) en la que el copolímero elastomérico (E), por ejemplo, el terpolímero (T), está disperso.

10 La relación en peso entre el copolímero de propileno (C) y el copolímero elastomérico (E), por ejemplo, el terpolímero (T), [(C):(E)] es de 75:25 a 40:60, más preferiblemente de 70:30 a 45:55, aún más preferiblemente de 65:35 a 50:50.

Preferiblemente, la composición de polipropileno, por ejemplo, el copolímero de propileno heterofásico (HECO), comprende como componentes principales el copolímero de propileno (C) y el copolímero elastomérico (E). Otros componentes presentes en la composición de polipropileno, por ejemplo, en el copolímero de propileno heterofásico (HECO), pueden ser, por ejemplo, aditivos o pequeñas cantidades de otros polímeros. "Otros polímeros" son, por ejemplo, polietileno (como un producto secundario del proceso de polimerización de la composición de polipropileno, por ejemplo, del copolímero de propileno heterofásico (HECO) o el polímero portador de los aditivos. Típicamente la cantidad de polímeros distintos del copolímero de propileno (C) y el copolímero elastomérico (E) no supera el 15% en peso, más preferiblemente no supera el 10% en peso, tal como no excede el 5% en peso, basado en el peso total de la composición de polipropileno, por ejemplo, del copolímero de propileno heterofásico (HECO). Además, la cantidad total de aditivos (excluyendo los denominados otros polímeros), como antioxidantes, agentes de nucleación, agentes deslizantes y agentes antiestáticos, están presentes preferiblemente en una cantidad de como máximo 7% en peso, más preferiblemente como máximo 5% en peso, tal como en el intervalo de 0,5 a 5% en peso, basado en el peso total de la composición de polipropileno, por ejemplo, del copolímero de propileno heterofásico (HECO). Por consiguiente, en una realización, la cantidad del copolímero de propileno (C) y del copolímero elastomérico (E) juntos es de al menos 70% en peso, más preferiblemente al menos 80% en peso, aún más preferiblemente al menos 85% en peso, aún más preferiblemente al menos 90% en peso, tal como al menos 95% en peso.

30 El copolímero elastomérico (E) preferiblemente es un terpolímero (T) o un copolímero superior de unidades derivadas de propileno, etileno y al menos una α -olefina C_{5-12} . En una realización preferida, el copolímero elastomérico (E) es un terpolímero (T) de unidades derivadas de propileno, etileno y una α -olefina C_{5-12} . Aún más preferiblemente, el copolímero elastomérico (E) es un terpolímero (T) de unidades derivadas de propileno, etileno y 1-hexeno y/o 1-octeno. En una realización especialmente preferida, el copolímero elastomérico (E) es un terpolímero (T) de unidades derivadas de propileno, etileno y 1-hexeno.

Preferiblemente, el copolímero elastomérico (E), por ejemplo, el terpolímero (T) comprende unidades de comonomero derivadas de etileno en una cantidad de 20,0 a 80,0% en moles, más preferiblemente de 22,0 a 70,0% en moles, aún más preferiblemente de 22,0 a 60,0% en moles, aún más preferiblemente de 24,0 a 55,0% en moles, tal como de 25,0 a 52,0% en moles.

40 Preferiblemente, la cantidad de unidades de comonomero derivadas de al menos una α -olefina C_{5-12} , preferiblemente derivadas de 1-hexeno y/o 1-octeno, del copolímero elastomérico (E), por ejemplo, del terpolímero (T), es de 0,05 a 2,0% en moles, más preferiblemente de 0,1 a 2,0% en moles, aún más preferiblemente de 0,1 a 1,5% en moles, aún más preferiblemente de 0,1 a 1,0% en moles.

45 La cantidad total de unidades de comonomero, es decir unidades derivadas de etileno y al menos una α -olefina C_{5-12} , del copolímero elastomérico (E), por ejemplo, del terpolímero (T), es preferiblemente de 20,05 a 82,0% en moles, más preferiblemente de 20,1 a 72,0% en moles, aún más preferiblemente de 22,1 a 61,5% en moles, aún más preferiblemente de 24,1 a 56,0% en moles, tal como de 25,1 a 53,0% en moles

50 Como se menciona anteriormente, la matriz (M) de la composición de polipropileno en la que el copolímero elastomérico (E), por ejemplo, el terpolímero (T), se dispersa, es un copolímero de propileno (C) de unidades derivadas de propileno y al menos una α -olefina C_{5-12} . En otras palabras, la matriz (M) no abarca unidades derivadas de etileno. En una realización preferida, el copolímero de propileno (C) que actúa como la matriz (M) es un copolímero de propileno de unidades derivadas de propileno y una α -olefina C_{5-12} . Aún más preferiblemente, el copolímero de propileno (C) consiste en unidades derivadas de propileno, 1-hexeno y/o 1-octeno. En una realización especialmente preferida, el copolímero de propileno (C) consiste en unidades derivadas de propileno y 1-hexeno.

55 Preferiblemente, la cantidad de unidades de comonomero derivadas de al menos una α -olefina C_{5-12} , preferiblemente derivadas de 1-hexeno y/o 1-octeno, del copolímero de propileno (C) es de 0,8 a 8,0% en moles, más preferiblemente de 0,9 a 7,0% en moles, aún más preferiblemente de 0,9 a 5,0% en moles, tal como de 0,9 a 3,0% en moles.

La cantidad de la fracción soluble en xileno frío (XCS) del copolímero de propileno (C) depende en gran medida de la cantidad de unidades de comonomero derivadas de al menos una α -olefina C_{5-12} . Por consiguiente, se prefiere que el copolímero de propileno (C) tenga un contenido soluble en xileno en frío (XCS) de no más de 38% en peso, más preferiblemente de no más de 30% en peso, incluso más preferiblemente en el intervalo de 1 a 38% en peso, aún más preferiblemente en el intervalo de 2 a 33% en peso, aún más preferiblemente en el intervalo de 3 a 25% en peso.

Preferiblemente, el copolímero de propileno (C) tiene una viscosidad intrínseca (IV) en el intervalo de 0,8 a 3,0 dL/g, más preferiblemente en el intervalo de 1,0 a 2,5 dL/g, aún más preferiblemente en el intervalo de 1,2 a 2,0 dL/g.

En una realización preferida, el copolímero de propileno (C) tiene un índice de fluidez MFR_2 (230°C) en el intervalo de 1 a 200 g/10 min, más preferiblemente en el intervalo de 5 a 100 g/10 min, aún más preferiblemente en el intervalo de 10 a 60 g/10 min.

En una realización preferida, el copolímero de propileno (C) comprende al menos dos fracciones de polipropileno, al menos una de dichas fracciones de polipropileno es una fracción de copolímero de propileno (CF) de unidades derivadas de propileno y al menos una α -olefina C_{5-12} . Todavía más preferiblemente, el copolímero de propileno (C) consiste en dos fracciones de polipropileno, al menos una de dichas dos fracciones de polipropileno es una fracción de copolímero de propileno (CF) de unidades derivadas de propileno y al menos una α -olefina C_{5-12} .

Por lo tanto, en una realización, el copolímero de propileno (C) comprende al menos dos fracciones de copolímero de propileno (CF1) y (CF2), más preferiblemente consta de dos fracciones de copolímero de propileno (CF1) y (CF2), ambas de dichas fracciones de copolímero de propileno son fracciones de copolímero de propileno de unidades derivadas de propileno y al menos una α -olefina C_{5-12} . En una realización preferida, el copolímero de propileno (C) comprende al menos dos fracciones de copolímero de propileno (CF1) y (CF2), más preferiblemente consiste en dos fracciones de copolímero de propileno (CF1) y (CF2), ambas de dichas fracciones de copolímero de propileno son fracciones de copolímero de propileno de unidades derivadas de propileno y una α -olefina C_{5-12} , es decir 1-hexeno o 1-octeno.

En caso de que el copolímero de propileno (C) comprenda dos, preferiblemente consista en dos fracciones de copolímero de propileno (CF1) y (CF2), ambas fracciones difieren en la cantidad de unidades de comonomero derivadas de al menos una α -olefina C_{5-12} , por ejemplo, la fracción de copolímero de propileno (CF1) es la fracción pobre de comonomero y la fracción de copolímero de propileno (CF2) es la fracción rica en comonomero. Preferiblemente, la cantidad de unidades de comonomero derivadas de al menos una α -olefina C_{5-12} , preferiblemente derivadas de 1-hexeno y/o 1-octeno, de la fracción de copolímero de propileno (CF1) es de 0,05 a 2,0% en moles, más preferiblemente de 0,1 a 1,5% en moles, aún más preferiblemente de 0,2 a 1,0% en moles. Por otro lado, la cantidad de unidades de comonomero derivadas de al menos una α -olefina C_{5-12} , preferiblemente derivadas de 1-hexeno y/o 1-octeno, de la fracción de copolímero de propileno (CF2) es de 1,0 a 12,0% en moles, más preferiblemente de 2,0 a 10,0% en moles, aún más preferiblemente de 3,0 a 8,0% en moles, tal como de 3,0 a 6,0% en moles, preferiblemente con la condición de que la cantidad de comonomeros en la fracción de copolímero de propileno (CF2) sea mayor que en la fracción de copolímero de propileno (CF1). Preferiblemente en ambas fracciones de copolímero de propileno (CF1) y (CF2) están presentes los mismos comonomeros derivados de la α -olefina C_{5-12} , por ejemplo, 1-hexeno o 1-octeno.

La fracción en peso entre las fracciones de copolímero de propileno (CF1) y (CF2) $[(CF1)/(CF2)]$ está preferiblemente entre 75/25 a 30/70, más preferiblemente entre 70/30 a 40/60, tal como 70/30 a 45/55.

De acuerdo con esto, en una realización, la composición de polipropileno, por ejemplo, el copolímero de propileno heterofásico (HECO), comprende

(a) 20 a 50% en peso, más preferiblemente 23 a 45% en peso, aún más preferiblemente 25 a 40% en peso, de la fracción de copolímero de propileno (CF1)

(b) 15 a 40% en peso, más preferiblemente 16 a 35% en peso, aún más preferiblemente 16 a 32% en peso, de la fracción de copolímero de propileno (CF2)

(c) 25 a 60% en peso, más preferiblemente de 30 a 55% en peso, aún más preferiblemente de 35 a 50% en peso, del copolímero elastomérico (E), por ejemplo, del terpolímero (T),

con base en el peso total de la fracción de copolímero de propileno (CF1), la fracción de copolímero de propileno (CF2) y el copolímero elastomérico (E), por ejemplo, el terpolímero (T), juntos.

En otra realización preferida, el copolímero de propileno (C) comprende al menos dos fracciones de polipropileno, más preferiblemente consiste en dos fracciones de polipropileno, una de dichas fracciones de polipropileno es una fracción de homopolímero de propileno (HF1) y la otra es una fracción de copolímero de propileno (CF1') de unidades derivadas de propileno y al menos una α -olefina C_{5-12} . En una realización todavía más preferida, el copolímero de propileno (C) comprende al menos dos fracciones de polipropileno, más preferiblemente consiste de dos fracciones de polipropileno, una de dichas dos fracciones de polipropileno es una fracción de homopolímero de

propileno (HF1) y la otra es una fracción de copolímero de propileno (CF1') de unidades derivadas de propileno y una α -olefina C₅₋₁₂, es decir 1-hexeno o 1-octeno.

5 La expresión homopolímero utilizada en la presente invención se refiere a un polipropileno que consiste en más de 99,90% en moles, más preferiblemente de más de 99,95% en moles de unidades de propileno. En una realización preferida, solamente son detectables unidades en el homopolímero de propileno. En consecuencia, la fracción de homopolímero de propileno (HF1) cumple con la definición en este párrafo.

10 Por otro lado, la cantidad de unidades de comonomero derivadas de al menos una α -olefina C₅₋₁₂, preferiblemente derivadas de 1-hexeno y/o 1-octeno, de la fracción de copolímero de propileno (CF1') es de 1,0 a 15,0% en moles, más preferiblemente de 2,0 a 12,0% en moles, aún más preferiblemente de 2,5 a 10,0% en moles, tal como 2,8 a 8,0% en moles.

La fracción en peso entre las fracciones de polipropileno (HF1) y (CF1') [(HF1)/(CF1')] está preferiblemente entre 75/25 a 30/70, más preferiblemente entre 70/30 a 40/60, tal como 70/30 a 45/55.

De acuerdo con esto, en una realización, la composición de polipropileno, por ejemplo, el copolímero de propileno heterofásico (HECO), comprende

15 (a) 20 a 50% en peso, más preferiblemente 23 a 45% en peso, aún más preferiblemente 25 a 40% en peso, de la fracción de homopolímero de propileno (HF1)

(b) 15 a 40% en peso, más preferiblemente 16 a 35% en peso, aún más preferiblemente 16 a 32% en peso, de la fracción de copolímero de propileno (CF1')

20 (c) 25 a 60% en peso, más preferiblemente de 30 a 55% en peso, aún más preferiblemente de 35 a 50% en peso, del copolímero elastomérico (E), por ejemplo, del terpolímero (T),

con base en el peso total de la fracción de homopolímero de propileno (HF1), la fracción de copolímero de propileno (CF1') y el copolímero elastomérico (E), por ejemplo, el terpolímero (T), juntos.

De acuerdo con un aspecto adicional, la presente invención proporciona un artículo moldeado que comprende la composición de polipropileno como se definió anteriormente.

25 El artículo moldeado se puede preparar mediante cualquier proceso de moldeo conocido, tal como moldeo por inyección (es decir, artículo moldeado por inyección) o moldeo por extrusión (es decir, artículo moldeado por extrusión).

Preferiblemente, la composición de polipropileno se obtiene preferiblemente mediante un proceso como se define con más detalle a continuación.

30 La composición de polipropileno, por ejemplo, el copolímero de propileno heterofásico (HECO), de acuerdo con esta invención, se produce preferiblemente en presencia del catalizador o composición catalizadora como se define en detalle a continuación. Preferiblemente, la polimerización tiene lugar en un sistema de polimerización secuencial que comprende al menos dos reactores de polimerización (R1) y (R2). Sin embargo, es especialmente preferido que la
 35 composición de polipropileno, por ejemplo, el copolímero de propileno heterofásico (HECO) se produzca en un proceso de polimerización secuencial que comprende al menos tres reactores de polimerización (R1), (R2) y (R3). Además, el proceso también puede comprender un reactor de prepolimerización (PR). El término "prepolimerización" así como el término "reactor de prepolimerización (PR)" indica que esta no es la polimerización principal en la que la composición de polipropileno, por ejemplo, se produce el copolímero de propileno heterofásico (HECO). A su vez, en los "al menos dos reactores de polimerización (R1) y (R2)" tiene lugar la polimerización principal, es decir, donde se
 40 produce la composición de polipropileno, por ejemplo, el copolímero de propileno heterofásico (HECO). Esto significa que la expresión "reactor de polimerización" no incluye el reactor de prepolimerización (PR). Por lo tanto, en el caso de que el proceso "consista en" dos reactores de polimerización (R1) y (R2) o tres reactores de polimerización (R1), (R2) y (R3), esta definición no excluye de ninguna manera que el proceso global comprenda la etapa de prepolimerización en un reactor de prepolimerización. El término "consiste en" es solo una formulación de
 45 cierre a la vista de los principales reactores de polimerización.

Típicamente, la relación en peso del polipropileno (Pre-PP), por ejemplo, el copolímero de propileno (Pre-PPC), producidos en el reactor de prepolimerización (PR) y el catalizador está por debajo de 500 g de Pre-PP/g de catalizador, más preferiblemente en el intervalo de 1 a 300 g de pre-PP/g de catalizador, aún más preferiblemente en el intervalo de 5 a 200 g de Pre-PP/g de catalizador, aún más preferiblemente en el intervalo de 10 a 100 g de
 50 Pre-PP/g de catalizador.

En la etapa de prepolimerización, se pueden polimerizar los mismos monómeros tal como en la polimerización principal, o solo propileno. En una realización, se polimeriza solo propileno en el reactor de prepolimerización.

La reacción de prepolimerización se realiza preferiblemente a una temperatura de operación de más de 0 a 60°C, preferiblemente de 5 a 50°C, y más preferiblemente de 15 a 40°C, como de 20 a 30°C.

La presión en el reactor de prepolimerización no es crítica, pero debe ser suficientemente alta para mantener la mezcla de reacción en fase líquida. Por lo tanto, la presión puede ser de 5 a 100 bar, por ejemplo, de 10 a 70 bar.

5 El tiempo de permanencia promedio (τ) se define como la relación entre el volumen de reacción (V_R) y la tasa de flujo de salida volumétrica del reactor (Q_o) (es decir, V_R/Q_o), es decir, $\tau = V_R/Q_o$ [$\tau = V_R/Q_o$]. En el caso de un reactor de bucle, el volumen de reacción (V_R) es igual al volumen del reactor.

El tiempo de permanencia promedio (τ) en el reactor de prepolimerización (PR) está preferiblemente en el intervalo de 3 a 50 minutos, aún más preferiblemente en el intervalo de más de 8 a 45 minutos, tal como en el intervalo de 10 a 30 minutos.

10 En una realización preferida, la prepolimerización se realiza como una polimerización en suspensión a granel en propileno líquido y comonomero opcional, es decir, la fase líquida comprende principalmente propileno y comonomero opcional, con componentes opcionalmente inertes disueltos en la misma. Además, de acuerdo con la presente invención, se puede emplear una alimentación de hidrógeno (H_2) durante la prepolimerización como se menciona anteriormente.

15 La prepolimerización se realiza en presencia del catalizador o composición catalizadora como se define a continuación. En consecuencia, el complejo y el cocatalizador (Co) opcional se introducen en la etapa de prepolimerización. Sin embargo, esto no excluye la opción de que, en una etapa posterior, por ejemplo, se añada más cocatalizador en el proceso de polimerización, por ejemplo, en el primer reactor (R1). En una realización preferida, el complejo y el cocatalizador solo se agregan en el reactor de prepolimerización (PR).

20 Es posible agregar otros componentes también a la etapa de prepolimerización. Por lo tanto, se puede usar un aditivo antiestático para evitar que las partículas se adhieran entre sí o a las paredes del reactor.

El control preciso de las condiciones de prepolimerización y los parámetros de reacción están dentro de los conocimientos de la técnica.

25 Después de la prepolimerización, si se usa, la mezcla del complejo o composición compleja y el polipropileno (Pre-PP), tal como el copolímero de propileno (Pre-PPC), producida en el reactor de prepolimerización (PR) se transfiere al primer reactor (R1). Típicamente, la cantidad total del polipropileno (Pre-PP), tal como el copolímero de propileno (Pre-PPC), en el copolímero final (PPC) es bastante baja y típicamente no superior a 5,0% en peso, más preferiblemente no superior a 4,0 % en peso, aún más preferiblemente en el intervalo de 0,1 a 4,0% en peso, tal como en el intervalo de 0,2 a 3,0% en peso.

30 El reactor de polimerización (R1) puede ser un reactor de fase gaseosa (GPR) o un reactor de suspensión (SR). Preferiblemente, el reactor de polimerización (R1) es un reactor de suspensión (SR) y puede ser cualquier reactor de tanque de proceso continuo o discontinuo simple agitado o un reactor de bucle que funciona a granel o en suspensión. A granel significa una polimerización en un medio de reacción que comprende al menos un 60% (p/p) de monómero. De acuerdo con la presente invención, el reactor de suspensión (SR) es preferiblemente un reactor de bucle (a granel) (LR).

35 El polímero producido en el reactor de polimerización (R1), tal como en el reactor de bucle (LR1), se alimenta directamente en el reactor de polimerización (R2), por ejemplo, en un reactor de bucle (LR2) o reactor de fase gaseosa (GPR-1), sin una etapa ultrarrápida entre las etapas. Este tipo de alimentación directa se describe en los documentos EP 887379 A, EP 887380 A, EP 887381 A y EP 991684 A. Por "alimentación directa" se entiende un proceso en el que el contenido del primer reactor de polimerización (R1), es decir, del reactor de bucle (LR), la suspensión de polímero que comprende la primera fracción de la composición de polipropileno, por ejemplo, del copolímero de propileno heterofásico (HECO), se conduce directamente al reactor de fase gaseosa de la siguiente etapa.

45 Alternativamente, la primera fracción de la composición de polipropileno, por ejemplo, del copolímero de propileno heterofásico (HECO), es decir, el polímero del reactor de polimerización (R1), también se puede dirigir a una etapa ultrarrápida o a través de una etapa de concentración adicional antes de alimentar al reactor de polimerización (R2), por ejemplo, en el reactor de bucle (LR2) o el reactor de fase gaseosa (GPR-1). Por consiguiente, esta "alimentación indirecta" se refiere a un proceso en el que el contenido del primer reactor de polimerización (R1), del reactor de bucle (LR), es decir, la suspensión de polímero, se alimenta al segundo reactor de polimerización (R2), por ejemplo, en el reactor de bucle (LR2) o el primer reactor de fase gaseosa (GPR-1), a través de una unidad de separación del medio de reacción y el medio de reacción como un gas de la unidad de separación.

50 Un reactor de fase gaseosa (GPR) de acuerdo con esta invención es preferiblemente un reactor de lecho fluidizado, un reactor de lecho fluidizado rápido o un reactor de lecho fijo o cualquier combinación de los mismos.

55 Más específicamente, el reactor de polimerización (R2), el reactor de polimerización (R3) y cualquier reactor de polimerización posterior, si está presente, son preferiblemente reactores de fase gaseosa (GPR). Tales reactores de fase gaseosa (GPR) pueden ser cualquier reactor de lecho fluido o mezclado mecánicamente. Preferiblemente, los reactores de fase gaseosa (GPR) comprenden un reactor de lecho fluido agitado mecánicamente con velocidades

de gas de al menos 0,2 m/s. Por lo tanto, se aprecia que el reactor de fase gaseosa es un reactor de tipo de lecho fluidizado preferiblemente con un agitador mecánico.

De este modo, en una realización preferida, el primer reactor de polimerización (R1) es un reactor de suspensión (SR), tal como un reactor de bucle similar (LR), mientras que el segundo reactor de polimerización (R2), el tercer reactor de polimerización (R3) y cualquier reactor de polimerización posterior opcional son reactores de fase gaseosa (GPR). Antes del reactor de suspensión (SR), se puede colocar un reactor de prepolimerización de acuerdo con la presente invención.

Un proceso de múltiples etapas preferido es un proceso de "fase gaseosa de bucle", tal como el desarrollado por Borealis A/S, Dinamarca (conocido como tecnología BORSTAR®) descrito, por ejemplo, en la literatura de patentes, tal como en los documentos EP 0 887 379, WO 92/12182 WO 2004/000899, WO 2004/111095, WO 99/24478, WO 99/24479 o en WO 00/68315.

Un proceso adicional adecuado de fase gaseosa en suspensión es el proceso Spheripol® de Basell.

La temperatura de operación en el reactor de polimerización (R1), es decir, en el reactor de bucle (LR), está en el intervalo de 50 a 130°C, más preferiblemente en el intervalo de 60 a 100°C, aún más preferiblemente en el intervalo de 65 a 90°C, aún más preferiblemente en el intervalo de 70 a 90°C, tal como en el intervalo de 70 a 80°C.

Por otro lado, la temperatura de operación de los reactores de polimerización (R2 y R3), es decir, del primer y segundo reactores de fase gaseosa (GPR1 y GPR2), está en el intervalo de 60 a 100°C, más preferiblemente en el intervalo de 70 a 95°C, aún más preferiblemente en el intervalo de 75 a 90°C, incluso más preferiblemente en el intervalo de 78 a 85°C. En una realización, la temperatura de operación del reactor de polimerización (R3), es decir, del segundo reactor de fase gaseosa (GPR2), y cualquier de los reactores de fase gaseosa posteriores opcionales (GPR) está en el intervalo de 60 a 85°C, más preferiblemente en el intervalo de 65 a 80°C.

Típicamente, la presión en el reactor de polimerización (R1), preferiblemente en el reactor de bucle (LR), está en el intervalo de 28 a 80 bar, preferiblemente de 32 a 60 bar, mientras que la presión en el segundo reactor de polimerización (R2), es decir, en el primer reactor de fase gaseosa (GPR-1) y en el tercer reactor de polimerización (R3), es decir, en el segundo reactor de fase gaseosa (GPR-2) y en cualquier reactor de polimerización posterior, si está presente, está en el intervalo de 5 a 50 bar, preferiblemente de 15 a 35 bar.

Preferiblemente se agrega hidrógeno en cada reactor de polimerización para controlar el peso molecular, es decir, el índice de fluidez MFR₂.

El tiempo de permanencia puede variar en las zonas del reactor.

Por ejemplo, el tiempo de permanencia promedio (τ) en el reactor a granel, por ejemplo, en el reactor de bucle (LR), está en el intervalo de 0,2 a 4 horas, por ejemplo, 0,3 a 1,5 horas y el tiempo de permanencia promedio (τ) en el reactor o reactores de fase gaseosa será generalmente de 0,2 a 6,0 horas, como de 0,5 a 4,0 horas.

De acuerdo con esto, la polimerización de la composición de polipropileno, por ejemplo, del copolímero de propileno heterofásico (HECO), tiene lugar en un proceso de polimerización secuencial que comprende, preferiblemente que consiste en, los reactores de polimerización (R1) y (R2) y opcionalmente (R3), en los que el reactor de polimerización (R1) es preferiblemente un reactor de suspensión (SR1), por ejemplo un reactor de bucle (LR1), mientras que los reactores de polimerización (R2) y (R3) son reactores de fase gaseosa (GPR1) y (GPR2). Preferiblemente corriente arriba del reactor de polimerización (R1) se dispone un reactor de prepolimerización (PR) en el que tiene lugar la prepolimerización.

En el caso de la composición de polipropileno, por ejemplo, el copolímero de propileno heterofásico (HECO) se produce en dos reactores de polimerización (R1) y (R2), la matriz (M) de la composición de polipropileno, es decir, el copolímero de propileno (C), se produce en el reactor de polimerización (R1) tal como el reactor de suspensión (SR), por ejemplo, el reactor de bucle (LR), mientras que el copolímero elastomérico (E), por ejemplo, el terpolímero (T) se produce en el reactor de polimerización (R2), por ejemplo, en el reactor de fase gaseosa (GPR-1). En tal caso, en el reactor de polimerización (R1), tal como en el reactor de suspensión (SR), por ejemplo, en el reactor de bucle (LR), se polimerizan propileno y al menos una α -olefina C₅₋₁₂, tal como 1-hexeno o 1-octeno, en presencia de un catalizador o una composición catalizadora como se define en detalle a continuación obteniendo así el copolímero de propileno (C). El copolímero de propileno (C) obtenido se transfiere posteriormente al reactor de polimerización (R2) en el que, en presencia del copolímero de propileno (C), se produce el copolímero elastomérico (E), por ejemplo, el terpolímero (T). En el reactor de polimerización (R2), se alimenta propileno, etileno y opcionalmente al menos una α -olefina C₅₋₁₂, tal como 1-hexeno o 1-octeno. Sin embargo, en una realización preferida únicamente se alimenta propileno y etileno, mientras que el exceso de al menos una α -olefina C₅₋₁₂, tal como el exceso de 1-hexeno o de 1-octeno, del reactor de polimerización (R1) se consume. Preferiblemente, en ambos reactores de polimerización (R1) y (R2) se usa el mismo catalizador o composición catalizadora, incluso más preferiblemente, se transfiere el catalizador o composición catalizadora preferido del reactor de polimerización (R1) al reactor de polimerización (R2).

En el caso de la composición de polipropileno, por ejemplo, el copolímero de propileno heterofásico (HECO) se produce en tres o cuatro reactores de polimerización (R1), (R2), (R3) y opcionalmente (R4), la matriz (M) de la composición de polipropileno, es decir, el copolímero de propileno (C), se produce en el reactor de polimerización (R1), tal como en el reactor de suspensión (SR1), por ejemplo en el reactor de bucle (LR1), y el reactor de polimerización (R2), tal como en el reactor de suspensión (SR2), por ejemplo, el reactor de bucle en (LR2), o en el reactor de fase gaseosa (GPR-1), mientras que el copolímero elastomérico (E), por ejemplo, el terpolímero (T) se produce en el reactor de polimerización (R3), por ejemplo, en el reactor de fase gaseosa (GPR-2) y en el reactor de polimerización opcional (R4), por ejemplo, en el reactor de fase gaseosa opcional (GPR-3). En tal caso, en el reactor de polimerización (R1), tal como en el reactor de suspensión (SR1), por ejemplo, en el reactor de bucle (LR1), el propileno y opcionalmente al menos una α -olefina C_{5-12} , tal como 1-hexeno o 1-octeno, se polimerizan en presencia de un catalizador o composición catalizadora como se define en detalle a continuación obteniendo así la fracción de copolímero de propileno (CF1) o la fracción de homopolímero de propileno (HF1), siendo esta última la preferida. En el caso de la producción de la fracción de homopolímero de propileno (HF1) solo se alimenta propileno como monómero al reactor de polimerización (R1). La fracción de copolímero de propileno así obtenida (CF1) o fracción de homopolímero de propileno (HF1) se transfiere posteriormente al segundo reactor de polimerización (R2) en el que en presencia de la fracción de copolímero de propileno (CF1) o la fracción de homopolímero de propileno (HF1) se produce una fracción de copolímero de propileno. Por consiguiente, en el segundo reactor de polimerización (R2) se alimenta propileno y al menos una α -olefina C_{5-12} , como 1-hexeno o 1-octeno, obteniendo ya sea la fracción de copolímero de propileno (CF1') (en el caso del reactor de polimerización (R1) se produjo la fracción de homopolímero de propileno (HF1)) o la fracción de copolímero de propileno (CF2) (en el caso del reactor de polimerización (R1) se produjo la fracción de copolímero de propileno (CF1)). Con respecto a la definición de (HF1), (CF1), (CF1') y (CF2) se hace referencia a la información proporcionada anteriormente. La mezcla de la fracción de homopolímero de propileno (HF1) y la fracción de copolímero de propileno (CF1') o la mezcla de la fracción de copolímero de propileno (CF1) y la fracción de copolímero de propileno (CF2) es la matriz (M), es decir, el copolímero de propileno (C). Posteriormente, el copolímero elastomérico (E), por ejemplo, el terpolímero (T) se produce en el reactor de polimerización (R3). En el reactor de polimerización (R3) se alimenta propileno, etileno y opcionalmente al menos una α -olefina C_{5-12} , tal como 1-hexeno o 1-octeno. Sin embargo, en una realización preferida solo se alimentan propileno y etileno, mientras que el exceso de al menos una α -olefina C_{5-12} , tal como el exceso del 1-hexeno o del 1-octeno, del reactor de polimerización (R2) se consume. Preferiblemente, en todos los reactores (R1), (R2) y (R3) se usa el mismo catalizador o composición catalizadora, incluso más preferiblemente, el catalizador o la composición catalizadora del reactor de polimerización (R1) se transfiere al reactor de polimerización (R2) y del reactor de polimerización (R2) al reactor de polimerización (R3).

De acuerdo con esto, en todos los reactores de polimerización, el mismo catalizador o composición catalizadora como se define a continuación está presente preferiblemente.

El catalizador utilizado en el proceso debe contener un complejo de metalloceno bisindenilo sustituido, en el que los dos ligandos de indenilo están conectados por un enlace químico (el "puente")

Además, el catalizador debe comprender un cocatalizador.

Preferiblemente, la relación molar de cocatalizador (Co) con respecto al metal (M) del complejo, tal como Zr, [Co/M] está por debajo de 500, más preferiblemente en el intervalo de más de 100 hasta por debajo de 500, aún más preferiblemente en el intervalo de 150 a 450, aún más preferiblemente en el intervalo de 200 a 450.

En una realización, el catalizador se usa en forma de una composición de catalizador, dicha composición comprende un polímero en el que se distribuye el catalizador. El término "distribuido" en este respecto indicará preferiblemente que el sistema catalizador no se concentra en un lugar dentro del polímero, sino que se dispersa (uniformemente) dentro del polímero. Esto tiene la ventaja de que, contrariamente a los sistemas catalizadores soportados comercialmente disponibles, un sobrecalentamiento al comienzo del proceso de polimerización debido a áreas de "puntos calientes" causadas por la concentración de especies catalíticas en un lugar, disminuye lo que a su vez apoya el inicio de la polimerización de forma controlada bajo condiciones suaves. La distribución uniforme del catalizador en el polímero se logra principalmente debido a la fabricación de la composición catalizadora como se describe en el documento WO 2010/052260. Una característica notable del proceso es que la composición catalizadora se obtiene mediante catálisis heterogénea, es decir, el catalizador utilizado en la preparación de la composición catalizadora está en forma sólida cuando polimeriza al menos un monómero de olefina, preferiblemente al menos un monómero de α -olefina, tal como propileno, en el que luego se dispersa el catalizador. Por lo tanto, se puede obtener el catalizador, si se dispersa en un polímero, preferiblemente obtenido, mediante catálisis heterogénea usando el catalizador sólido como se define en la presente invención.

Una característica adicional de la composición catalizadora de acuerdo con la presente invención es que el catalizador dentro de la composición catalizadora está protegido contra fenómenos de disolución en un reactor de suspensión, es decir, en hidrocarburos de masa molar baja, tal como propano, isobutano, pentano y hexano o propileno. Por otro lado, la protección del catalizador no debería ser demasiado grande, de lo contrario la actividad catalítica de la especie activa podría deteriorarse. En la presente invención, los conflictivos de intereses, por un lado, de la alta actividad catalítica del catalizador y, por otro lado, de la estabilidad del catalizador sólido en el medio de polimerización del reactor de suspensión, se logra protegiendo el catalizador mediante un polímero en el que el

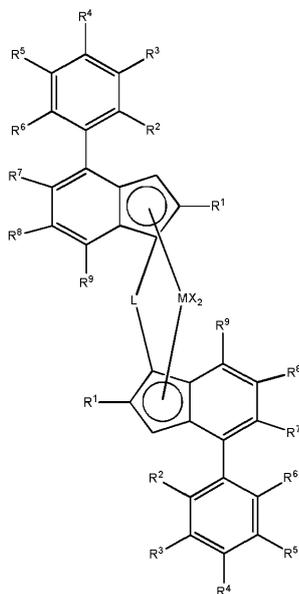
polímero está presente en cantidades bastante bajas dentro de la composición catalizadora. Una relación en peso muy bajo de polímero a catalizador [peso del polímero/peso del catalizador], también denominado grado de polimerización, conduce a una protección satisfactoria contra la disolución manteniendo el catalizador en niveles altos. Por consiguiente, se aprecia que el grado de polimerización [peso del polímero/peso del catalizador] es inferior a 25,0, más preferiblemente inferior a 15,0, aún más preferiblemente inferior a 10,0, aún más preferiblemente inferior a 5,0. Por otro lado, para lograr una protección razonable contra la disolución, el grado de polimerización [peso del polímero/peso del catalizador] deberá exceder preferiblemente un valor de 0,5, más preferiblemente de 0,7, aún más preferiblemente de 1,0. Los intervalos preferidos del grado de polimerización [peso del polímero/peso del catalizador] serán de 0,7 a 10,0, más preferiblemente de 1,0 a 8,0, aún más preferiblemente de 1,0 a 6,0, aún más preferiblemente de 1,0 a 5,0, incluso más preferiblemente de 2,0 a 5,0.

El polímero puede ser cualquier tipo de polímero siempre que evite la disolución del catalizador en el medio de polimerización de un reactor de suspensión, es decir, hidrocarburos de baja masa molar, tales como propano, isobutano, pentano, hexano o propileno, y es catalíticamente inerte. Por consiguiente, el polímero se basa preferiblemente en monómeros de olefina, tales como monómeros de α -olefina, teniendo cada uno de 2 a 20 átomos de carbono. La olefina, tal como la α -olefina, puede ser lineal o ramificada, cíclica o acíclica, aromática o alifática. Los ejemplos preferidos son etileno, propileno, 1-buteno, 3-metil-1-buteno, 3-metil-1-penteno, 4-metil-1-penteno y vinilciclohexano.

Se prefiere en particular que el polímero corresponda al polímero que se producirá con la composición catalítica sólida de la invención. En consecuencia, se prefiere que el polímero sea preferiblemente un polímero seleccionado del grupo que consiste en homopolímero de etileno, copolímero de etileno, homopolímero de propileno y copolímero de propileno. En una realización, el polímero es un homopolímero de propileno.

Con respecto a la preparación de la composición catalizadora tal como se definió anteriormente, se hace referencia al documento WO 2010/052260.

El complejo de metalloceno de sitio único, especialmente los complejos definidos por las fórmulas especificadas en la presente invención, usados para la fabricación del copolímero de propileno son los descritos por la Fórmula (I)



en la que

M es zirconio (Zr) o hafnio (Hf), preferiblemente zirconio (Zr);

X son ligandos con un enlace σ con el metal "M", preferiblemente aquellos como se definió anteriormente para la fórmula (I), preferiblemente cloro (C₁) o metilo (CH₃), el primero especialmente preferido. El término "ligando- σ " es entendido en la descripción completa de una manera conocida, es decir, un grupo unido al metal a través de un enlace sigma. Por lo tanto, los ligandos aniónicos "X" pueden ser independientemente halógeno o seleccionarse del grupo que consiste en los grupos R', OR', SiR'₃, OSiR'₃, OSO₂CF₃, OCOR', SR', NR'₂ o PR'₂ en donde R' es independientemente hidrógeno, un alquilo C₁ a C₂₀, alquenilo C₂ a C₂₀, alquinilo C₂ a C₂₀, cicloalquilo C₃ a C₁₂, arilo C₆ a C₂₀, arilalquilo C₇ a C₂₀, alquilarilo C₇ a C₂₀, Arilalquenilo C₈ a C₂₀, lineal o ramificado, cíclico o acíclico en donde el grupo R' puede contener opcionalmente uno o más heteroátomos que pertenecen a los grupos 14 a 16, en realizaciones preferidas los ligandos aniónicos "X" son idénticos y también halógenos, tal como C₁, o metilo o bencilo, el más preferidos un ligando aniónico monovalente es halógeno, en particular cloro (C₁);

5 R^1 son iguales o diferentes entre sí, preferiblemente iguales a, y se seleccionan del grupo que consiste en alquilo C_1 a C_{20} , lineal saturado alquilo C_1 a C_{20} lineal insaturado, alquilo C_1 - C_{20} saturado ramificado, alquilo C_1 a C_{20} ramificado insaturado, cicloalquilo C_3 a C_{20} , arilo C_6 a C_{20} , alquilarilo C_7 a C_{20} y arilalquilo C_7 a C_{20} , que contienen opcionalmente uno o más heteroátomos de los grupos 14 a 16 de la Tabla Periódica (IUPAC), preferiblemente son iguales a o diferentes entre sí, preferiblemente igual a, y son hidrocarbilo lineal o ramificado C_1 a C_{10} , más preferiblemente son iguales a o diferentes entre sí, preferiblemente iguales a, y son alquilo lineal o ramificado C_1 a C_6 ;

10 R^2 a R^6 son iguales a o diferentes entre sí y se seleccionan del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo C_1 - C_{20} lineal saturado, alquilo C_1 - C_{20} lineal insaturado, alquilo C_1 - C_{20} ramificado saturado, alquilo C_1 - C_{20} ramificado insaturado, cicloalquilo C_3 - C_{20} , arilo C_6 - C_{20} , alquilarilo C_7 - C_{20} y arilalquilo C_7 - C_{20} , que contienen opcionalmente uno o más heteroátomos de los grupos 14 a 16 de la Tabla Periódica (IUPAC), preferiblemente son iguales o diferentes entre sí y son hidrocarbilo lineal o ramificado C_1 a C_{10} , más preferiblemente son iguales o diferentes entre sí y son alquilo C_1 a C_6 lineal o ramificado,

15 R^7 y R^8 son iguales o diferentes entre sí y se seleccionan del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo C_1 a C_{20} lineal saturado, alquilo C_1 a C_{20} lineal insaturado, alquilo C_1 a C_{20} , ramificado saturado, alquilo de C_1 a C_{20} ramificado insaturado, cicloalquilo C_3 a C_{20} , arilo C_6 a C_{20} , alquilarilo C_7 a C_{20} , arilalquilo C_7 a C_{20} , que contiene opcionalmente uno o más heteroátomos de los grupos 14 a 16 de la Tabla Periódica (IUPAC), SiR^{10}_3 , GeR^{10}_3 , OR^{10} , SR^{10} y NR^{10}_2 , en donde

20 R^{10} se selecciona del grupo que consiste en alquilo C_1 - C_{20} lineal saturado, alquilo C_1 a C_{20} lineal insaturado, alquilo C_1 a C_{20} ramificado saturado, alquilo C_1 a C_{20} ramificado insaturado, cicloalquilo C_3 a C_{20} , arilo C_6 a C_{20} , alquilarilo C_7 a C_{20} , y arilalquilo C_7 a C_{20} , que contienen opcionalmente uno o más heteroátomos de los grupos 14 a 16 de la Tabla Periódica (IUPAC),

y/o

25 R^7 y R^8 son opcionalmente parte de un sistema de anillo de carbono C_4 a C_{20} junto con los carbonos de indenilo a los que están unidos, preferiblemente un anillo C_5 o C_6 , opcionalmente un átomo de carbono de dicho anillo puede reemplazarse por un átomo de silicio, azufre u oxígeno, donde cada átomo de carbono o silicio de dicho anillo tiene su valencia saturada por grupos H o R^{10} , y N, cuando está presente, es parte de un ciclo aromático o porta un grupo R^{10} , donde R^{10} es como se describió anteriormente, con la condición de que al menos dos de R^7 y R^8 son diferentes de H;

30 R^9 son iguales o diferentes entre sí y se seleccionan del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo C_1 a C_{20} lineal saturado, alquilo C_1 a C_{20} lineal insaturado, alquilo C_1 a C_{20} ramificado saturado, alquilo C_1 a C_{20} ramificado insaturado, cicloalquilo C_3 a C_{20} , arilo C_6 a C_{20} , alquilarilo C_7 a C_{20} , arilalquilo C_7 a C_{20} , OR^{10} y SR^{10} , preferiblemente R^9 son iguales o diferentes entre sí y son H o CH_3 , en donde R^{10} se define como antes,

35 L es un grupo bivalente que puentea los dos ligandos de indenilo, siendo preferiblemente una unidad $C_2R^{11}_4$ o un SiR^{11}_2 o GeR^{11}_2 , en donde,

R^{11} se selecciona del grupo que consiste en H, alquilo C_1 a C_{20} lineal saturado, alquilo C_1 a C_{20} lineal insaturado, alquilo C_1 a C_{20} ramificado saturado, alquilo C_1 a C_{20} ramificado insaturado, cicloalquilo C_3 a C_{20} , arilo C_6 a C_{20} , alquilarilo C_7 a C_{20} o arilalquilo C_7 a C_{20} , que contienen opcionalmente uno o más heteroátomos de los grupos 14 a 16 de la Tabla Periódica (IUPAC), preferiblemente $Si(CH_3)_2$, $SiCH_3C_6H_{11}$ o $SiPh_2$, en donde C_6H_{11} es ciclohexilo.

40 Preferiblemente, los residuos R^1 son iguales o diferentes entre sí, más preferiblemente iguales, y se seleccionan del grupo que consiste en alquilo C_1 a C_{10} lineal saturado, alquilo C_1 a C_{10} lineal insaturado, alquilo C_1 a C_{10} ramificado saturado, alquilo C_1 a C_{10} ramificado insaturado y arilalquilo C_7 a C_{12} . Incluso más preferiblemente, los residuos R^1 son iguales o diferentes entre sí, más preferiblemente iguales, y se seleccionan del grupo que consiste en alquilo C_1 a C_6 lineal saturado, alquilo C_1 a C_6 lineal insaturado, alquilo C_1 a C_6 ramificado saturado, alquilo C_1 a C_6 ramificado insaturado y arilalquilo C_7 a C_{10} . Aún más preferiblemente, los residuos R^1 son iguales o diferentes entre sí, más preferiblemente iguales, y se seleccionan del grupo que consiste en hidrocarbilo C_1 a C_4 lineal o ramificado, tal como, por ejemplo, metilo o etilo.

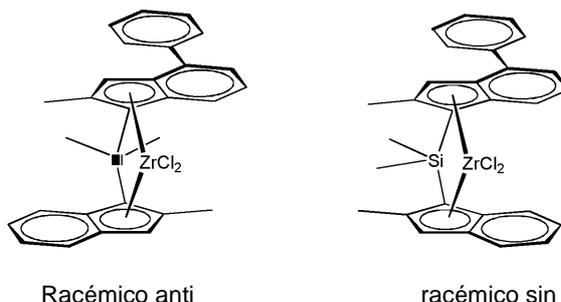
45 Preferiblemente, los residuos R^2 a R^6 son iguales o diferentes entre sí y alquilo C_1 a C_4 lineal saturado o alquilo C_1 a C_4 ramificado saturado. Aún más preferiblemente, los residuos R^2 a R^6 son iguales o diferentes entre sí, más preferiblemente iguales, y se seleccionan del grupo que consiste en metilo, etilo, isopropilo y terc-butilo.

En una realización preferida, el compuesto de metal de transición es dicloruro de rac-dimetilsilanodiil bis(2-metil-4-fenil-1,5,6,7-tetrahydro-s-indacen-1-il)zirconio.

En otra realización preferida, el compuesto de metal de transición es dicloruro de rac-dimetilsilanodiil bis(2-metil-4-fenil-5-metoxi-6-terc-butilindenil)zirconio.

En una realización preferida, los complejos de metalloceno son asimétricos. Esto significa que los dos ligandos de indenilo que forman el complejo de metalloceno son diferentes, es decir, cada ligando de indenilo porta un conjunto de sustituyentes que son químicamente diferentes, o están ubicados en posiciones diferentes con respecto al otro ligando de indenilo. Más precisamente, son complejos de bisindenil metalloceno con puentes racémicos quirales.

5 Aunque los complejos de la invención pueden estar en su configuración syn idealmente, están en su configuración anti. Para el propósito de esta invención, racémico anti significa que los dos ligandos de indenilo están orientados en direcciones opuestas con respecto al plano de ciclopentadienil-metal-ciclopentadienilo, mientras que "racémico syn" significa que los dos ligandos de indenilo están orientados en la misma dirección con respecto al plano de ciclopentadienil-metal-ciclopentadienilo, como se muestra en la figura a continuación.



La Fórmula (I) está destinada a incluir la configuración anti. Además, se requiere que el grupo R^5 no sea hidrógeno, donde la posición 5 en el otro ligando porta un hidrógeno.

De hecho, los complejos de metalloceno de uso en la invención son simétricos C_1 , pero mantienen una pseudosimetría C_2 ya que mantienen la simetría C_2 muy cerca del centro metálico, aunque no en la periferia del ligando. Como se verá, el uso de dos ligandos de indenilo diferentes como se describe en esta invención permite una variación estructural mucho más fina, por lo tanto, un ajuste más preciso del rendimiento del catalizador, en comparación con los catalizadores típicos simétricos C_2 . Por la naturaleza de su química, se forman pares de enantiómeros tanto anti como syn durante la síntesis de los complejos. Sin embargo, usando los ligandos de esta invención, la separación de los isómeros anti preferidos de los isómeros syn, es simple.

Se prefiere que los complejos de metalloceno de la invención se empleen como el isómero rac anti. De manera ideal, por lo tanto, al menos un 95% en moles, tal como al menos un 98% en moles, especialmente al menos un 99% en moles del catalizador de metalloceno, se encuentra en la forma isomérica racémica anti.

En el complejo de uso en la invención:

M es preferiblemente Zr.

Cada X, que puede ser igual o diferente, es preferiblemente un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo R, OR, OSO_2CF_3 , OCOR, SR, NR_2 o PR_2 en donde R es un radical alquilo C_{1-20} , alqueno C_{2-20} , alquino C_{2-20} , arilo C_{6-20} , alquilarilo C_{7-20} o arilalquilo C_{7-20} , cíclico o acíclico, lineal o ramificado; que contiene opcionalmente heteroátomos que pertenecen a los grupos 14-16. R es preferiblemente un grupo alquilo C_{1-6} , fenilo o bencilo.

Lo más preferiblemente, cada X es independientemente un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo alcoxi $Ge-6$ o un grupo R, por ejemplo, preferiblemente un grupo alquilo C_{1-6} , fenilo o bencilo. Más preferiblemente X es cloro o un radical metilo. Preferiblemente, ambos grupos X son iguales.

L es preferiblemente un enlazador alqueno o un puente que comprende un heteroátomo, tal como silicio o germanio, por ejemplo, $-SiR^8_2-$, en el 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 preferiblemente R^8 es alquilo C_{1-6} , especialmente metilo o cicloalquilo C_{3-7} , tal como ciclohexilo. Más preferiblemente, L es dimetilsililo o un puente de metilciclohexilsililo (es decir, Me-Si-ciclohexilo). También puede ser un puente de etileno.

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

Los grupos R^2 y R^2 pueden ser interrumpidos por uno o más heteroátomos, tales como 1 o 2 heteroátomos, por ejemplo, un heteroátomo, seleccionado de los grupos 14 a 16 de la tabla periódica. Tal heteroátomo es preferiblemente O, N o S, especialmente O. Más preferiblemente, sin embargo, los grupos R^2 y R^2 están libres de heteroátomos. Más especialmente R^2 y R^2 son metilo, especialmente ambos metilo.

Los dos grupos Ar, Ar y Ar', pueden ser iguales o diferentes. Sin embargo, se prefiere si los grupos Ar son diferentes. El grupo Ar' puede estar no sustituido. El grupo Ar' es preferiblemente un grupo basado en fenilo opcionalmente sustituido con grupos R¹, especialmente un grupo fenilo no sustituido.

- 5 El grupo Ar es preferiblemente un grupo arilo C₆₋₂₀ tal como un grupo fenilo o un grupo naftilo. Aunque el grupo Ar puede ser un grupo heteroarilo, como carbazolilo, es preferible que Ar no sea un grupo heteroarilo. El grupo Ar puede estar no sustituido o sustituido con uno o más grupos R¹, más preferiblemente con uno o dos grupos R¹, especialmente en la posición 4 del anillo de arilo unido al ligando indenilo o en las posiciones 3, 5.

En una realización, tanto Ar como Ar' no están sustituidos. En otra realización, Ar' no está sustituido y Ar está sustituido con uno o dos grupos R¹.

- 10 R¹ es preferiblemente un grupo hidrocarbilo C₁₋₂₀, tal como un grupo alquilo C₁₋₂₀. Los grupos R¹ pueden ser iguales o diferentes, preferiblemente iguales. Más preferiblemente, R¹ es un grupo alquilo C₂₋₁₀ tal como un grupo alquilo C₃₋₈. Los grupos altamente preferidos son grupos terc-butilo o isopropilo. Se prefiere si el grupo R¹ es voluminoso, es decir, está ramificado. La ramificación puede ser alfa o beta con respecto al anillo. Los grupos alquilo C₃₋₈ ramificados también son por lo tanto favorecidos.

- 15 En una realización adicional, dos grupos R¹ en átomos de carbono adyacentes tomados juntos pueden formar un anillo fusionado no aromático de 5 o 6 miembros con el grupo Ar, estando dicho anillo mismo opcionalmente sustituido con uno o más grupos R⁴. Tal anillo podría formar un grupo tetrahidroindenilo con el anillo Ar o un grupo tetrahidronaftilo.

Si está presente un grupo R⁴, preferiblemente solo hay 1 de dicho grupo. Es preferiblemente un grupo alquilo C₁₋₁₀.

- 20 Se prefiere si hay uno o dos grupos R¹ presentes en el grupo Ar. Donde hay un grupo R¹ presente, el grupo es preferiblemente para con respecto al anillo de indenilo (posición 4). Donde dos grupos R¹ están presentes estos están preferiblemente en las posiciones 3 y 5.

- 25 R⁵ es preferiblemente un grupo hidrocarbilo C₁₋₂₀ que contiene uno o más heteroátomos de los grupos 14-16 y opcionalmente sustituido con uno o más átomos de halógeno o R⁵ es un grupo alquilo C₁₋₁₀, tal como metilo, pero más preferiblemente es un grupo Z'R³.

- 30 R⁶ y R^{6'} pueden ser iguales o diferentes. En una realización preferida, uno de R⁶ y R^{6'} es hidrógeno, especialmente R⁶. Se prefiere si R⁶ y R^{6'} no son ambos hidrógeno. Si no es hidrógeno, se prefiere que cada R⁶ y R^{6'} sea preferiblemente un grupo hidrocarbilo C₁₋₂₀, tal como un grupo alquilo C₁₋₂₀ o un grupo arilo C₆₋₁₀. Más preferiblemente, R⁶ y R^{6'} son un grupo alquilo C₂₋₁₀ tal como un grupo alquilo C₃₋₈. Los grupos altamente preferidos son los grupos terc-butilo. Se prefiere si R⁶ y R^{6'} son voluminosos, es decir, están ramificados. La ramificación puede ser alfa o beta con respecto al anillo. Por lo tanto, los grupos alquilo C₃₋₈ ramificados también están favorecidos.

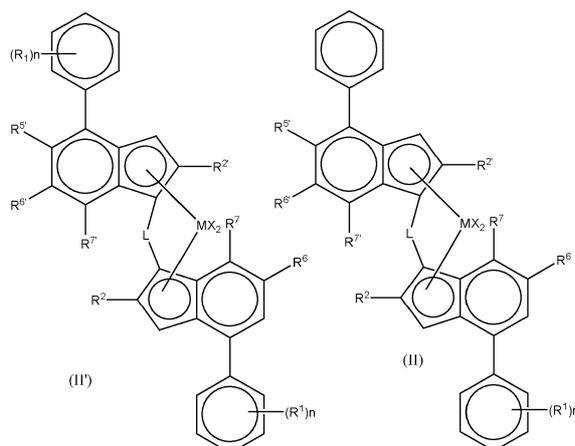
- 35 Los grupos R⁷ y R^{7'} pueden ser iguales o diferentes. Cada grupo R⁷ y R^{7'} es preferiblemente hidrógeno, un grupo alquilo C₁₋₆ o es un grupo ZR³. Se prefiere que R⁷ sea hidrógeno. Se prefiere que R⁷ sea hidrógeno, alquilo C₁₋₆ o ZR³. La combinación de ambos R⁷ y R^{7'} siendo hidrógeno es la más preferida. También se prefiere que ZR³ represente O-alquilo C₁₋₆, tal como metoxi. También se prefiere que R⁷ represente alquilo C₁₋₆ tal como metilo.

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

R³ es preferiblemente un grupo hidrocarbilo C₁₋₁₀, especialmente un grupo alquilo C₁₋₁₀, o un grupo arilo opcionalmente sustituido con uno o más grupos halo. Más especialmente, R³ es un grupo alquilo C₁₋₆, tal como un grupo alquilo C₁₋₆ lineal, por ejemplo, metilo o etilo.

- 40 R^{3'} es preferiblemente un grupo hidrocarbilo C₁₋₁₀, especialmente un grupo alquilo C₁₋₁₀, o un grupo arilo opcionalmente sustituido con uno o más grupos halo. Más especialmente, R^{3'} es un grupo alquilo C₁₋₆, tal como un grupo alquilo C₁₋₆ 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 C₆F₅.

Por lo tanto, los complejos preferidos de la invención son de fórmula (II) o (II')



en la que

M es zirconio o hafnio;

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

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

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

10 R⁵ es un grupo alquilo C₁₋₁₀ o un grupo Z'R^{3'};

R⁶ es hidrógeno o un grupo alquilo C₁₋₁₀;

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

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

R⁷ es hidrógeno o un grupo alquilo C₁₋₁₀;

15 Z y Z' son independientemente O o S;

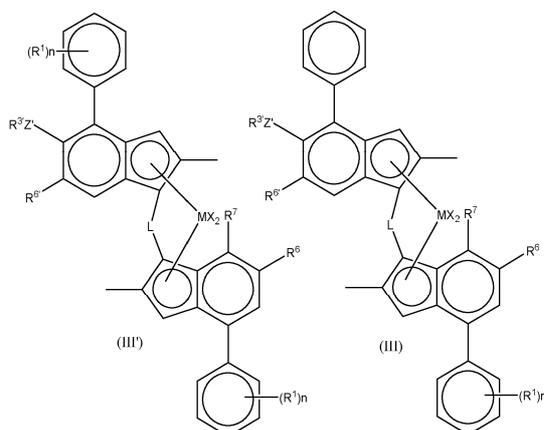
R^{3'} es un grupo alquilo C₁₋₁₀, o un grupo arilo C₆₋₁₀ opcionalmente sustituido con uno o más grupos halo;

R³ es un grupo alquilo C₁₋₁₀;

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

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

20 Otros complejos preferidos de la invención son los de fórmula (III) o (III'):



en la que

M es zirconio o hafnio;

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

5 L es un puente divalente seleccionado de -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;

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

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

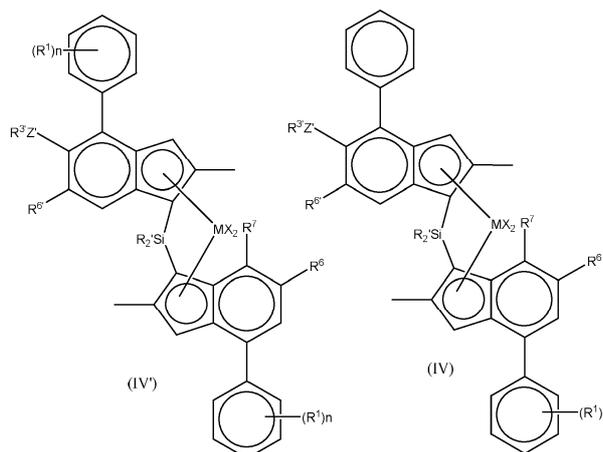
10 Z' es O o S;

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

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

cada R¹ es independientemente un grupo alquilo C₁₋₁₀.

Otros complejos preferidos de uso en la invención son los de fórmula (IV) o (IV')



15

en la que

M es zirconio o hafnio;

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

20 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 un grupo arilo C₆₋₁₀;

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

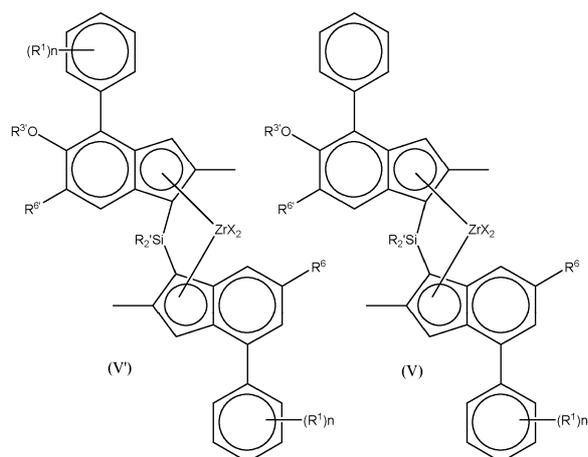
Z' es O o S;

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

n es independientemente 0, 1 a 2; y

cada R¹ es independientemente un grupo alquilo C₃₋₈.

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



en la que

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

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

R¹ es independientemente alquilo C₃₋₈;

R⁶ es hidrógeno o un grupo alquilo C₃₋₈;

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

R³ es un grupo alquilo C₁₋₆, o un grupo arilo C₆₋₁₀ opcionalmente sustituido con uno o más grupos halo; y

10 n es independientemente 0, 1 o 2.

Compuestos particulares de la invención incluyen:

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

15 *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

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

20 *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

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

25 Para evitar dudas, cualquier definición más restringida de un sustituyente ofrecido anteriormente se puede combinar con cualquier otra definición amplia o restringida de cualquier otro sustituyente.

A lo largo de la descripción anterior, cuando se presenta una definición más restringida de un sustituyente, se considera que dicha definición más restringida se describe junto con todas las definiciones más amplias y más restringidas de otros sustituyentes en la solicitud.

30 En una realización especialmente preferida, el complejo es *rac-anti*-Me₂Si(2-Me-4-(*p-t*BuPh)-Ind)(2-Me-4-Ph-5-OMe-6-*t*Bu-Ind)ZrCl₂.

Con respecto a la síntesis del complejo de acuerdo con esta invención, también se hace referencia al documento WO 2013/007650 A1.

5 Para formar una especie catalítica activa, normalmente es necesario emplear un cocatalizador como es bien conocido en la técnica. Los cocatalizadores que comprenden uno o más compuestos de metales del Grupo 13, tales como compuestos de organoaluminio o boratos utilizados para activar catalizadores de metaloceno son adecuados para usar en esta invención.

10 Por lo tanto, el catalizador de acuerdo con esta invención comprende (i) un complejo como se definió anteriormente y (ii) un cocatalizador, tal como un compuesto de alquilaluminio (u otro cocatalizador apropiado), o el producto de reacción del mismo. Por lo tanto, el cocatalizador es preferiblemente un alumoxano, tal como MAO o un alumoxano distinto de MAO.

También se pueden emplear cocatalizadores de borato. El experto apreciará que cuando se emplean cocatalizadores a base de boro, es normal activar previamente el complejo por reacción del mismo con un compuesto de alquilaluminio, tal como TIBA. Este procedimiento es bien conocido y se puede usar cualquier alquilaluminio adecuado, por ejemplo, Al(alquilo C₁₋₆)₃.

15 Cocatalizadores de interés basados en boro incluyen los de fórmula



20 en la que Y es igual o diferente y es un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo de 1 hasta aproximadamente 20 átomos de carbono, un grupo arilo de 6 hasta aproximadamente 15 átomos de carbono, alquilarilo, arilalquilo, haloalquilo o haloarilo que tienen 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. Los ejemplos preferidos para Y son trifluorometilo, p-fluorofenilo, 3,5-difluorofenilo, pentafluorofenilo, 3,4,5-trifluorofenilo y 3,5-di(trifluorometil)fenilo. Las opciones preferidas son trifluoroborano, tris(4-fluorofenil)borano, tris(3,5-difluorofenil)borano, tris(4-fluorometilfenil)borano, tris(2,4,6-trifluorofenil) borano, tris(pentafluorofenil)borano, tris(3,5-difluorofenil)borano y/o tris(3,4,5-trifluorofenil)borano.

25 Se da preferencia particular a tris(pentafluorofenil)borano.

30 Sin embargo, se prefiere utilizar boratos, es decir, compuestos de fórmula general [C]⁺[BX₄]⁻. Tales cocatalizadores iónicos contienen un anión no coordinante [BX₄]⁻, tal como tetrakis(pentafluorofenil)borato. Los contraiones adecuados [C]⁺ son derivados de amina o anilina protonados tales como metilamonio, anilinio, dimetilamonio, dietilamonio, N-metilnilinio, difenilamonio, N,N-dimetilnilinio, trimetilamonio, trietilamonio, tri-n-butilamonio, metildifenilamonio, piridinio, p-bromo-N,N-dimetilnilinio o p-nitro-N,N-dimetilnilinio.

Los compuestos iónicos preferidos que se pueden usar de acuerdo con la presente invención incluyen: tributilamonio-tetrakis(pentafluorofenil)borato,

tributilamoniotetrakis(trifluorometilfenil)borato, tributilamoniotetrakis(4-fluorofenil)borato,

35 N,N-dimetilciclohexilamoniotetraquis(pentafluorofenil)borato, N,N-dimetilniliniotetraquis(pentafluorofenil)borato, N,N-dimetilbencilamoniotetraquis(pentafluorofenil)borato, N,N-dimetilniliniotetraquis(pentafluorofenil)borato,

N,N-di(propil)amoniotetrakis(pentafluorofenil)borato,

di(ciclohexil)amoniotetrakis(pentafluorofenil)borato,

trifenilcarbeniotetrakis(pentafluorofenil)borato, o

ferroceniotetrakis(pentafluorofenil)borato. Se da preferencia a trifenilcarbeniotetrakis(pentafluorofenil)borato,

40 N,N-dimetilciclohexilamoniotetrakis(pentafluorofenil)borato o N,N-dimetilbencilamoniotetraquis(pentafluorofenil)borato.

Se prefiere especialmente el uso de B(C₆F₅)₃, C₆H₅N(CH₃)₂H:B(C₆F₅)₄, (C₆H₅)₃C:B(C₆F₅)₄.

45 El complejo de metaloceno de la presente invención se puede usar 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 bien conocido en la técnica. Preferiblemente, la polimerización tiene lugar en la fase condensada o en fase gaseosa.

50 El catalizador de la invención puede usarse en forma soportada o no soportada. El material de soporte particulado usado es preferiblemente un material orgánico o inorgánico, tal como sílice, alúmina o zirconia 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 metaloceno.

Especialmente preferiblemente, el soporte es un material poroso de modo que el complejo puede cargarse en los poros del soporte, por ejemplo, usando un proceso análogo a los descritos en los documentos WO94/14856, WO95/12622 y WO2006/097497. El tamaño de partícula no es crítico, pero está preferiblemente en el intervalo de 5 a 200 μm , más preferiblemente de 20 a 80 μm . El uso de estos soportes es una rutina en la técnica.

- 5 En la realización preferida, no se usa soporte en absoluto. Dicho catalizador se puede preparar en solución, por ejemplo, en un disolvente aromático tal como tolueno, poniendo en contacto el metaloceno (como un sólido o como una solución) con el cocatalizador, por ejemplo, metilaluminoxano o un borano o una sal de borato, o se puede preparar añadiendo secuencialmente los componentes del catalizador al medio de polimerización. En una realización preferida, el metaloceno (cuando X difiere de alquilo o hidrógeno) se hace reaccionar previamente con un alquilaluminio, en una relación metal/aluminio de 1:1 hasta 1:500, preferiblemente de 1:1 hasta 1:250, y luego se combina con el cocatalizador de borano o borato, ya sea en un recipiente separado o directamente en el reactor de polimerización. Las relaciones preferidas de metal/boro están entre 1:1 y 1:100, más preferiblemente 1:1 a 1:10.

- 15 En una realización particularmente preferida, no se usa ningún portador externo pero el catalizador todavía se presenta en forma de partículas sólidas. Por lo tanto, no se emplea ningún material de soporte externo tal como un portador orgánico o inorgánico inerte, tal como, por ejemplo, sílice como se describió anteriormente.

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

- 20 Se hace referencia al documento WO2006/069733 que describe los principios de dichos métodos de preparación continua o semicontinua de los tipos de catalizador sólido, preparados mediante el método de emulsión/solidificación. Para más detalles también se hace referencia al documento WO 2013/007650 A1.

- 25 De acuerdo con un aspecto adicional, la presente invención se refiere al uso de la composición de polipropileno como se describió anteriormente para preparar un artículo moldeado, tal como un artículo moldeado por inyección o un artículo moldeado por extrusión.

La presente invención se describirá ahora con más detalle mediante los siguientes ejemplos.

Ejemplos

1. Métodos de medición

- 30 Las siguientes definiciones de términos y métodos de determinación se aplican a la descripción general anterior de la invención, así como a los ejemplos a continuación, a menos que se defina lo contrario. Cálculo del contenido de comonomero de la fracción de copolímero de propileno (CF2):

$$\frac{C(P1 + P2) - w(P1) \times C(P1)}{w(P2)} = C(P2)$$

donde

- 35 $w(P1)$ es la fracción en peso [en % en peso] de la fracción de copolímero de propileno (CF1) basada en el peso del copolímero de propileno (C),

$w(P2)$ es la fracción en peso [en % en peso] de la fracción de copolímero de propileno (CF2) basada en el peso del copolímero de propileno (C),

$C(P1)$ es el contenido de comonomero [en % en moles] de la fracción de copolímero de propileno (CF1),

$C(P1 + P2)$ es el contenido de comonomero [en % en moles] del copolímero de propileno (C),

- 40 $C(P2)$ es el contenido de comonomero calculado [en % en moles] de la fracción de copolímero de propileno (CF2).

Cálculo del índice de fusión MFR_2 (230°C) de la fracción de copolímero de propileno (CF2):

$$MFR(P2) = 10^{\left[\frac{\log(MFR(P1+P2)) - w(P1) \times \log(MFR(P1))}{w(P2)} \right]}$$

donde

- 45 $w(P1)$ es la fracción en peso [en % en peso] de la fracción de copolímero de propileno (CF1) basada en el peso del copolímero de propileno (C),

w(P2) es la fracción en peso [en % en peso] de la fracción de copolímero de propileno (CF2) basada en el peso del copolímero de propileno (C),

MFR(P1) es el índice de fluidez MFR₂ (230°C) [en g/10 min] de la fracción de copolímero de propileno (CF1)".

5 MFR(P1 + P2) es el índice de fluidez MFR₂ (230°C) [en g/10 min] del copolímero de propileno (C),

MFR(P2) es el índice de fluidez calculado MFR₂ (230°C) [en g/10 min] de la fracción de copolímero de propileno (CF2).

10 Se usa un enfoque idéntico en el caso en que el copolímero de propileno (C) consista en una fracción de homopolímero de propileno (HF1) (donde (CF1) se reemplaza por (HF1)) y una fracción de copolímero de propileno (CF1') (donde (CF2) es reemplazado por (CF1')).

Cálculo del contenido de comonómero del copolímero elastomérico (E), por ejemplo, del terpolímero (T):

$$\frac{C(P1 + P2) - w(P1) \times C(P1)}{w(P2)} = C(P2)$$

donde

15 w(P1) es la fracción en peso [en % en peso] del copolímero de propileno (C) basado en el peso de la composición de polipropileno,

w(P2) es la fracción en peso [en % en peso] del copolímero elastomérico (E) basado en el peso de la composición de polipropileno,

C(P1) es el contenido de comonómero [en % en moles] del copolímero de propileno (C),

C(P1 + P2) es el contenido de comonómero [en % en moles] de la composición de polipropileno,

20 C(P2) es el contenido de comonómero calculado [en % en moles] del copolímero elastomérico (E).

Cuantificación de la microestructura del polímero por espectroscopía de RMN

Se usó espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN) cuantitativa para cuantificar el contenido de comonómero de los polímeros.

25 Se registraron espectros de RMN de ¹³C{¹H} cuantitativos en el estado fundido usando un espectrómetro de RMN Bruker Advance III 500 que funciona a 500,13 y 125,76 MHz para ¹H y ¹³C, respectivamente. Todos los espectros se registraron usando un cabezal de sonda de giro de ángulo mágico (MAS) de 7 mm optimizado con ¹³C a 180°C usando gas nitrógeno para toda la neumática. Se empacaron aproximadamente 200 mg de material en un rotor MAS de zirconia de 7 mm de diámetro exterior y se centrifugaron a 4 kHz. Esta configuración se eligió principalmente por

30 la alta sensibilidad necesaria para la identificación rápida y cuantificación precisa (Klimke, K., Parkinson, M., Piel, C., Kaminsky, W., Spiess, H.W., Wilhelm, M., Macromol. Chem. Phys. 2006; 207: 382; Parkinson, M., Klimke, K., Spiess, H.W., Wilhelm, M., Macromol. Chem. Phys. 2007; 208: 2128; Castignolles, P., Graf, R., Parkinson, M., Wilhelm, M., Gaborieau, M., Polymer 2009, 50, 2373}. Se empleó excitación de pulso único estándar utilizando el NOE con retardos de reciclado cortos (Pollard, M., Klimke, K., Graf, R., Spiess, H.W., Wilhelm, M., Sperber, O., Piel, C., Kaminsky, W., Macromolecules 2004, 37, 813; Klimke, K., Parkinson, M., Piel, C., Kaminsky, W., Spiess, H.W., Wilhelm, M., Macromol. Chem. Phys. 2006, 207, 382) y el esquema de desacoplamiento RS-HEPT (Filip, X., Tripon, C., Filip, C., J. Mag. Resn. 2005, 176, 239; Griffin, J.M., Tripon, C., Samoson, A., Filip, C., y Brown, S.P., Mag. Res. en Chem. 2007 45, S1, S198). Se adquirieron un total de 1.024 (1k) transitorios por espectro.

40 Se procesaron espectros de RMN ¹³C{¹H} cuantitativos, se integraron y se determinaron las propiedades cuantitativas relevantes determinadas a partir de las integrales. Todos los cambios químicos están referenciados internamente a la pentada isotáctica de metilo (mmmm) a 21,85 ppm.

La distribución de tacticidad se cuantificó mediante integración de la región de metilo en el espectro de ¹³C{¹H} corrigiendo cualquier sitio no relacionado con las estereo secuencias de interés. (Busico, V., Cipullo, R., Prog. Polym. Sci. 2001, 26, 443; Busico, V., Cipullo, R., Monaco, G., Vacatello, M., Segre, A.L., Macromolecules 1997, 30, 6251).

45 La influencia de los regiodefectos en la cuantificación de la distribución de tacticidad se corrigió mediante la sustracción de integrales de regiodefectos representativos a partir de integrales específicas de las estereo secuencias.

La influencia del comonómero en la cuantificación de la distribución de tacticidad se corrigió mediante la sustracción de integrales de comonómero representativas a partir de integrales específicas de las estereo secuencias.

ES 2 651 456 T3

La isotacticidad se determinó a nivel de tríada y se reportó como el porcentaje de tríada isotáctica (mm) con respecto a todas las secuencias de tríada:

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

donde mr representa la suma de las secuencias de tríada reversibles mr y rm.

- 5 Se observaron señales características indicativas de regiodefectos {Resconi, L., Cavallo, L., Fait, A., Piemontesi, F., Chem. Rev. 2000, 100, 1253}.

La presencia de regiodefectos de 2,1-eritro-regio se indicó por la presencia de los sitios de metilo Paβ y Pay a 17,7 y 17,2 ppm y se confirmó por otras señales características.

- 10 Se cuantificó la cantidad de regiodefectos de 2,1-eritro usando la integral promedio de los sitios Paβ y Pay a 17,7 y 17,2 ppm:

$$P_{21e} = 0,5 * (I_{e6} + I_{e8})$$

La presencia de etileno incorporado directamente después de un propeno insertado secundario (E21) se indicó por la presencia de los sitios Sαβδ, Sαβγ y Tγγ a 34,9, 34,5 y 33,8 ppm y confirmado por otras señales características.

- 15 La cantidad de etileno incorporado directamente después de un propeno insertado secundario se cuantificó usando la integral del sitio Tγγ a 33,8 ppm:

$$E21 = IT_{\gamma\gamma}$$

La cantidad total de propeno insertado secundario (2,1) se cuantificó como la suma de todas las unidades que contienen propeno insertado secundario:

$$P_{21} = P_{21e} + E21$$

- 20 No se observaron señales características correspondientes a otros regiodefectos {Resconi, L., Cavallo, L., Fait, A., Piemontesi, F., Chem. Rev. 2000, 100, 1253}.

La cantidad total de propeno insertado primario (1,2) se cuantificó con base en los sitios de metil propeno entre 23,6 y 19,7 ppm con corrección para los sitios incluidos no relacionados con la inserción primaria:

$$P_{12} = I_{CH_3} + P_{21e}$$

- 25 La cantidad total de propeno se cuantificó como la suma de propeno insertado primario (1,2) y todos los regiodefectos:

$$P_{total} = P_{12} + P_{21}$$

El porcentaje en moles de los regiodefectos de 2,1-eritro se cuantificó con respecto a todo el propeno:

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

- 30 Se observaron señales características correspondientes a la incorporación de 1-hexeno y se calculó la fracción de comonomero como la fracción de 1-hexeno en el polímero con respecto a todo el monómero en el polímero:

$$f_{Htotal} = H_{total} / (E_{total} + P_{total} + H_{total})$$

- 35 La cantidad de 1-hexeno aislado incorporado en las secuencias de PPHPP se cuantificó usando la integral de los sitios αB4 a 44,1 ppm que representa el número de sitios de notificación por comonomero y la presencia de 1-hexeno incorporado consecutivamente en las secuencias de PPHHP:

$$H = (I_{\alpha B4} / 2) - (HH / 2)$$

La cantidad incorporada consecutivamente de 1-hexeno en las secuencias de PPHHP se cuantificó usando la integral del sitio ααB4B4 a 41,6 ppm que representa el número de sitios de notificación por comonomero:

$$HH = 2 * I_{\alpha\alpha B4B4}$$

- 40 El contenido total de 1-hexeno se calculó con base en la suma de 1-hexeno aislado e incorporado consecutivamente:

$$H_{total} = H + HH$$

Se observaron señales características correspondientes a la incorporación de etileno y se calculó la fracción de comonomero como la fracción de etileno en el polímero con respecto a todo el monómero en el polímero:

ES 2 651 456 T3

$$f_{\text{Ettotal}} = E_{\text{total}} / (E_{\text{total}} + P_{\text{total}} + H_{\text{total}})$$

La cantidad de etileno aislado y no consecutivo incorporado en las secuencias de PPEPP y PPEPEPP respectivamente se cuantificó usando la integral de los sitios $S_{\beta\beta}$ a 24,5 ppm que representa el número de sitios de notificación por comonomero:

5
$$E = I_{S_{\beta\beta}}$$

La presencia de incorporación de etileno no consecutiva en secuencias de PPEPEPP se indicó por la presencia del sitio $T_{\delta\delta}$ a 33,1 ppm y confirmada por otras señales características.

La cantidad doble incorporada consecutivamente de etileno en las secuencias de PPEPP se cuantificó usando la integral del sitio $S_{\beta\delta}$ a 27,1 ppm que representa el número de sitios de notificación por comonomero:

10
$$EE = I_{S_{\beta\delta}}$$

La cantidad triple o mayor incorporada consecutivamente de etileno en secuencias de PP(E)_nPP se cuantificó usando la integral de los sitios $S_{\delta\delta}$ y $S_{\gamma\delta}$ a 29,6 y 30,1 ppm, lo que representa el número de sitios de notificación por comonomero:

$$EEE = (I_{S_{\delta\delta}} / 2) + (I_{S_{\gamma\delta}} / 4)$$

15 El contenido total de etileno se calculó con base en la suma de etileno aislado incorporado consecutivamente y de etileno incorporado directamente después de un propeno insertado secundario:

$$E_{\text{total}} = E + EE + EEE + E21$$

La incorporación de comonomero en porcentaje en moles se calcula a partir de la fracción molar:

$$H [\% \text{ en moles}] = 100 * f_{H_{\text{total}}}$$

20
$$E [\% \text{ en moles}] = 100 * f_{E_{\text{total}}}$$

La incorporación de comonomero en porcentaje en peso se calcula a partir de la fracción molar:

$$H [\% \text{ en peso}] = 100 * (f_{H_{\text{total}}} * 84,16) / ((f_{E_{\text{total}}} * 28,05) + (f_{H_{\text{total}}} * 84,16) + ((1 - (f_{E_{\text{total}}} + f_{H_{\text{total}}})) * 42,08))$$

$$E [\% \text{ en peso}] = 100 * (f_{E_{\text{total}}} * 28,05) / ((f_{E_{\text{total}}} * 28,05) + (f_{H_{\text{total}}} * 84,16) + ((1 - (f_{E_{\text{total}}} + f_{H_{\text{total}}})) * 42,08))$$

MFR₂ (230°C) se mide de acuerdo con la norma ISO 1133-1 (230°C, 2,16 kg de carga).

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

La viscosidad intrínseca se mide de acuerdo con la norma DIN ISO 1628/1, octubre de 1999 (en decalina a 135°C).

30 El análisis de DSC, la temperatura de fusión (T_m) y el calor de fusión (H_f), la temperatura de cristalización (T_c) y el calor de cristalización (H_c) se midieron con una calorimetría de barrido diferencial (DSC) Q200 de TA Instrument en muestras de 5 a 7 mg. DSC se ejecuta de acuerdo con la norma ISO 11357/parte 3/método C2 en un ciclo de calor/frío/calor con una velocidad de barrido de 10°C/min en el intervalo de temperatura de -30 a +225°C. La temperatura de cristalización y el calor de cristalización (H_c) se determinan a partir de la etapa de enfriamiento, mientras que la temperatura de fusión y el calor de fusión (H_f) se determinan a partir de la segunda etapa de calentamiento.

35 La temperatura de transición vítrea T_g se determina por análisis mecánico dinámico de acuerdo con la norma ISO 6721-7. Las mediciones se realizan en modo de torsión en 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.

40 Se midió el módulo de tracción de acuerdo con la norma ISO 527-2 (velocidad de cruceta = 1 mm/min; 23°C) usando muestras moldeadas por inyección como se describe en la norma EN ISO 1873-2 (forma de hueso de perro, espesor de 4 mm).

La resistencia al impacto con muescas de Charpy (Charpy NIS) se midió de acuerdo con la norma ISO 179 1eA a -20°C, usando probetas de prueba en barra moldeadas por inyección de 80 x 10 x 4 mm³ preparadas de acuerdo con la norma ISO 294-1:1996

Temperatura de transición de frágil a dúctil

La determinación de la temperatura de transición de frágil a dúctil (BDTT) se basa en los valores $a(cN)$ determinados a partir de la resistencia al impacto instrumentada de Charpy de acuerdo con la norma ISO 179-2:2000 en la muestra con muesca en V con una geometría de $80 \times 10 \times 4 \text{ mm}^3$ como se requiere en la norma ISO 179-1eA.

- 5 Los valores $a(cN)$ se determinan en intervalos de 3°C de -40°C a $+41^\circ\text{C}$ con una velocidad de impacto de 1,5 m/s y graficados sobre la temperatura, calculando la BDTT como el valor promedio del aumento de paso. 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.

2. Ejemplos

- 10 El catalizador se ha preparado siguiendo el procedimiento descrito en el documento WO 2013/007650 A1 para el catalizador E2, ajustando las cantidades de metaloceno y MAO para alcanzar la relación Al/Zr indicada en la tabla 1. El catalizador ha sido prepolimerizado fuera de línea con propileno, siguiendo el procedimiento descrito en el documento anterior para el catalizador E2P.

Tabla 1: Catalizador

cat.	Metaloceno	DofP ¹	Al/Zr ²	MC ³
		[g/g]	[mol/mol]	[% en peso]
Cat	MC1*	1,8	267	1,69
* rac-anti-Me ₂ Si(2-Me-4-(p-tBuPh)-Ind)(2-Me-4-Ph-5-OMe-6-tBu-Ind)ZrCl ₂				
¹ Grado de prepolimerización fuera de línea				
² Relación molar Al/Zr en catalizador				
³ Contenido de MC de catalizador prepolimerizado fuera de línea				

15

Ejemplo comparativo CE1:

Etapas 1: prepolimerización + granel

- Se llena un autoclave agitado (agitador de doble hélice) con un volumen de $21,2 \text{ dm}^3$ que contiene propileno a 0,2 bar-g con 3,97 kg adicionales de propileno. Después de agregar 0,73 mmol de trietilaluminio (Aldrich, solución 1 molar en n-hexano) usando una corriente de 250 g de propileno, la solución se agita a 20°C y 250 rpm durante 20 min, luego el reactor se lleva a la temperatura de prepolimerización establecida (HB-Therm) y el catalizador se inyecta como se describe a continuación. El catalizador sólido prepolimerizado (cantidad indicada en la Tabla 2) se carga en un vial de acero inoxidable de 5 mL dentro de la caja de guantes, el vial se conecta al autoclave y luego un segundo vial de 5 mL que contiene 4 mL de n-hexano y se presuriza con 10 bares de N₂ en la parte superior, se abre la válvula entre los dos viales y el catalizador sólido se pone en contacto con hexano bajo presión de N₂ durante 2 s, luego se introduce en el reactor con 250 g de propileno. La velocidad de agitación se incrementa a 250 rpm y la prepolimerización se ejecuta durante el tiempo establecido. Al final de la etapa de prepolimerización, se aumenta la velocidad de agitación a 250 rpm y la temperatura del reactor aumenta a 80°C . Cuando la temperatura del reactor interno alcanza 71°C , la cantidad deseada de H₂ se agrega con un flujo definido a través del controlador de flujo de masa térmica. La temperatura del reactor se mantiene constante durante todo el tiempo de polimerización. El tiempo de polimerización se mide comenzando cuando la temperatura es 2°C por debajo de la temperatura de polimerización establecida.

Etapas 2: fase gaseosa

- Una vez finalizada la etapa a granel, la velocidad del agitador se reduce a 50 rpm y la presión del reactor se reduce a 24,5 bar-g mediante purga. Posteriormente, la velocidad del agitador se ajusta a 180 rpm, la temperatura del reactor a 85°C y la cantidad elegida de 1-hexano se dosifica a través de controladores de flujo de masa (MFC) con un flujo de 15 g/min. Luego, se mantienen constantes la P y la T del reactor alimentando a través de los MFC a una relación dada de C3/C6 a 25 bar-g y 85°C durante el tiempo necesario para alcanzar la división objetivo. A continuación, la reacción se detiene ajustando la velocidad del agitador a 20 rpm, enfriando el reactor a 30°C , vaporizando instantáneamente los componentes volátiles.

Después de purgar el reactor dos veces con N₂ y un ciclo de vacío/N₂, el producto se saca y se seca durante la noche en una campana. Se adicionan a 100 g del polímero 0,2% en peso de Ionol y 0,1% en peso de PEPQ (disuelto en acetona) y se seca también durante toda la noche en una campana + 2 horas en un horno de secado a vacío a 60°C .

Ejemplos comparativos CE2, CE3 y ejemplos de la invención IE1, IE2, IE3, IE4:

Etapa 1: Prepolimerización + granel, véase CE1

Etapa 2: fase gaseosa 1

5 Una vez finalizada la etapa a granel, la velocidad del agitador se reduce a 50 rpm y la presión del reactor se reduce a 24,5 bar-g mediante purga. Posteriormente, la velocidad del agitador se ajusta a 180 rpm, la temperatura del reactor a 85°C y la cantidad elegida de 1-hexeno se dosifica a través de MFC con un flujo de 15 g/min. Luego, se mantienen constantes la P y la T del reactor alimentando a través de los MFC a una relación dada de C3/C6 a 25 bar-g y 85°C durante el tiempo necesario para alcanzar la división objetivo.

Etapa 3: fase gaseosa 2

10 Después de que ha terminado la etapa 1 a granel + gaseosa, el dispositivo de control de temperatura se ajustó a 70°C y la velocidad del agitador se redujo a 50 rpm. La presión del reactor se reduce entonces a 0,3 bar-g mediante purga, la velocidad del agitador se ajusta a 180 rpm y el reactor T al valor objetivo. Luego, se inicia el llenado del reactor alimentando una relación definida de gas monomérico C3/C2. Esta relación depende de la relación de reactividad relativa de comonomero (R C2/C3) del sistema catalizador dado y la composición de copolímero deseada. La velocidad de llenado del reactor durante la transición está limitada por el flujo máximo de los controladores de flujo de gas. Cuando la temperatura del reactor alcanza 1° por debajo de la temperatura objetivo y la presión ha alcanzado el valor deseado, la composición de la mezcla C3/C2 dosificada cambia para coincidir con la composición polimérica deseada y tanto la temperatura como la presión se mantienen constantes siempre que la cantidad de la mezcla de gases C3/C2 requerida para alcanzar la división objetivo de caucho a matriz se ha consumido. La reacción se detiene ajustando la velocidad del agitador a 20 rpm, enfriando el reactor a 30°C y vaporización instantánea de los componentes volátiles.

25 Después de purgar el reactor dos veces con N₂ y un ciclo de vacío/N₂, el producto se saca y se seca durante la noche en una campana. Se adicionan a 100 g del polímero 0,2% en peso de Ionol y 0,1% en peso de PEPQ (disuelto en acetona) y se seca también durante toda la noche en una campana + 2 horas en un horno de secado a vacío a 60°C.

Los parámetros específicos del proceso de polimerización para los ejemplos comparativo e inventivo se muestran en la tabla 2a y 2b.

Tabla 2a (Parte 1): Polimerización y propiedades de los ejemplos comparativos

Parámetro	unidad	CE1	CE2	CE3
Prepolimerización				
temperatura	[°C]	20	20	20
tiempo de permanencia	[min]	10	10	10
cantidad de catalizador prepolimerizado	[mg]	138	138	138
Bucle				
temperatura	[°C]	80	80	80
presión	[bar-g]	55	55	55
tiempo de permanencia	[min]	30	30	30
C3 total	[g]	4.429	4.423	4.429
H2 total	[nl]	2,8	2,8	1,8
rendimiento	[g]	515	565	597
C2	[% en moles]	0	0	0
C6	[% en moles]	0	0	0
División	[% en peso]	52	32	34

ES 2 651 456 T3

Tabla 2a (Parte 2): Polimerización y propiedades de los ejemplos comparativos

Parámetro	unidad	CE1	CE2	CE3
GPR1				
temperatura	[°C]	85	85	85
presión	[bar-g]	25	25	25
tiempo de permanencia	[min]	62	51	60
H2 alimentado	[nl]	0	0	0
C3 alimentado durante la transición	[g]	1050	1050	1050
C3 alimentado durante la polimerización	[g]	430	430	430
C6 alimentado durante la transición	[g]	49	50	50
C6 alimentado durante la polimerización	[g]	38	40	38
rendimiento	[g]	468	470	468
C2 total	[% en moles]	0	0	0
C6 total	[% en moles]	2,3	1,1	1,2
C6*	[% en moles]	4,6	3,7	4,4
XCS	[% en peso]	26,6	27,1	28
MFR	[g/10 min]	28,5		
IV	[dL/g]	1,5		
División	[% en peso]	48	27	26
GPR2				
temperatura	[°C]		70	70
presión	[bar-g]		19,6	19,7
tiempo de permanencia	[min]		63	46
H2 alimentado	[nl]		0	0
C3 alimentado durante la transición	[g]		483	483
C3 alimentado durante la polimerización	[g]		648	640
C2 alimentado durante la transición	[g]		155	155
C2 alimentado durante la polimerización	[g]		71	70
rendimiento	[g]		719	710
C2	[% en moles]		8	8
C6	[% en moles]		1,1	1,2
C2'	[% en moles]		19,5	20,0
C6**	[% en moles]		0,24	0,15
XCS	[% en peso]		57,0	56,8

ES 2 651 456 T3

C2 en XCS	[% en moles]		13,3	13,9
C6 en XCS	[% en moles]	5,9	1,2	0,7
MFR	[g/10 min]		7,7	5,5
IV	[dL/g]		1,85	2,04
IV de XCS	[dL/g]		2,3	2,2
División	[% en peso]		41	40

Tabla 2b (Parte 1): Polimerización y propiedades de los ejemplos de la invención

Parámetro	unidad	IE1	IE2	IE3	IE4
Prepolimerización					
temperatura	[°C]	20	20	20	20
tiempo de permanencia	[min]	10	10	10	10
cantidad de catalizador prepolimerizado	[mg]	142	182	139	140
Bucle					
temperatura	[°C]	80	80	80	80
presión	[bar-g]	55	55	55	55
tiempo de permanencia	[min]	30	30	30	36,5
C3 total	[g]	4.425	4.436	4.429	4.429
H2 total	[nl]	2,8	2,8	1,8	1,8
rendimiento	[g]	531	772	598	792
C2	[% en moles]	0	0	0	0
C6	[% en moles]	0	0	0	0
División	[% en peso]	31	37	38	39
GPR1					
temperatura	[°C]	85	85	85	85
presión	[bar-g]	25	25	25	25
tiempo de permanencia	[min]	62	51	60	69
H2 alimentado	[nl]	0	0	0	0
C3 alimentado durante la transición	[g]	1.050	1.000	1.050	1.050
C3 alimentado durante la polimerización	[g]	440	500	224	336
C6 alimentado durante la transición	[g]	50	50	50	48
C6 alimentado durante la polimerización	[g]	36	45	21	29
rendimiento	[g]	476	545	245	365
C2 total	[% en moles]	0	0	0	0

ES 2 651 456 T3

C6 total	[% en moles]	1,7	1,6	1,3	0,9
C6*	[% en moles]	3,5	3,9	4,3	2,8
XCS	[% en peso]	32,7	23,8	15,6	16,0
División	[% en peso]	28	26	16	18
' es el contenido de C2 del polímero producido en el GPR2					
* es el contenido de C6 del polímero producido en el GPR1					
** es el contenido de C6 del polímero producido en el GPR2					

Tabla 2b (Parte 2): Polimerización y propiedades de los ejemplos de la invención

Parámetro	unidad	IE1	IE2	IE3	IE4
GPR2					
temperatura	[°C]	70	70	70	70
presión	[bar-g]	20	19,8	20	20
tiempo de permanencia	[min]	55	68	131	123
H2 alimentado	[nl]	0	0	0	0
C3 alimentado durante la transición	[g]	321	227	328	252
C3 alimentado durante la polimerización	[g]	568	549	569	625
C2 alimentado durante la transición	[g]	238	285	244	271
C2 alimentado durante la polimerización	[g]	139	234	142	268
rendimiento	[g]	707	783	711	893
C2 total	[% en moles]	15,7	19,0	15,0	19,7
C6 total	[% en moles]	1,1	1,1	0,8	0,6
C2'	[% en moles]	38,3	51,4	32,6	45,8
C6**	[% en moles]	0,24	0,25	0,21	0,20
XCS	[% en peso]	60,3	52,0	54,4	52,1
C2 en XCS	[% en moles]	25,7	36,3	26,6	36,1
C6 en XCS	[% en moles]	0,9	0,9	0,8	0,5
MFR	[g/10 min]	15,5	15,6	4,9	6,1
IV	[dL/g]	1,61	1,72	1,94	1,85
IV de XCS	[dL/g]	1,7	1,8	2,0	1,6
División	[% en peso]	41	37	46	43
' es el contenido de C2 del polímero producido en el GPR2					
* es el contenido de C6 del polímero producido en el GPR1					
** es el contenido de C6 del polímero producido en el GPR2					

ES 2 651 456 T3

Tabla 3: Propiedades de los ejemplos

Parámetro	unidad	CE1	CE2	CE3	IE1	IE2	IE3	IE4
Tg [°C]	[°C]	-	-16	-16,6	-35,2	-44,1	-34,9	-41,9
NIS (-19°C)	[kJ/m ²]	1,1	1,5	1,6	80	51	80	81
DBTT	[°C]	51	2	4	-26	-31	-29	-35
T _m	[°C]	147	142	147	142	143	145	144
T _c	[°C]	104	107	104	106	106	107	109
TM	[MPa]	767	363	327	264	402	292	375

Tg: Temperatura de transición vítrea de la fase amorfa NIS (-19°C) Resistencia al impacto con muesca a -19°C

DBTT: Temperatura de transición de dúctil a frágil

T_m: temperatura de fusión

T_c: temperatura de cristalización

TM: Módulo de tracción

REIVINDICACIONES

1. Composición de polipropileno que comprende unidades de comonomero derivadas de etileno en una cantidad de 9,0 a 52,0% en moles y unidades de comonomero derivadas de al menos una α -olefina C₅₋₁₂ en una cantidad de 0,4 a 3,0% en moles, donde dicha composición de polipropileno

- 5 (a) tiene una cantidad de solubles en xileno frío (XCS) de al menos 30% en peso, y
 (b) cumple con la ecuación (I)

$$IV(XCS) - IV (tot) \leq 0,30 \quad (I)$$

donde

10 IV (XCS) es la viscosidad intrínseca (IV) de la fracción soluble en xileno frío (XCS) de la composición de polipropileno

IV (tot) es la viscosidad intrínseca (IV) de la composición de polipropileno;

en donde la composición de polipropileno es un copolímero de propileno heterofásico (HECO) que comprende un copolímero de propileno (C) y un copolímero elastomérico (E); en donde el copolímero de propileno (C) es un copolímero de propileno de unidades derivadas de propileno y al menos una α -olefina C₅₋₁₂;

15 en donde el copolímero elastomérico (E) es un terpolímero (T) de unidades derivadas de propileno, etileno y α -olefina C₅₋₁₂; y

en donde el copolímero elastomérico (E) comprende etileno en una cantidad de 20,0 a 80,0% en moles y α -olefina C₅₋₁₂ en una cantidad de 0,1 a 1,5% en moles.

20 2. Composición de polipropileno de acuerdo con la reivindicación 1, en la que la fracción soluble en xileno frío (XCS) tiene una cantidad

(a) de unidades de comonomero derivadas de etileno de 20,0 a 80,0% en moles; y/o

(b) de unidades de comonomero derivadas de α -olefina C₅₋₁₂ de 0,1 a 1,5% en moles.

25 3. Composición de polipropileno que comprende unidades de comonomero derivadas de etileno en una cantidad de 9,0 a 52,0% en moles y unidades de comonomero derivadas de al menos una α -olefina C₅₋₁₂ en una cantidad de 0,4 a 3,0% en moles, donde dicha composición de polipropileno tiene una cantidad de solubles en xileno frío (XCS) de al menos 30% en peso, en donde además los solubles en xileno frío (XCS) de la composición de polipropileno tienen una cantidad

(a) de unidades de comonomero derivadas de etileno de 20,0 a 80,0% en moles; y/o

(b) de unidades de comonomero derivadas de α -olefina C₅₋₁₂ de 0,1 a 1,5% en moles.

30 4. Composición de polipropileno de acuerdo con la reivindicación 3, en la que la composición de polipropileno cumple con la ecuación (I)

$$IV(XCS) - IV (tot) \leq 0,30 \quad (I)$$

donde

35 IV (XCS) es la viscosidad intrínseca (IV) de la fracción soluble en xileno frío (XCS) de la composición de polipropileno

IV (tot) es la viscosidad intrínseca (IV) de la composición de polipropileno.

5. Composición de polipropileno de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que

(a) se excluye la cantidad del 20% en peso de unidades de comonomero derivadas de etileno en la fracción soluble en xileno frío (XCS) de la composición de polipropileno;

40 y/o

(b) la composición de polipropileno cumple con la ecuación (II)

$$57.0 < \frac{XCS}{CX(XCS)} < 300 \quad (II)$$

donde

ES 2 651 456 T3

CX(XCS) es la cantidad en % en moles de unidades de comonomero derivadas de α -olefina C_{5-12} en la fracción soluble en xileno frío (XCS) de la composición de polipropileno,

XCS es la cantidad en % en peso de la fracción soluble en xileno frío (XCS) de la composición de polipropileno.

6. Composición de polipropileno de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que

- 5 (a) la α -olefina C_{5-12} es 1-hexeno o 1-octeno, preferiblemente 1-hexeno;

y/o

(b) la cantidad total de unidades de comonomero, más preferiblemente de las unidades de comonomero derivadas de etileno y al menos una α -olefina C_{5-12} , en la composición de polipropileno es de 9,4 a 55,5% en moles.

7. La composición de polipropileno de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, en la que

- 10 (a) la viscosidad intrínseca (IV) de la fracción soluble en xileno frío (XCS) de la composición de polipropileno está en el intervalo de 1,5 a 4,0 dL/g;

y/o

(b) la viscosidad intrínseca (IV) de la composición de polipropileno está en el intervalo de 1,0 a 3,0 dL/g.

- 15 8. La composición de polipropileno de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, en la que la composición de polipropileno tiene una temperatura de transición vítrea por debajo de -25°C .

9. La composición de polipropileno de acuerdo con la reivindicación 1, donde el copolímero de propileno (C) comprende una fracción de homopolímero de propileno (HF1) y una fracción de copolímero de propileno (CF1'), donde además la fracción de copolímero de propileno (CF1') consiste en unidades derivadas de propileno y al menos una α -olefina C_{5-12} .

- 20 10. La composición de polipropileno de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 9, en la que

(a) el terpolímero (T) tiene un contenido de comonomero en el intervalo de 20,05 a 82,0% en moles;

y/o

(b) la relación en peso entre la fracción de homopolímero de propileno (HF1) y la fracción de copolímero de propileno (CF1') [(HF1)/(CF1')] es de 75/25 a 30/70;

- 25 y/o

(c) la relación en peso entre el copolímero de propileno (C) y el copolímero elastomérico (E) [(C)/(E)] es de 75/25 a 40/60.

11. Un artículo moldeado que comprende la composición de polipropileno de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 10.

- 30 12. Un procedimiento para preparar la composición de polipropileno de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 10, que comprende

(i) preparar la fracción de homopolímero de propileno (HF1) en un primer reactor de polimerización PR1,

- 35 (ii) transferir la fracción de homopolímero de propileno (HF1) obtenida en el reactor de polimerización (R1) a un reactor de polimerización (R2) y preparar la fracción de copolímero de propileno (CF1') polimerizando propileno y al menos una α -olefina C_{5-12} en presencia de una fracción de homopolímero de propileno (HF1), obteniendo de ese modo el copolímero de propileno (C);

(iii) transferir el copolímero de propileno (C) de la etapa (ii) a un reactor de polimerización (R3) y preparar el copolímero elastomérico (E) polimerizando propileno, etileno y al menos una α -olefina C_{5-12} en presencia del copolímero de propileno (C), obteniendo de ese modo la composición de polipropileno.

- 40 13. Uso de la composición de polipropileno de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 10 para preparar un artículo moldeado.

FIGURA

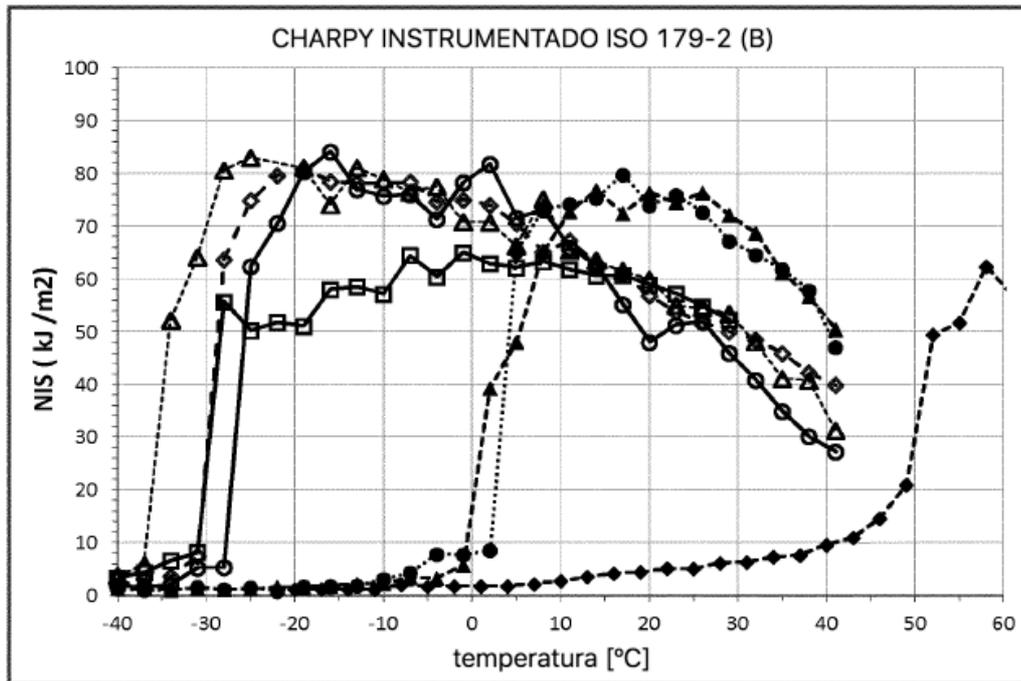


Figura 1: Comportamiento de impacto de los ejemplos

CE1	línea de trazos, diamantes llenos
CE2	línea de trazos, triángulos llenos
IE1	línea continua, círculos vacíos
IE2	línea continua, cuadrados vacíos
CE3	línea punteada, círculos llenos
IE3	línea de trazos, diamantes vacíos
IE4	línea punteada, triángulos vacíos