

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 661 108**

51 Int. Cl.:

C08F 110/06 (2006.01)

C08F 4/6592 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.10.2014 PCT/EP2014/072763**

87 Fecha y número de publicación internacional: **30.04.2015 WO15059229**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.10.2014 E 14789254 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.12.2017 EP 3060589**

54 Título: **Homopolímero de polipropileno de bajo punto de fusión con alto contenido de regioerrores y alto peso molecular**

30 Prioridad:

24.10.2013 EP 13190100

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

27.03.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**RESONI, LUIGI y
REICHEL, KRISTIN**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 661 108 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

Homopolímero de polipropileno de bajo punto de fusión con alto contenido de regioerrores y alto peso molecular

La presente invención se refiere a un homopolímero de polipropileno, a un procedimiento para la preparación de dicho homopolímero de polipropileno y a una mezcla de polipropileno que comprende dicho homopolímero de polipropileno, así como a un tubo, película, lámina, fibra, artículo moldeado o revestimiento por extrusión que comprende dicho homopolímero de polipropileno o mezcla de polipropileno.

En la práctica, los catalizadores de metaloceno se usan en la fabricación de poliolefinas tales como polietilenos y polipropilenos. Innumerables publicaciones académicas y de patentes describen el uso de estos catalizadores en la polimerización de olefinas. Los metalocenos ahora se usan industrialmente y los polietilenos y polipropilenos en particular se producen a menudo usando sistemas catalíticos basados en ciclopentadienilo con diferentes patrones de sustitución.

En particular, los polipropilenos preparados usando un metaloceno simétrico C2 isoespecífico proporcionan una microestructura diferente en comparación con los polipropilenos preparados usando catalizadores Ziegler-Natta (ZN). La diferencia más significativa es la presencia de regiodefectos en polipropilenos fabricados con metaloceno. Estos regiodefectos pueden ser de tres tipos diferentes, a saber, defectos 2,1-eritro (2,1e), 2,1-treo (2,1t) y 3,1. Puede encontrarse una descripción detallada de la estructura y el mecanismo de formación de regiodefectos en polipropileno en Chemical Reviews 2000, 100 (4), páginas 1316-1327.

La presencia de tales regiodefectos es una característica suficiente (aunque no necesaria) para identificar inequívocamente un polipropileno producido con un catalizador de metaloceno. El regiodefecto más común, presente en casi todos los polipropilenos isotácticos producidos con catalizadores de metaloceno altamente isoespecíficos, es el defecto 2,1e.

Hay varios documentos que describen polipropilenos con un alto contenido de regiodefectos. Por ejemplo, en Organometallics 1996,15, 5046 y JACS 1998,120, 2308, se hace referencia a metaloceno *rac*-C₂H₄(4,7-Me₂Ind)₂ZrCl₂ que produce polipropileno con un 1,8% de regiodefectos, una temperatura de fusión de 131°C, pero un peso molecular muy bajo de solo 6.700. El documento US 5.504.172 se refiere a un polipropileno isotáctico que tiene un contenido de regiodefectos 2,1e de 0,7 a 1,1%. Los documentos WO 2011/135004 A2 y WO 2011/135005 A2 describen un homopolímero de propileno con una temperatura de fusión de menos de 147°C, un porcentaje de 2,1 defectos de al menos 1% y una fracción soluble en xileno de menos de 0,5% en peso. En particular, se describe que el homopolímero de propileno tiene un porcentaje de 2,1 defectos por debajo del 1,8%.

Se sabe que, introduciendo defectos en la cadena polimérica, tales como comonómeros, estereerrores o regiodefectos, se pueden modificar las propiedades físicas del polipropileno. En particular, al aumentar la cantidad de defectos de la cadena, se puede reducir la cristalinidad y el punto de fusión del polipropileno, con lo que se puede obtener un material blando. Estas propiedades son ventajosas para ciertas aplicaciones. Tales defectos de cadena pueden introducirse por copolimerización (introducción de unidades de comonómero en la cadena) o modificando la estructura química del catalizador (es decir, modificando su selectividad) para permitir que se formen más estereodefectos o regiodefectos durante la polimerización.

En el caso de los regiodefectos, los homopolímeros de propileno descritos tienen la desventaja de que no se consigue una cantidad de regiodefectos 2,1 superiores al 1,8% en la cadena de polipropileno y, además, que ya un aumento en regiodefectos 2,1 generalmente causa una disminución significativa del peso molecular del homopolímero de propileno.

Por lo tanto, existe una necesidad continua de homopolímeros de propileno alternativos que tengan diferentes propiedades poliméricas que los homopolímeros de propileno existentes, y especialmente que tengan una cantidad incrementada de regiodefectos 2,1 que a su vez reducen la temperatura de fusión del polímero (T_m), mientras que al mismo tiempo se mantiene el peso molecular de los homopolímeros de propileno en un alto nivel.

En consecuencia, es un objetivo de la presente invención proporcionar un nuevo homopolímero de propileno. Otro objetivo es proporcionar un homopolímero de propileno que se prepara con un sistema catalítico confeccionado en forma específica. Un objetivo adicional de la presente invención es proporcionar un homopolímero de propileno que tenga una gran cantidad de regiodefectos 2,1 y, especialmente, una cantidad de regiodefectos 2,1 superior al 2,0%. Otro objetivo de la presente invención es proporcionar un homopolímero de propileno que tenga una baja temperatura de fusión T_m. Un objetivo adicional de la presente invención es proporcionar un homopolímero de propileno que tenga un bajo módulo de elasticidad a la tracción y una alta deformación por tracción hasta rotura. Otro objetivo adicional es proporcionar un homopolímero de propileno que tenga un alto peso molecular, medido por su índice de fluidez (MFR), viscosidad intrínseca (IV) o cromatografía de permeación en gel (GPC), y al mismo tiempo una baja fracción soluble en xileno a temperatura ambiente.

Los objetivos anteriores y otros se resuelven mediante un homopolímero de propileno (H-PP1), que tiene

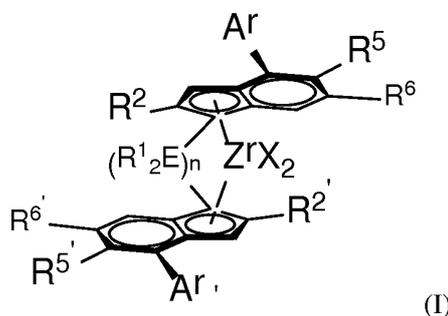
a) una temperatura de fusión T_m inferior a 150°C,

- b) regiodefectos 2,1 superiores a 2,0% determinados por espectroscopía de RMN ¹³C, y
 c) un peso molecular promedio ponderado M_w superior a 100 kg/mol.

Los inventores descubrieron sorprendentemente que el homopolímero de propileno anterior (H-PP1) de acuerdo con la presente invención se obtiene preparando el homopolímero de propileno (H-PP1) con un sistema catalítico confeccionado en forma específica a una temperatura de polimerización específica. Este un sistema catalítico confeccionado en forma específica permite a un experto producir un homopolímero de propileno (H-PP1) caracterizado por una gran cantidad de regiodefectos 2,1 y una baja temperatura de fusión T_m, mientras se mantiene el peso molecular del homopolímero de propileno (H-PP1) todavía en un nivel alto.

De acuerdo con otro aspecto de la presente invención, se proporciona un proceso para la preparación de dicho homopolímero de propileno (H-PP1), comprendiendo el proceso la etapa de polimerizar propileno a una temperatura de polimerización inferior a 60°C, preferiblemente no más de 55°C, en presencia de un sistema catalítico sólido, dicho sistema catalítico sólido comprende

- (i) un complejo de fórmula (I)



(I)

- 15 en el que

cada X es un ligando sigma;

R¹₂E es un grupo divalente seleccionado de -R¹₂C-, -R¹₂Si-, -R¹₂Ge-, en el que cada R¹ es independientemente un átomo de hidrógeno, hidrocarbilo C₁-C₂₀, tri(alquil C₁-C₂₀)sililo, arilo C₆-C₂₀, arilalquilo C₇-C₂₀ o alquilarilo C₇-C₂₀, y n tiene un valor de 1 a 2;

- 20 R² y R^{2'}, que pueden ser iguales o diferentes, son un radical hidrocarbilo C₁-C₂₀ lineal que contiene opcionalmente uno o más heteroátomos de los grupos 14 a 16 (IUPAC);

Ar y Ar', que pueden ser iguales o diferentes, son un grupo arilo o heteroarilo que tiene hasta 20 átomos de carbono;

R⁵ es hidrógeno o un radical hidrocarbilo C₁-C₄₀ que contiene opcionalmente uno o más heteroátomos de los grupos 14 a 16 (IUPAC);

- 25 R^{5'} es un radical hidrocarbilo C₁-C₄₀ que contiene opcionalmente uno o más heteroátomos de los grupos 14 a 16 (IUPAC);

R⁶ y R^{6'}, que pueden ser iguales o diferentes, son un radical hidrocarbilo C₄-C₂₀ terciario que contiene opcionalmente uno o más heteroátomos de los grupos 14 a 16 (IUPAC);

(ii) un cocatalizador que comprende un primer compuesto organometálico de un metal del Grupo 13 (IUPAC); y

- 30 (iii) opcionalmente, un segundo compuesto organometálico de un metal del Grupo 13 (IUPAC) es diferente del primer compuesto organometálico.

Se prefiere que R² y R^{2'}, que pueden ser iguales o diferentes, sean un radical hidrocarbilo C₁-C₁₀ lineal que contiene opcionalmente uno o más heteroátomos de los grupos 14 a 16; Ar y Ar', que pueden ser iguales o diferentes, son un grupo arilo o heteroarilo que tiene hasta 20 átomos de carbono; R⁵ es hidrógeno o un radical hidrocarbilo C₁-C₂₀ que contiene opcionalmente uno o más heteroátomos de los grupos 14 a 16 (IUPAC); R^{5'} es un radical hidrocarbilo C₁-C₂₀ que contiene opcionalmente uno o más heteroátomos de los grupos 14 a 16 (IUPAC);

- 35 R⁶ y R^{6'}, que pueden ser iguales o diferentes, son un radical hidrocarbilo C₄-C₂₀ terciario. También se prefiere que R¹₂E sea -R¹₂Si-, en el que cada R¹ es independientemente un hidrocarbilo C₁-C₅₀, y n tiene un valor de 1; cada R² y R^{2'} es un radical metilo; R⁵ es hidrógeno o un radical hidrocarbilo C₁-C₁₀ que contiene uno o más heteroátomos del grupo 16 (IUPAC); R^{5'} es un grupo hidrocarbilo C₁-C₁₀ que contiene uno o más heteroátomos del grupo 16; cada R⁶ y R^{6'} es un radical de butilo terciario.

También se prefiere que la temperatura de polimerización en el proceso para producir el homopolímero de propileno (H-PP1) sea de 10 a menos de 60°C, por ejemplo, de 10 a 55°C, más preferiblemente de 15 a 50°C, aún más preferiblemente de 15 a 45°C, aún más preferiblemente de 20 a 40°C y lo más preferiblemente de 25 a 35°C.

5 De acuerdo con un aspecto adicional de la presente invención, se proporciona una mezcla de polipropileno (PB), la mezcla de polipropileno (PB) comprende un homopolímero de propileno (H-PP1) como se define en la presente invención y un segundo homopolímero de propileno (H-PP2) que tiene una temperatura de fusión T_m al menos 5°C superior, preferiblemente 8°C superior, incluso más preferiblemente al menos 10°C superior que el homopolímero de propileno (H-PP1).

10 Según otro aspecto adicional de la presente invención, se proporciona un tubo, película, lámina, fibra, artículo moldeado o revestimiento por extrusión, que comprende el homopolímero de propileno (H-PP1) o la mezcla de polipropileno (PB). Se prefiere que la película sea una película de polipropileno (BOPP) fundida, soplada u orientada biaxialmente.

Las realizaciones ventajosas de la presente invención se definen en las reivindicaciones subordinadas correspondientes.

15 El homopolímero de propileno (H-PP1)

De acuerdo con una realización de la presente invención, el homopolímero de propileno (H-PP1) tiene

a)

a1) una temperatura de fusión T_m inferior a 145°C, preferiblemente inferior a 142°C, más preferiblemente inferior a 140°C,

20 a2) regiodefectos 2,1, más preferiblemente, regiodefectos 2,1 eritro, de más del 2,0%, preferiblemente por encima del 2,1%, más preferiblemente por encima del 2,2%, determinado por espectroscopía de RMN ^{13}C , y

a3) un peso molecular promedio ponderado M_w superior a 100 kg/m, preferiblemente superior a 200 kg/mol, más preferiblemente superior a 300 kg/mol;

o

25 b)

b1) una temperatura de fusión T_m inferior a 145°C, preferiblemente inferior a 142°C, más preferiblemente inferior a 140°C,

b2) regiodefectos 2,1, más preferiblemente, regiodefectos 2,1 eritro, de más del 2,0%, preferiblemente por encima del 2,1%, más preferiblemente por encima del 2,2%, determinado por espectroscopía de RMN ^{13}C ,

30 b3) un peso molecular promedio ponderado M_w superior a 100 kg/m, preferiblemente superior a 200 kg/mol, más preferiblemente superior a 300 kg/mol, y

b4) un contenido de fracción soluble en xileno (XS) por debajo de 2,0% en peso, preferiblemente por debajo de 1,0% en peso, más preferiblemente por debajo de 0,5% en peso;

o

35 c)

c1) una temperatura de fusión T_m inferior a 145°C, preferiblemente inferior a 142°C, más preferiblemente inferior a 140°C,

c2) regiodefectos 2,1, más preferiblemente, regiodefectos 2,1 eritro, por encima de 2,0%, preferiblemente por encima de 2,1%, más preferiblemente por encima de 2,2%, determinado por espectroscopía de RMN ^{13}C ,

40 c3) estereodefectos (medidos como contenido pentad mrrm) determinado por espectroscopía de RMN ^{13}C inferior a 1,0%, preferiblemente inferior a 0,8%, más preferiblemente inferior a 0,6%, y

c4) un peso molecular promedio ponderado M_w superior a 100 kg/m, preferiblemente superior a 200 kg/mol, más preferiblemente superior a 300 kg/mol;

o

45 d)

d1) una temperatura de fusión T_m inferior a 145°C, preferiblemente inferior a 142°C, más preferiblemente inferior a 140°C,

d2) regiodefectos 2,1, más preferiblemente, regiodefectos 2,1 eritro, de más del 2,0%, preferiblemente por encima del 2,1%, más preferiblemente por encima del 2,2%, determinado por espectroscopía de RMN ^{13}C ,

5 d3) estereodefectos (medidos como contenido pentad mrrm) determinados por espectroscopía de RMN ^{13}C inferior a 1,0%, preferiblemente inferior a 0,8%, más preferiblemente inferior a 0,6%,

d4) un peso molecular promedio ponderado M_w superior a 100 kg/m, preferiblemente superior a 200 kg/mol, más preferiblemente superior a 300 kg/mol, y

10 d5) un contenido de fracción soluble en xileno (XS) inferior al 2,0% en peso, preferiblemente inferior al 1,0% en peso, más preferiblemente inferior al 0,5% en peso.

Debe entenderse que, para los fines de la presente invención, los siguientes términos tienen el siguiente significado:

15 El término radical "hidrocarbilo" en el sentido de la presente invención se refiere preferiblemente a grupos alquilo, alquenilo, alquinilo, cicloalquilo, cicloalquenilo, arilo, alquilarilo o arilalquilo o, por supuesto, mezclas de estos grupos tales como cicloalquilo sustituido con alquilo. Radicales hidrocarbilo preferidos son los radicales metilo, etilo, propilo, isopropilo, terc-butilo, isobutilo, cicloalquilo C_5-C_6 o ciclohexilmetilo.

El término "radical hidrocarbilo C_1-C_{40} " incluye, por tanto, alquilo C_1-C_{40} , alquenilo C_2-C_{40} , alquinilo C_2-C_{40} , cicloalquilo C_3-C_{40} , cicloalquenilo C_3-C_{40} , grupos arilo C_6-C_{40} , grupos alquilarilo C_7-C_{40} o grupos arilalquilo C_7-C_{40} o, por supuesto, mezclas de estos grupos tales como cicloalquilo sustituido con alquilo.

20 El término "radical hidrocarbilo C_1-C_{20} " incluye, por tanto, alquilo C_1-C_{20} , alquenilo C_2-C_{20} , alquinilo C_2-C_{20} , cicloalquilo C_3-C_{20} , cicloalquenilo C_3-C_{20} , grupos arilo C_6-C_{20} , grupos alquilarilo C_7-C_{20} o grupos arilalquilo C_7-C_{20} o, por supuesto, mezclas de estos grupos tales como cicloalquilo sustituido con alquilo.

El término "radical hidrocarbilo C_1-C_{10} " incluye por tanto alquilo C_1-C_{10} , alquenilo C_2-C_{10} , alquinilo C_2-C_{10} , cicloalquilo C_3-C_{10} , cicloalquenilo C_3-C_{10} , grupos arilo C_6-C_{10} , grupos alquilarilo C_7-C_{10} o grupos arilalquilo C_7-C_{10} o, por supuesto, mezclas de estos grupos tales como cicloalquilo sustituido con alquilo.

25 El término "radical hidrocarbilo C_1-C_5 " incluye por tanto alquilo C_1-C_5 , alquenilo C_2-C_5 , alquinilo C_2-C_5 , cicloalquilo C_3-C_5 , cicloalquenilo C_3-C_5 o, por supuesto, mezclas de estos grupos tales como cicloalquilo sustituido por alquilo.

El término "arilo" significa una estructura anular aromática preferiblemente monocíclica. Preferiblemente, el grupo arilo es un grupo fenilo.

30 El término "heteroarilo" significa una estructura de anillo aromático preferiblemente monocíclico que comprende al menos un heteroátomo. Los grupos heteroarilo preferidos tienen de 1 a 4 heteroátomos seleccionados entre O, S y N. Los grupos heteroarilo preferidos incluyen furanilo, tiofenilo, oxazol, tiazol, isotiazol, isoxazol, triazol y piridilo.

35 Cualquier grupo que incluya "uno o más heteroátomos de los grupos 14 a 16 (IUPAC)" preferiblemente significa Si, O, S o N. Los grupos N pueden presentarse como -NH- o -NR- donde R" es alquilo C_1-C_{10} . En una realización de la presente invención, uno o más heteroátomos de los grupos 14 a 16 (IUPAC) son un heteroátomo del grupo 16, preferiblemente O. Puede haber, por ejemplo, de 1 a 4 heteroátomos.

El término "regiodefectos 2,1" define la suma de regiodefectos 2,1 eritro y regiodefectos 2,1 treo.

El término "regiodefectos" define la suma de regiodefectos 2,1 eritro, regiodefectos 2,1 treo y regiodefectos 3,1.

40 Dondequiera en la presente invención, la cantidad de defectos, es decir, regiodefectos, tales como regiodefectos 2,1, es decir, regiodefectos 2,1 eritro, regiodefectos 2,1 treo y regiodefectos 3,1, y estereodefectos, están indicados por "%", es decir el porcentaje promedio de unidades de propileno en la cadena del polímero.

45 Cuando el término "que comprende" se usa en la presente descripción y en las reivindicaciones, no excluye otros elementos no especificados de importancia funcional mayor o menor. Para los fines de la presente invención, el término "que consiste en" se considera una realización preferida del término "que comprende". Si en lo sucesivo se define que un grupo comprende al menos un cierto número de realizaciones, también debe entenderse que describe un grupo, que preferiblemente consiste únicamente en estas realizaciones.

Siempre que se usen los términos "que incluye" o "que tiene", se entiende que estos términos son equivalentes a "que comprende" como se definió anteriormente.

Cuando se usa un artículo indefinido o definido cuando se hace referencia a un sustantivo singular, por ejemplo, "un", "uno, una" o "el, la", este incluye un plural de ese sustantivo a menos que se indique específicamente.

50 A continuación, se hace referencia a más detalles de la presente invención.

Es importante observar que existe una diferencia crucial en la microestructura de la cadena entre los polipropilenos producidos por un catalizador de metalloceno y un catalizador de Ziegler-Natta. Las cadenas poliméricas de polipropileno fabricado en metalloceno pueden contener estereodefectos o regiodefectos, o ambos, mientras que las cadenas de polipropilenos basados en Ziegler-Natta solo tienen defectos estereodefectos. Como el homopolímero de propileno de acuerdo con esta invención se produce mediante un catalizador de metalloceno, tiene preferiblemente una gran cantidad de regiodefectos 2,1, por ejemplo, una gran cantidad de regiodefectos 2,1 eritro.

Por lo tanto, la presente invención se refiere a nuevos homopolímeros de propileno (H-PP1) que tienen grandes cantidades de regiodefectos 2,1, especialmente altos regiodefectos 2,1 eritro, bajas temperaturas de fusión y alto peso molecular. Estos polímeros se pueden obtener por polimerización de propileno a una temperatura y en presencia de ciertos catalizadores como se describe en detalle en este documento.

En particular, la invención se refiere a un homopolímero de polipropileno (H-PP1) que tiene

- a) una temperatura de fusión T_m inferior a 145°C,
- b) regiodefectos 2,1, preferiblemente regiodefectos 2,1 eritro, de más del 2,0% determinados por espectroscopia RMN ^{13}C , y
- c) un peso molecular promedio ponderado M_w superior a 100 kg/mol.

Por consiguiente, el homopolímero de propileno (H-PP1) puede definirse por la temperatura de fusión (T_m). Por lo tanto, se aprecia que el homopolímero de propileno (H-PP1) de la presente invención tiene una temperatura de fusión (T_m) medida mediante calorimetría de barrido diferencial (DSC) inferior a 145°C. En una realización de la presente invención, el homopolímero de propileno (H-PP1) de la presente invención tiene una temperatura de fusión (T_m) medida mediante calorimetría de barrido diferencial (DSC) de menos de 143°C, preferiblemente de menos de 140°C, más preferiblemente en el intervalo de 120 a 143°C, aún más preferiblemente en el intervalo de 120 a 142,5°C, aún más preferiblemente en el intervalo de 120 a 140°C, tal como en el intervalo de 120 a 138°C. Por ejemplo, el homopolímero de propileno (H-PP1) de la presente invención tiene una temperatura de fusión (T_m) medida mediante calorimetría de barrido diferencial (DSC) en el intervalo de 130 a 142,5°C o de 130 a 140°C.

Además, el homopolímero de propileno (H-PP1) de la invención se caracteriza por una concentración bastante alta de regiodefectos 2,1, tal como regiodefectos 2,1 eritro, en comparación con polipropilenos conocidos basados en metalloceno. En una realización de la presente invención, se prefiere que el homopolímero de propileno (H-PP1) de la presente invención tenga regiodefectos 2,1, tal como regiodefectos 2,1 eritro, de más del 2,0%, preferiblemente de más de 2,1 %, más preferiblemente de más de 2,2%, aún más preferiblemente de 2,0 a 5,0%, aún más preferiblemente de 2,1 a 4,5%, aún más preferiblemente de 2,2 a 4,0%, tal como de 2,5 a 3,8%, determinado por espectroscopia de RMN ^{13}C . Por ejemplo, el homopolímero de propileno (H-PP1) de la presente invención tiene regiodefectos 2,1, tal como regiodefectos 2,1 eritro, de 2,0 a 3,5%, tal como 2,2 a 3,5%, determinado por espectroscopia de RMN ^{13}C . En una realización, la cantidad de regiodefectos 2,1 y regiodefectos 2,1 eritro es la misma y se especifica como se indica en este párrafo.

Se aprecia además que el homopolímero de propileno (H-PP1) de la presente invención tiene una cantidad bastante baja de regiodefectos 3,1, es decir, igual o menor que 0,6%, más preferiblemente igual o menor que 0,5%, aún más preferiblemente igual o menor que 0,4%, según se determina por espectroscopia de RMN ^{13}C .

Por consiguiente, el homopolímero de propileno (H-PP1) de la presente invención puede definirse adicional o alternativamente por su cantidad total de regiodefectos, es decir, por su suma de regiodefectos 2,1 eritro, regiodefectos 2,1 treo y regiodefectos 3,1. En una realización de la presente invención, el homopolímero de propileno (H-PP1) tiene una cantidad total de regiodefectos de más del 2,0%, preferiblemente de más del 2,1%, más preferiblemente de más del 2,2%, aún más preferiblemente del 2,0 al 5,0%, todavía más preferiblemente de 2,1 a 4,5%, aún más preferiblemente de 2,2 a 4,0%, tal como de 2,5 a 3,8%, determinado por espectroscopia de RMN ^{13}C .

El homopolímero de propileno (H-PP1) de la presente invención puede, además de los regiodefectos, tal como los regiodefectos 2,1, también definirse por su estereorregularidad, es decir, por su isotacticidad. Por tanto, se prefiere que el homopolímero de propileno (H-PP1) tenga un contenido de pentad mrrm bastante bajo (estereodefectos), es decir, igual o inferior a 1,0%, más preferiblemente igual o inferior a 0,8%, aún más preferiblemente igual o inferior a 0,6%, determinado por espectroscopia de RMN ^{13}C .

De este modo, adicional o alternativamente, el homopolímero de propileno (H-PP1) de la presente invención se puede definir por su cantidad total de defectos en la cadena del polímero, es decir, por su suma de regiodefectos 2,1 eritro, regiodefectos 2,1 treo, regiodefectos 3,1 y contenido de pentad mrrm. En una realización de la presente invención, el homopolímero de propileno (H-PP1) tiene una cantidad total de defectos de más del 2,0%, preferiblemente de más del 2,1%, más preferiblemente de más del 2,2%, aún más preferiblemente del 2,0 al 5,0%, todavía más preferiblemente de 2,1 a 4,5%, aún más preferiblemente de 2,2 a 4,0%, tal como de 2,5 a 3,8%, determinado por espectroscopia de RMN ^{13}C .

Un requisito adicional del homopolímero de propileno (H-PP1) de la presente invención es que el homopolímero de propileno (H-PP1) tiene un peso molecular promedio ponderado M_w alto. En particular, el homopolímero de propileno (H-PP1) de la presente invención tiene un peso molecular promedio ponderado M_w superior a 100 kg/mol. En una realización de la presente invención, el homopolímero de propileno (H-PP1) tiene un peso molecular promedio ponderado M_w superior a 200 kg/mol, preferiblemente superior a 300 kg/mol, superior a 1.000 kg/mol, y lo más preferiblemente de 100 a 2.000 kg/mol. Por ejemplo, el homopolímero de propileno (H-PP1) de la presente invención tiene un peso molecular promedio ponderado M_w de 100 a 2.000 kg/mol, preferiblemente de 200 a 1.500 kg/mol, más preferiblemente de 300 a 1.500 kg/mol.

El peso molecular promedio en número (M_n) del homopolímero de propileno (H-PP1) está preferiblemente en el intervalo de 50 a 1.000 kg/mol, más preferiblemente de 60 a 700 kg/mol.

Una distribución amplia de pesos moleculares (MWD) mejora la capacidad de procesamiento del polipropileno. Por consiguiente, se aprecia que el índice de polidispersidad (M_w/M_n) del homopolímero de propileno (H-PP1) es al menos 2,0, preferiblemente al menos 2,2 y lo más preferiblemente al menos 2,4. Por otro lado, la distribución del peso molecular (MWD) no debe ser demasiado amplia. Por lo tanto, se prefiere que la distribución del peso molecular (MWD) del homopolímero de propileno (H-PP1) sea menor que 30,0, preferiblemente menor que 25,0 y lo más preferiblemente menor que 20,0. Por ejemplo, la distribución del peso molecular (MWD) del homopolímero de propileno (H-PP1) es de 2,0 a 30,0, preferiblemente de 2,2 a 25,0 y lo más preferiblemente de 2,4 a 20,0.

Adicionalmente o alternativamente, el homopolímero de propileno (H-PP1) de la presente invención se caracteriza por un contenido bastante bajo de la fracción soluble en xileno (XS), es decir, por un contenido de fracción soluble en xileno (XS) igual o inferior al 2,0% en peso, más preferiblemente igual o inferior a 1,5% en peso, aún más preferiblemente igual o inferior a 1,0% en peso, igual o inferior a 0,5% en peso con base en el peso total del homopolímero de propileno (H-PP1). Por ejemplo, el homopolímero de propileno (H-PP1) de la presente invención tiene un contenido de fracción soluble en xileno (XS) en el intervalo de 0,05 a 2,0% en peso, más preferiblemente en el intervalo de 0,1 a 1,5% en peso, aún más preferiblemente en el intervalo de 0,1 a 1,0% en peso, tal como en el intervalo de 0,1 a 0,5% en peso, con base en el peso total del homopolímero de propileno (H-PP1).

De forma adicional o alternativa, el homopolímero de propileno (H-PP1) de la presente invención se caracteriza por un módulo de elasticidad a la tracción bastante bajo y una deformación por tracción bastante alta hasta rotura. El módulo de elasticidad a la tracción es preferiblemente igual o inferior a 1.500 MPa, más preferiblemente igual o inferior a 1.300 MPa, aún más preferiblemente igual o inferior a 1.200 MPa. Por ejemplo, el homopolímero de propileno (H-PP1) de la presente invención tiene un módulo de elasticidad a la tracción en el intervalo de 800 a 1.500 MPa, más preferiblemente en el intervalo de 900 a 1.300 MPa, aún más preferiblemente en el intervalo de 1.000 a 1.200 MPa, tal como en el intervalo de 1.100 a 1.180 MPa. La deformación por tracción hasta rotura es preferiblemente igual o superior a 150%, más preferiblemente superior a 250%, aún más preferiblemente superior a 400%. Por ejemplo, el homopolímero de propileno (H-PP1) de la presente invención tiene una deformación por tracción hasta rotura en el intervalo de 150 a 800%, más preferiblemente en el intervalo de 250 a 750%, aún más preferiblemente en el intervalo de 350 a 700%, tal como en el intervalo de 400 a 650%. Un homopolímero de propileno representado por un módulo de elasticidad a la tracción bastante bajo y una deformación por tracción bastante alta hasta rotura, por ejemplo, el homopolímero de propileno (H-PP1) de la presente invención, representa un material bastante blando que es ventajoso para diversas aplicaciones.

El homopolímero de propileno (H-PP1) de la presente invención no define una composición de diferentes polímeros. Por consiguiente, el homopolímero de propileno puede comprender aditivos adicionales, pero no otros componentes poliméricos distintos del homopolímero de propileno.

Se aprecia que el homopolímero de propileno (H-PP1) de la presente invención puede comprender aditivos de polímero estándar bien conocidos en la técnica. Por ejemplo, el homopolímero de propileno (H-PP1) comprende aditivos seleccionados del grupo que consiste en estabilizadores UV, antioxidantes, pigmentos, rellenos y similares.

En una realización de la presente invención, el homopolímero de propileno (H-PP1) de la presente invención está nucleado, es decir, α -nucleado.

La nucleación aumenta la temperatura de cristalización significativamente, por ejemplo, por hasta 10°C. De acuerdo con ello, se puede formar un homopolímero de propileno (H-PP1) que tenga una baja temperatura de fusión T_m , pero una temperatura de cristalización alta T_c . El aumento en la temperatura de fusión T_m es mucho menor, alrededor de 2°C. Por lo tanto, la temperatura de fusión T_m del homopolímero de propileno nucleado (H-PP1) puede ser un poco mayor que el correspondiente homopolímero de propileno no nucleado (H-PP1). La temperatura de fusión T_m del homopolímero de propileno (H-PP1) de la presente invención se determina así preferiblemente en ausencia de un agente de nucleación, tal como un agente de α -nucleación, si no se indica lo contrario.

En una realización de la presente invención, el homopolímero de propileno (H-PP1) que está nucleado, tal como α -nucleado, tiene una temperatura de fusión T_m de menos de 150°C, preferiblemente menos de 145°C.

Preferiblemente, el contenido de pentad mrrm de dicho homopolímero de propileno nucleado, tal como α -nucleado (H-PP1) es menor de 0,5%, más preferiblemente menor de 0,3% y lo más preferiblemente menor de 0,2%, determinado por espectroscopia de RMN ^{13}C .

5 En una realización de la presente invención, se prefiere una nucleación, es decir, α -nucleación, del homopolímero de propileno (H-PP1). Esto también puede mejorar el brillo y la transparencia. Los agentes de α -nucleación adecuados son los comúnmente utilizados en la técnica y se enumeran, por ejemplo, en el capítulo 2 de la revisión de Gahleitner et al. en International Polymer Processing 26 (2011) páginas 2-20.

10 Son especialmente adecuados los agentes nucleantes α inorgánicos tales como el talco. El talco se puede agregar en una cantidad de 0,05 a 30,00% en peso, con base en el peso total del homopolímero de propileno (H-PP1). Otros agentes de nucleación son agentes nucleantes α formados por partículas orgánicas tales como sales de ácido carboxílico o fosfórico con un anillo aromático sustituido o no sustituido. Estos se pueden agregar en una cantidad de 0,01 a 1,0% en peso, con base en el peso total del homopolímero de propileno (H-PP1). Otros agentes nucleantes α son agentes nucleantes poliméricos tales como poli(tetrafluoro-etileno) o poli(vinilciclohexano) isotáctico. Estos se pueden agregar en una cantidad de 0,001 a 0,20% en peso, con base en el peso total del homopolímero de propileno (H-PP1). Otros agentes nucleantes α son agentes nucleantes orgánicos solubles tales como derivados de sorbitol, derivados de nonitol o trisamidas sustituidas alifáticas. Estos se pueden agregar en una cantidad de 0,05 a 1,0% en peso, con base en el peso total del homopolímero de propileno (H-PP1).

20 Ejemplos típicos de agentes nucleantes α formados por partículas orgánicas adecuados son benzoato de sodio, 2,2'-metilen-bis-(4,6-di-terc-butilfenil)fosfato de sodio (CAS No. 85209-91-2, nombre comercial Adekastab NA-11, disponible comercialmente a través de Adeka Palmarole, Francia), una mezcla que consiste en 60% en peso de Hidroxibis (2,4,8,10-tetra-terc-butil-6-hidroxi-12H-dibenzo(d, g)(1,3,2)dioxafosfocina 6-oxidato) aluminio (CAS No. 151841-65-5) y 40% en peso de Li-miristato (CAS No. 20336-96-3) (nombre comercial Adekastab NA-21, comercialmente disponible a través de Adeka Palmarole, Francia), la sal disódica del ácido Cis-endobicyclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico (CAS No. 351870-33-2; nombre comercial Hyperform HPN-68, disponible comercialmente a través de Milliken Inc., EE. UU.). Un ejemplo típico para agentes de nucleación poliméricos adecuados es el poli(vinil ciclohexano) isotáctico (CAS No. 25498-06-0).

25 Ejemplos típicos de agentes nucleantes α orgánicos solubles adecuados son 1,3:2,4-Bis(3,4-dimetilbencilideno)sorbitol (CAS No. 135861-56-2; nombre comercial Millad 3988, disponible comercialmente a través de Milliken). Inc., EE.UU.), 1,2,3-tridesoxi-4,6:5,7-bis-O[(4-propilfenil)metileno]-nonitol (CAS No. 882073-43-0; nombre comercial Millad NX8000, comercializado por Milliken Inc., EE. UU.) y N,N',N"-tris-terc-butil-1,3,5-bencenotricarboxamida (CAS No. 745070-61-5; nombre comercial Irgaclear XT386, comercializado por BASF AG, Alemania).

35 En una realización de la presente invención, el homopolímero de propileno (H-PP1) está libre de agentes nucleantes, en particular libres de agentes nucleantes β y/o nucleantes α . En otra realización, el homopolímero de propileno (H-PP1) está libre de agentes de nucleación β pero contiene agentes nucleantes α .

El homopolímero de propileno (H-PP1) de la presente invención se puede obtener, preferiblemente se obtiene, mediante un proceso para la preparación de un homopolímero de propileno (H-PP1) en presencia de catalizadores específicos tal como se describe en detalle a continuación.

El segundo homopolímero de propileno (H-PP2)

40 Como se mencionó anteriormente, la presente invención se dirige adicionalmente a una mezcla de polipropileno (PB) que contiene además del homopolímero de propileno (H-PP1) un segundo homopolímero de propileno (H-PP2). El segundo homopolímero de propileno (H-PP2) puede ser cualquier homopolímero de propileno siempre que tenga una temperatura de fusión más alta en comparación con el homopolímero de propileno (H-PP1). Por consiguiente, el segundo homopolímero de propileno (H-PP2) tiene una temperatura de fusión T_m al menos 5°C superior, preferiblemente 8°C superior, incluso más preferiblemente al menos 10°C superior al homopolímero de propileno (H-PP1) utilizado en la presente mezcla de polipropileno (PB).

45 De acuerdo con esto, el segundo homopolímero de propileno (H-PP2) tiene una temperatura de fusión (T_m) medida mediante calorimetría de barrido diferencial (DSC) de al menos 140°C. En una realización de la presente invención, el segundo homopolímero de propileno (H-PP2) tiene una temperatura de fusión (T_m) de al menos 143°C, preferiblemente de al menos 145°C, más preferiblemente en el intervalo de 140 a 168°C, aún más preferiblemente en el intervalo de 143 a 165°C, aún más preferiblemente en el intervalo de 145 a 163°C, tal como en el intervalo de 150 a 163°C.

55 Además, el segundo homopolímero de propileno (H-PP2) se caracteriza por una concentración bastante baja de regiodefectos 2,1, tal como regiodefectos 2,1 eritro, en comparación con el homopolímero de propileno (H-PP1). Por lo tanto, se aprecia que el segundo homopolímero de propileno (H-PP2) tiene regiodefectos 2,1, tal como regiodefectos 2,1 eritro, que es al menos 0,8% inferior, más preferiblemente 0,9%, aún más preferiblemente 1,0% inferior, que los regiodefectos 2,1, tal como regiodefectos 2,1 eritro, del homopolímero de propileno (H-PP1). En una realización preferida, el segundo homopolímero de propileno (H-PP2) tiene regiodefectos 2,1, tal como regiodefectos

2,1 eritro, iguales o inferiores al 1,8%, más preferentemente iguales o inferiores al 1,6%, aún más preferentemente iguales o inferiores al 1,4%. Por ejemplo, el segundo homopolímero de propileno (H-PP2) tiene regiodefectos 2,1, tal como regiodefectos 2,1 eritro, de 1,1 a igual o inferior a 1,8%, tal como de 1,1 a igual o inferior a 1,6%.

5 El segundo homopolímero de propileno (H-PP2) puede definirse adicional o alternativamente por su cantidad total de regiodefectos, es decir, por su suma de regiodefectos 2,1 eritro, regiodefectos 2,1 treo y regiodefectos 3,1. En una realización de la presente invención, el segundo homopolímero de propileno (H-PP2) tiene una cantidad total de regiodefectos igual o inferior al 1,8%, más preferiblemente igual o inferior al 1,6%, aún más preferiblemente igual o inferior al 1,4%, aún más preferiblemente de 1,1 a igual o inferior a 1,8%, tal como de 1,1 a igual o inferior a 1,6%.

10 Además, se aprecia que el índice de polidispersidad (M_w/M_n) del segundo homopolímero de propileno (H-PP2) es al menos 2,0, más preferiblemente al menos 2,2, aún más preferiblemente de 2,0 a 30,0, aún más preferiblemente de 2,2 a 25,0.

La preparación del segundo homopolímero de propileno (H-PP2) está dentro del conocimiento de un experto. Por ejemplo, el segundo homopolímero de propileno (H-PP2) se puede producir en presencia de un catalizador de Ziegler-Natta o un catalizador de metaloceno.

15 La mezcla de polipropileno (PB)

20 Un aspecto adicional de la presente invención es una mezcla de polipropileno (PB) que comprende el homopolímero de propileno (H-PP1) y el segundo homopolímero de propileno (H-PP2). Preferiblemente, la mezcla de polipropileno (PB) contiene como componente polimérico solo el homopolímero de propileno (H-PP1) y el segundo homopolímero de propileno (H-PP2). Por consiguiente, la mezcla de polipropileno (PB) puede contener aditivos en una cantidad de hasta el 10% en peso, más preferiblemente hasta el 5% en peso, con base en la cantidad total de la mezcla de polipropileno (PB). Preferiblemente, la relación en peso entre el homopolímero de propileno (H-PP1) y el segundo homopolímero de propileno (H-PP2) es de 90/10 a 10/90, más preferiblemente de 80/20 a 20/80, aún más preferiblemente de 70/30 a 30/70.

25 Preferiblemente, la mezcla de polipropileno (PB) tiene una temperatura de fusión (T_m) en el intervalo de 135 a 160°C, más preferiblemente en el intervalo de 140 a 155°C.

El polipropileno que comprende los dos homopolímeros de propileno (H-PP1) y (H-PP2) muestra un intervalo de fusión más amplio en comparación con sus fracciones individuales, y por lo tanto amplía la ventana de capacidad de procesamiento, por ejemplo, en la fabricación de películas.

30 Además, la mezcla de polipropileno (PB) se caracteriza preferentemente por regiodefectos 2,1, tal como regiodefectos 2,1 eritro, de 0,1 a 4,7%, más preferentemente de 0,5 a 4,0,5%, tal como en el intervalo de 1,0 a 3,0%.

La mezcla de polipropileno (PB) puede definirse adicional o alternativamente por su cantidad total de regiodefectos, es decir, por su suma de regiodefectos 2,1 eritro, regiodefectos 2,1 treo y regiodefectos 3,1. En una realización, la mezcla de polipropileno (PB) tiene una cantidad total de regiodefectos de 0,1 a 4,7%, más preferiblemente de 0,5 a 4,0,5%, tal como en el intervalo de 1,0 a 3,0%.

35 Preferiblemente, la mezcla de polipropileno (PB) tiene un peso molecular promedio ponderado M_w superior a 50 kg/mol, más preferiblemente superior a 100 kg/mol, aún más preferiblemente de 50 a 2.000 kg/mol, aún más preferiblemente de 100 a 1.500 kg/mol, tal como de 300 a 1.500 kg/mol.

Además, se aprecia que el índice de polidispersidad (M_w/M_n) de la mezcla de polipropileno (PB) es al menos 2,0, más preferiblemente al menos 2,2, aún más preferiblemente de 2,0 a 30,0, aún más preferiblemente de 2,2 a 25,0.

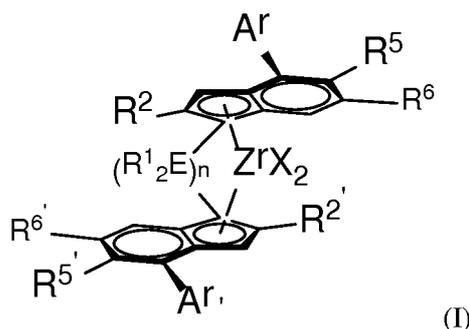
40 La preparación de la mezcla de polipropileno (PB) está dentro del conocimiento de un experto. Por ejemplo, la mezcla de polipropileno (PB) se puede obtener mezclando el homopolímero de propileno (H-PP1) con el segundo homopolímero de propileno (H-PP2) en una extrusora o produciendo la mezcla de polipropileno (PB) en un proceso de polimerización secuencial como lo conoce la persona experta.

Preparación del homopolímero de propileno (H-PP1)

45 El sistema catalítico sólido

El homopolímero de propileno (H-PP1) de esta invención se ha preparado preferiblemente en presencia de un catalizador de metaloceno, tal como un catalizador de metaloceno de fórmula (I). Por consiguiente, el proceso para la preparación del homopolímero de propileno instantáneo (H-PP1) comprende la etapa de polimerización de propileno en presencia de un sistema catalizador sólido, dicho sistema catalizador sólido comprende

50 (i) un complejo de fórmula (I)



en el que

cada X es un ligando sigma;

5 R^1E es un grupo divalente seleccionado de $-R^1_2C-$, $-R^1_2Si-$, $-R^1_2Ge-$, en el que cada R^1 es independientemente un átomo de hidrógeno, hidrocarbilo C_1-C_{20} , tri(alquil C_{1-20})sililo, arilo C_6-C_{20} , arilalquilo C_7-C_{20} o alquilarilo C_7-C_{20} , y n tiene un valor de 1 a 2;

R^2 y R^2' , que pueden ser iguales o diferentes, son un radical hidrocarbilo C_1-C_{20} lineal que contiene opcionalmente uno o más heteroátomos de los grupos 14 a 16 (IUPAC);

Ar y Ar' , que pueden ser iguales o diferentes, son un grupo arilo o heteroarilo que tiene hasta 20 átomos de carbono;

10 R^5 es hidrógeno o un radical hidrocarbilo C_1-C_{40} que contiene opcionalmente uno o más heteroátomos de los grupos 14 a 16 (IUPAC);

R^5 es un radical hidrocarbilo C_{1-40} que contiene opcionalmente uno o más heteroátomos de los grupos 14 a 16 (IUPAC);

R^6 y R^6' , que pueden ser iguales o diferentes, son un radical hidrocarbilo C_{3-20} ramificado;

15 (ii) un cocatalizador que comprende un primer compuesto organometálico de un metal del Grupo 13 (IUPAC); y

(iii) opcionalmente, un segundo compuesto organometálico de un metal del Grupo 13 (IUPAC) es diferente del primer compuesto organometálico.

En una realización de la presente invención, los sustituyentes de los dos ligandos multicíclicos que componen el complejo de fórmula (I) son idénticos.

20 Alternativamente, se prefiere que los sustituyentes de los dos ligandos multicíclicos que componen el complejo de fórmula (I) sean diferentes. Por ejemplo, se prefiere que al menos un sustituyente en un ligando multicíclico difiera del sustituyente correspondiente en el otro ligando multicíclico. Por ejemplo, un sustituyente en un ligando multicíclico difiere del sustituyente correspondiente en el otro ligando multicíclico. Alternativamente, dos sustituyentes en un ligando multicíclico difieren de los sustituyentes correspondientes en el otro ligando multicíclico.

25 En una realización de la presente invención, se aprecia que el sustituyente R^5 en un ligando multicíclico difiere del sustituyente R^5 correspondiente en el otro ligando multicíclico. Adicional o alternativamente, se aprecia que el sustituyente Ar en un ligando multicíclico difiere del sustituyente Ar correspondiente en el otro ligando multicíclico.

En una realización de la presente invención, los sustituyentes R^5 y Ar en un ligando multicíclico difieren de los correspondientes sustituyentes R^5 y Ar en el otro ligando multicíclico.

30 Preferiblemente, los catalizadores de metalloceno de la presente invención están en su forma racémica (rac) o antirracémica.

35 Para el propósito de la presente invención, el término "forma racémica (rac)" significa que los sustituyentes similares de los dos ligandos multicíclicos están en lados opuestos con respecto al plano que contiene el zirconio y el centro del anillo de ciclopentadienilo de los ligandos, "forma antirracémica" significa que los sustituyentes más voluminosos de los dos ligandos multicíclicos en el compuesto de metalloceno están en lados opuestos con respecto al plano que contiene el zirconio y el centro del anillo de ciclopentadienilo de dichos ligandos multicíclicos, como se describe por ejemplo en el documento EP 1 117 334.4.

40 En una realización de la presente invención, cada X, que puede ser igual o diferente, es un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un radical R, OR, OSO_2CF_3 , OCOR, SR, NR_2 o PR_2 en el que R es un radical alquilo C_1-C_{40} , alquenilo C_2-C_{40} , alquinilo C_2-C_{40} , arilo C_6-C_{40} , alquilarilo C_7-C_{40} o arilalquilo C_7-C_{40} lineal o ramificado, cíclico o acíclico; que contiene opcionalmente uno o más heteroátomos de los grupos 14 a 16. Por ejemplo, cada X, que

puede ser igual o diferente, es un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo R, OR, OSO₂CF₃, OCOR, SR, NR₂ o PR₂ en el que R es un radical alquilo C₁-C₂₀, alqueno C₂-C₂₀, alquino C₂-C₂₀, arilo C₆-C₂₀, alquilarilo C₇-C₂₀ o arilalquilo C₇-C₂₀ lineal o ramificado, cíclico o acíclico; que contiene opcionalmente uno o más heteroátomos de los grupos 14 a 16 (IUPAC). Por ejemplo, R es preferiblemente un grupo alquilo C₁-C₆, fenilo o bencilo.

5 En una realización de la presente invención, cada X, que son iguales, es un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un radical R, OR, OSO₂CF₃, OCOR, SR, NR₂ o PR₂ en el que R es un radical alquilo C₁-C₄₀, alqueno C₂-C₄₀, alquino C₂-C₄₀, arilo C₆-C₄₀, alquilarilo C₇-C₄₀ o arilalquilo C₇-C₄₀ lineal o ramificado, cíclico o acíclico; que contiene opcionalmente uno o más heteroátomos de los grupos 14 a 16 (IUPAC). Por ejemplo, R es preferiblemente un radical alquilo C₁-C₆, fenilo o bencilo.

10 En una realización de la presente invención, cada X es independientemente un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo alcoxi C₁-C₆ o un grupo R, por ejemplo, preferiblemente un grupo alquilo C₁-C₆, fenilo o bencilo. Más preferiblemente X es cloro o un radical metilo. Preferiblemente, cada radical X es el mismo. Por ejemplo, ambos radicales X, que son lo mismo, son metilo.

15 R¹₂E es un puente divalente seleccionado de -R¹₂C-, -R¹₂Si-, -R¹₂Ge-, en el que cada R¹ es independientemente un átomo de hidrógeno, hidrocarbilo C₁-C₂₀, tri(alquil C₁-C₂₀)sililo, arilo C₆-C₂₀, arilalquilo C₇-C₂₀ o alquilarilo C₇-C₂₀, y n tiene un valor de 1 a 2.

20 En una realización de la presente invención, R¹₂E es un grupo divalente seleccionado entre -R¹₂C-, -R¹₂Si-, en el que cada R¹ es independientemente un átomo de hidrógeno, hidrocarbilo C₁-C₂₀, tri(alquil C₁-C₂₀)sililo, arilo C₆-C₂₀, arilalquilo C₇-C₂₀ o alquilarilo C₇-C₂₀, y n tiene un valor de 1 a 2. Por ejemplo, R¹₂E es -R¹₂Si-, en el que cada R¹ es independientemente un átomo de hidrógeno, hidrocarbilo C₁-C₂₀, tri(alquil C₁-C₂₀)sililo, arilo C₆-C₂₀, arilalquilo C₇-C₂₀ o alquilarilo C₇-C₂₀, y n tiene un valor de 1 a 2.

25 En una realización de la presente invención, R¹₂E es -R¹₂Si-, en el que cada R¹ es independientemente un átomo de hidrógeno, hidrocarbilo C₁-C₂₀, tri(alquil C₁-C₂₀)sililo, arilo C₆-C₂₀, arilalquilo C₇-C₂₀ o alquilarilo C₇-C₂₀, y n tiene un valor de 1. Por ejemplo, R¹₂E es -R¹₂Si-, en el que cada R¹ es independientemente un hidrocarbilo C₁-C₁₀ y n tiene un valor de 1 o R¹₂E es -R¹₂Si-, en donde cada R¹ es independientemente un hidrocarbilo C₁-C₁₀ y n tiene un valor de 1. En una realización de la presente invención, R¹₂E es -R¹₂Si-, en el que cada R¹ es independientemente un hidrocarbilo C₁-C₅ y n tiene un valor de 1. Preferiblemente, cada R¹ es un hidrocarbilo C₁ y n tiene un valor de 1.

R² y R², que pueden ser iguales o diferentes, son un radical hidrocarbilo C₁-C₂₀ lineal que contiene opcionalmente uno o más heteroátomos de los grupos 14 a 16 (IUPAC).

30 En una realización de la presente invención, R² y R², que pueden ser iguales o diferentes, son un radical hidrocarbilo C₁-C₁₀ lineal que contiene opcionalmente uno o más heteroátomos de los grupos 14 a 16 (IUPAC). Alternativamente, R² y R², que pueden ser iguales o diferentes, son un radical hidrocarbilo C₁-C₅ lineal que contiene opcionalmente uno o más heteroátomos de los grupos 14 a 16 (IUPAC).

35 En una realización de la presente invención, R² y R², que pueden ser iguales o diferentes, son un radical hidrocarbilo C₁-C₅ lineal. Por ejemplo, cada R² y R², que son iguales, es un radical hidrocarbilo C₁-C₅ lineal. Preferiblemente, cada R² y R², que son iguales, es un radical metilo o etilo.

En una realización de la presente invención, cada R² y R² es un radical metilo.

Ar y Ar, que pueden ser iguales o diferentes, son un grupo arilo o heteroarilo que tiene hasta 20 átomos de carbono.

En una realización de la presente invención, los grupos Ar y Ar son diferentes.

40 El grupo Ar es preferiblemente un grupo arilo C₆-C₂₀ tal como un grupo fenilo. En una realización de la presente invención, el grupo Ar es un grupo arilo C₆-C₂₀ no sustituido, preferiblemente un grupo fenilo no sustituido. Alternativamente, el grupo Ar es un grupo arilo C₆-C₂₀ sustituido, preferiblemente un grupo con base en fenilo sustituido por grupos R¹, preferiblemente en un grupo R¹ en posición 4, es decir, localizado en posición para con respecto al enlace al grupo indenilo, es decir, el ligando multicíclico.

45 El grupo Ar es preferiblemente un grupo arilo C₆-C₂₀ tal como un grupo fenilo o un grupo naftilo. Mientras que el grupo Ar puede ser un grupo heteroarilo, tal como carbazolilo, es preferible que Ar no sea un grupo heteroarilo. El grupo Ar puede estar no sustituido o sustituido por uno o más grupos R¹, más preferiblemente por uno o dos grupos R¹, especialmente en la posición 4 del anillo arilo unido al ligando de indenilo, es decir, localizado en posición para con respecto al enlace al grupo indenilo, es decir el ligando multicíclico.

50 En una realización de la presente invención, tanto Ar como Ar' no están sustituidos. En otra realización de la presente invención, Ar no está sustituido y Ar' está sustituido con uno o dos grupos R¹, preferiblemente con un grupo R¹ en la posición 4, es decir, localizado en posición para con respecto al enlace al grupo indenilo. Preferiblemente, R¹ es un hidrocarbilo C₁-C₂₀ y preferiblemente un hidrocarbilo C₁-C₁₀, tal como un radical alquilo C₁-C₁₀. Por ejemplo, R¹ es un grupo alquilo C₂-C₁₀ tal como un grupo alquilo C₃-C₈. En una realización de la presente invención, R¹ es un

grupo voluminoso, es decir, está ramificado. La ramificación puede ser alfa o beta para el grupo arilo o heteroarilo. Preferiblemente, R¹ es un grupo alquilo C₃-C₈ ramificado. Por ejemplo, R¹ es un grupo terc-butilo o isopropilo.

R⁵ es hidrógeno o un radical hidrocarbilo C₁₋₄₀ que contiene opcionalmente uno o más heteroátomos de los grupos 14 a 16 (IUPAC).

5 En una realización de la presente invención, R⁵ es hidrógeno o un radical hidrocarbilo C₁₋₂₀ que contiene opcionalmente uno o más heteroátomos de los grupos 14 a 16 (IUPAC) y preferiblemente R⁵ es hidrógeno o un radical hidrocarbilo C_{1-C10} que contiene opcionalmente uno o más heteroátomos de los grupos 14 a 16 (IUPAC). Por ejemplo, R⁵ es hidrógeno o un radical hidrocarbilo C_{1-C10} que contiene uno o más heteroátomos de los grupos 14 a 16 (IUPAC).

10 En una realización de la presente invención, R⁵ es hidrógeno o un radical hidrocarbilo C_{1-C10} que contiene opcionalmente uno o más heteroátomos del grupo 16 (IUPAC). Por ejemplo, R⁵ es hidrógeno o un radical hidrocarbilo C_{1-C10} que contiene uno o más heteroátomos del grupo 16 (IUPAC).

15 Se prefiere que R⁵ sea hidrógeno o un radical hidrocarbilo C_{1-C5} que contenga opcionalmente uno o más oxígenos, preferiblemente un oxígeno. Por ejemplo, R⁵ es hidrógeno o un radical hidrocarbilo C_{1-C5} que contiene uno o más oxígenos, preferiblemente un oxígeno. Se prefiere que R⁵ sea hidrógeno, metoxi, etoxi o isopropoxi. En una realización de la presente invención, R⁵ es hidrógeno o metoxi.

20 En particular, R⁵ es un radical hidrocarbilo C_{1-C20} que contiene opcionalmente uno o más heteroátomos de los grupos 14 a 16 y preferiblemente R⁵ es un radical hidrocarbilo C_{1-C10} que contiene opcionalmente uno o más heteroátomos de los grupos 14 a 16 (IUPAC). Por ejemplo, R⁵ es un radical hidrocarbilo C_{1-C10} que contiene uno o más heteroátomos de los grupos 14 a 16 (IUPAC).

En una realización de la presente invención, R⁵ es un radical hidrocarbilo C_{1-C10} que contiene opcionalmente uno o más heteroátomos del grupo 16 (IUPAC). Por ejemplo, R⁵ es un radical hidrocarbilo C_{1-C10} que contiene uno o más heteroátomos del grupo 16 (IUPAC).

25 Se prefiere que R⁵ sea un radical hidrocarbilo C_{1-C5} que contiene opcionalmente uno o más oxígenos, preferiblemente un oxígeno. Por ejemplo, R⁵ es un radical hidrocarbilo C_{1-C5} que contiene uno o más oxígenos, preferiblemente un oxígeno. Se prefiere que R⁵ sea metoxi, etoxi o isopropoxi. En una realización de la presente invención, R⁵ es metoxi.

Se aprecia que R⁵ y R⁵ pueden ser iguales o diferentes.

30 En una realización de la presente invención, R⁵ y R⁵ son iguales. En caso de que R⁵ y R⁵ sean iguales, se apreciará que cada uno de R⁵ y R⁵ es un radical hidrocarbilo C_{1-C40} que contiene opcionalmente uno o más heteroátomos de los grupos 14 a 16 (IUPAC), preferiblemente un radical hidrocarbilo C_{1-C20} opcionalmente que contiene uno o más heteroátomos de los grupos 14 a 16 (IUPAC) y lo más preferiblemente un radical hidrocarbilo C_{1-C10} que contiene opcionalmente uno o más heteroátomos de los grupos 14 a 16 (IUPAC).

35 Se prefiere que cada uno de R⁵ y R⁵ sea un radical hidrocarbilo C_{1-C10} que contiene uno o más heteroátomos de los grupos 14 a 16 (IUPAC), preferiblemente un radical hidrocarbilo C_{1-C10} que contiene opcionalmente uno o más heteroátomos de los grupos 14 a 16 (IUPAC) y lo más preferiblemente un radical hidrocarbilo C_{1-C10} que contiene opcionalmente uno o más heteroátomos de los grupos 14 a 16 (IUPAC). Por ejemplo, cada uno de R⁵ y R⁵ es un radical hidrocarbilo C_{1-C10} que contiene uno o más heteroátomos de los grupos 14 a 16 (IUPAC).

40 En una realización de la presente invención, cada uno de R⁵ y R⁵ es un radical hidrocarbilo C_{1-C10} que contiene opcionalmente uno o más heteroátomos del grupo 16. Por ejemplo, cada uno de R⁵ y R⁵ es un radical hidrocarbilo C_{1-C10} que contiene uno o más heteroátomos del grupo 16 (IUPAC).

45 Se prefiere que cada uno de R⁵ y R⁵ sea un radical hidrocarbilo C_{1-C5} que contiene opcionalmente uno o más oxígenos, preferiblemente un oxígeno. Por ejemplo, cada uno de R⁵ y R⁵ es un radical hidrocarbilo C_{1-C5} que contiene uno o más oxígenos, preferiblemente un oxígeno. Se prefiere que cada uno de R⁵ y R⁵ sea metoxi, etoxi o isopropoxi. En una realización de la presente invención, cada uno de R⁵ y R⁵ es metoxi.

50 Alternativamente, R⁵ y R⁵ son diferentes. En caso de que R⁵ y R⁵ sean diferentes, se aprecia que R⁵ es hidrógeno y R⁵ es un radical hidrocarbilo C_{1-C40} que contiene opcionalmente uno o más heteroátomos de los grupos 14 a 16 (IUPAC), preferiblemente un radical hidrocarbilo C_{1-C20} que contiene opcionalmente uno o más heteroátomos de los grupos 14 a 16 (IUPAC) y lo más preferiblemente un radical hidrocarbilo C_{1-C10} que contiene opcionalmente uno o más heteroátomos de los grupos 14 a 16 (IUPAC).

Se prefiere que R⁵ sea hidrógeno y R⁵ es un radical hidrocarbilo C_{1-C40} que contiene opcionalmente uno o más heteroátomos de los grupos 14 a 16 (IUPAC), preferiblemente un radical hidrocarbilo C_{1-C20} que contiene opcionalmente uno o más heteroátomos de grupos 14 a 16 (IUPAC) y más preferiblemente un radical hidrocarbilo C_{1-C10} que contiene opcionalmente uno o más heteroátomos de los grupos 14 a 16 (IUPAC). Por ejemplo, R⁵ es

hidrógeno y R^5 es un radical hidrocarbilo C_{1-10} que contiene uno o más heteroátomos de los grupos 14 a 16 (IUPAC).

5 En una realización de la presente invención, R^5 es hidrógeno y R^5 es un radical hidrocarbilo C_1-C_{10} que contiene opcionalmente uno o más heteroátomos del grupo 16 (IUPAC). Por ejemplo, R^5 es hidrógeno y R^5 es un radical hidrocarbilo C_1-C_{10} que contiene uno o más heteroátomos del grupo 16 (IUPAC).

Se prefiere que R^5 sea hidrógeno y R^5 es un radical hidrocarbilo C_1-C_5 que contiene opcionalmente uno o más oxígenos, preferiblemente un oxígeno. Por ejemplo, R^5 es hidrógeno y R^5 es un radical hidrocarbilo C_1-C_5 que contiene uno o más oxígenos, preferiblemente un oxígeno. Se prefiere que cada uno de R^5 y R^5 sea metoxi, etoxi o isopropoxi. En una realización de la presente invención, R^5 es hidrógeno y R^5 es metoxi.

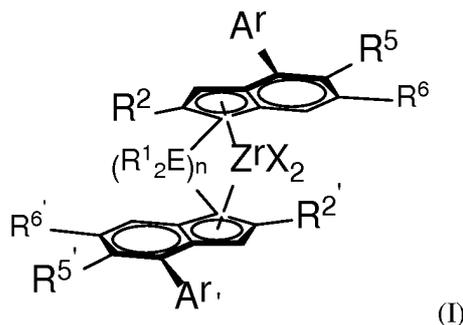
10 R^6 y R^6 , que pueden ser iguales o diferentes, son un radical hidrocarbilo C_{3-20} ramificado.

En una realización de la presente invención, R^6 y R^6 , que pueden ser iguales o diferentes, son un radical hidrocarbilo C_3-C_{20} terciario. Por ejemplo, R^6 y R^6 , que pueden ser iguales o diferentes, son un radical hidrocarbilo C_4-C_{20} terciario.

15 En una realización de la presente invención, R^6 y R^6 , que pueden ser iguales o diferentes, son un radical hidrocarbilo C_4-C_{10} terciario. Por ejemplo, R^6 y R^6 , que pueden ser iguales o diferentes, son un radical hidrocarbilo C_4-C_8 terciario.

En una realización de la presente invención, R^6 y R^6 son iguales. En el caso de que R^6 y R^6 sean iguales, se aprecia que cada R^6 y R^6 es un radical hidrocarbilo C_4-C_8 terciario. Preferiblemente, cada R^6 y R^6 es un radical butilo terciario o radical pentilo. Por ejemplo, cada R^6 y R^6 es un radical butilo terciario.

20 En una realización de la presente invención, el catalizador sólido preferiblemente comprende un complejo de fórmula (I)



en el que

cada X es un ligando sigma;

25 R^1_2E es un puente divalente seleccionado de $-R^1_2C-$, $-R^1_2Si-$, $-R^1_2Ge-$, en el que cada R^1 es independientemente un átomo de hidrógeno, hidrocarbilo C_1-C_{20} , tri(alquil C_{1-20})sililo, arilo C_6-C_{20} , arilalquilo C_7-C_{20} o alquilarilo C_7-C_{20} , y n tiene un valor de 1 a 2;

R^2 y R^2 , que pueden ser iguales o diferentes, son un radical hidrocarbilo C_1-C_{10} lineal que contiene opcionalmente uno o más heteroátomos de los grupos 14 a 16 (IUPAC);

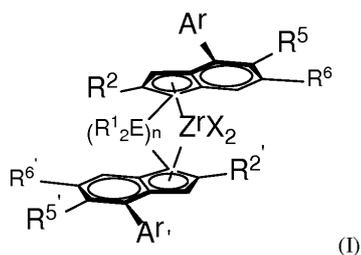
30 Ar y Ar, que pueden ser iguales o diferentes, son un grupo arilo o heteroarilo que tiene hasta 20 átomos de carbono y está sustituido en posición 4 por R^1 ;

R^5 es hidrógeno o un radical hidrocarbilo C_1-C_{20} que contiene opcionalmente uno o más heteroátomos de los grupos 14 a 16 (IUPAC);

35 R^5 es un radical hidrocarbilo C_1-C_{20} que contiene opcionalmente uno o más heteroátomos de los grupos 14 a 16 (IUPAC);

R^6 y R^6 , que pueden ser iguales o diferentes, son un radical hidrocarbilo C_4-C_{20} terciario;

En una realización de la presente invención, el catalizador sólido preferiblemente comprende un complejo de fórmula (I)



en el que

cada X es un ligando sigma;

R^1_2E es $-R^1_2Si-$, en el que cada R^1 es independientemente un hidrocarbilo C_{1-5} , y n tiene un valor de 1;

5 cada R^2 y R^2 es un radical metilo;

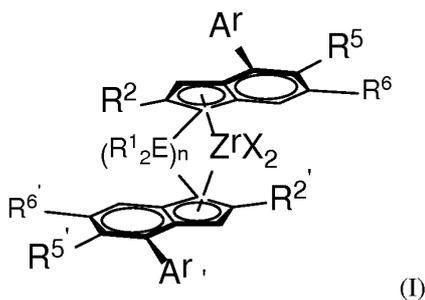
Ar y Ar, que pueden ser iguales o diferentes, son un grupo arilo o heteroarilo que tiene hasta 20 átomos de carbono y ningún sustituyente en las posiciones 3 y 5;

R^5 es hidrógeno o un radical hidrocarbilo C_1-C_{10} que contiene uno o más heteroátomos del grupo 16 (IUPAC);

R^5 es un grupo hidrocarbilo C_1-C_{10} que contiene uno o más heteroátomos del grupo 16 (IUPAC);

10 cada R^6 y R^6 es un radical butilo terciario.

Alternativamente, el catalizador sólido preferiblemente comprende un complejo de fórmula (I)



en el que

cada X es un ligando sigma;

15 R^1_2E es $-R^1_2Si-$, en el que cada R^1 es independientemente un hidrocarbilo C_{1-5} , y n tiene un valor de 1;

cada R^2 y R^2 es un radical metilo;

Ar y Ar, que pueden ser iguales o diferentes, son un grupo arilo o heteroarilo que tiene hasta 20 átomos de carbono y está sustituido en la posición 4 por R^1 ;

R^5 es hidrógeno o un radical hidrocarbilo C_1-C_{10} que contiene uno o más heteroátomos del grupo 16 (IUPAC);

20 R^5 es un grupo hidrocarbilo C_1-C_{10} que contiene uno o más heteroátomos del grupo 16 (IUPAC);

cada R^6 y R^6 es un radical butilo terciario.

Los representantes de catalizadores de las fórmulas anteriores incluyen, por ejemplo, dicloruro de rac-1,1'-dimetilsililen-bis[2-metil-4-fenil-5-metoxi-6-terc-butil-indenil]zirconio, dicloruro de anti-1,1'-dimetilsilileno-[2-metil-4-fenil-5-metoxi-6-terc-butil-indenil][2-metil-4-fenil-6-terc-butil-indenil]zirconio, y dicloruro anti-1,1'-dimetilsilileno-[2-metil-4-fenil-5-metoxi-6-terc-butil-indenil][2-metil-4-(4-terc-butilfenil)-6-terc-butil-indenil]zirconio

25

A lo largo de la descripción anterior, cuando se presenta una definición más precisa o preferida de un sustituyente, esa definición más precisa o preferida se considera divulgada junto con todas las definiciones más amplias y más estrechas y preferidas de otros sustituyentes en la solicitud.

30 Los ligandos requeridos para formar los complejos y, por lo tanto, los catalizadores de la invención se pueden sintetizar mediante cualquier proceso y el químico orgánico experto podría diseñar diversos protocolos sintéticos para la fabricación de los materiales de ligando necesarios.

Los documentos WO 2007/107448 A1, WO 2007/116034 A1 y WO2011/135004 A2 describen la química necesaria y se incorporan aquí como referencia.

Cocatalizador

5 Para formar una especie catalítica activa, normalmente es necesario emplear un cocatalizador como es bien conocido en la técnica. Los cocatalizadores que comprenden un compuesto organometálico del metal del Grupo 13 (IUPAC), como compuestos de organoaluminio usados para activar catalizadores de metaloceno, son adecuados para uso en esta invención.

10 El presente sistema catalítico sólido comprende (i) un complejo de Fórmula (I) como se define aquí; y normalmente (ii) un compuesto de alquilaluminio (u otro cocatalizador apropiado), o el producto de reacción del mismo. Por lo tanto, el cocatalizador es preferiblemente un alumoxano, 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-C₆)₃.

15 Los cocatalizadores de interés basados en boro incluyen los de fórmula



20 en la que Y es igual o diferente y es un grupo alquilo de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono, un grupo arilo de 6 a aproximadamente 15 átomos de carbono, alquilarilo, arilalquilo, haloalquilo o haloarilo que tienen cada uno de 1 a 10 átomos de carbono en el radical alquilo y de 6 a 20 átomos de carbono en el radical arilo o flúor, cloro, bromo o yodo. Los ejemplos preferidos para Y son flúor, 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.

Se da preferencia particular a tris(pentafluorofenil)borano.

25 Sin embargo, se prefiere que se usen boratos, es decir, compuestos que contienen un ión borato 4-. Tales cocatalizadores iónicos preferiblemente contienen un anión no de coordinación tal como tetrakis(pentafluorofenil)borato. Contraiones adecuados son triarilcarbenio o amina protonada o derivados de anilina 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.

30 Los compuestos iónicos preferidos que se pueden usar de acuerdo con la presente invención incluyen: tetrakis(pentafluorofenil)borato de trifenilcarbenio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de tributilamonio, tetrakis(trifluorometilfenil)borato de tributilamonio, tetrakis(4-fluorofenil)borato de tributilamonio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilciclohexilamonio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilbencilamonio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilnilinio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de N,N-di(propil)amonio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de di(ciclohexil)amonio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de trifenilcarbenio o tetrakis(pentafluorofenil)borato de ferrocenio.

Se da preferencia a tetrakis(pentafluorofenil)borato de trifenilcarbenio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilciclohexilamonio o tetrakis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilbencilamonio.

40 El uso de B(C₆F₅)₃, C₆H₅N(CH₃)₂H:B(C₆F₅)₄, (C₆H₅)₃C:B(C₆F₅)₄ o Ni(CN)₄[B(C₆F₅)₃]₄²⁻ es especialmente preferido.

Las cantidades adecuadas de cocatalizador serán bien conocidas por el experto.

Segundo compuesto organometálico

45 En algunos casos, el sistema catalizador comprende opcionalmente un segundo compuesto organometálico de un metal del Grupo 13 (IUPAC) que es diferente del primer compuesto organometálico. Este segundo compuesto organometálico de metal del Grupo 13 tiene las funciones específicas de alquilación del complejo de metaloceno, o actúa como depurador de impurezas de monómero, o ambos. Se puede agregar al complejo de metaloceno antes de que se haga reaccionar con el cocatalizador, o después de la reacción con el cocatalizador, o se puede alimentar directamente al medio de polimerización antes de que se le añada la mezcla de catalizador/cocatalizador.

50 Preferiblemente, el segundo compuesto organometálico es un compuesto organometálico de B, Al o Ga, más preferiblemente un compuesto organometálico de B o Al, aún más preferiblemente un compuesto organometálico de Al. Los compuestos organometálicos específicos preferidos se seleccionan del grupo que consiste en trialquilos de aluminio, tales como trietilo de aluminio, triisobutilo de aluminio, trioctilo de aluminio y similares.

El sistema catalizador de la invención se usa preferiblemente en forma sólida y, por lo tanto, se usa como un sistema catalítico heterogéneo.

5 El sistema de catalizador de la invención puede estar soportado sobre un material de soporte externo, tal como sílice o alúmina, o, en una realización particularmente preferida, no cuenta con un soporte externo, aunque todavía está en forma sólida. Por ejemplo, el catalizador sólido se puede obtener mediante un proceso en el cual

(a) se forma un sistema de emulsión líquido/líquido, comprendiendo dicho sistema de emulsión líquido/líquido una solución de los componentes del catalizador dispersa en un disolvente para formar gotitas dispersas; y

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

10 Se hace referencia a los documentos WO2006/069733 y EP 1 117 334.4 que describen los principios de dicho método de preparación continuo o semicontinuo de los tipos de catalizador sólido, preparados mediante el método de emulsión/solidificación.

Polimerización

15 La polimerización de propileno usando el sistema de catalizador sólido definido anteriormente puede efectuarse en uno o más, por ejemplo, 1, 2 o 3 reactores de polimerización, usando técnicas de polimerización convencionales, por ejemplo, fase gaseosa, fase de disolución, suspensión o polimerización a granel.

En general, a menudo se prefiere una combinación de suspensión (o granel) y al menos un reactor de fase gaseosa, particularmente en el orden el reactor de suspensión (o granel) luego uno o más reactores de fase gaseosa.

En una realización de la presente invención, la polimerización de propileno se efectúa en fase de suspensión de monómero líquido.

20 En una realización de la presente invención, la temperatura de polimerización es de menos de 60°C, tal como no más de 55°C. Por ejemplo, la temperatura de polimerización es de 10 a menos de 60°C, por ejemplo, de 10 a 55°C, más preferiblemente de 15 a 50°C, aún más preferiblemente de 15 a 45°C, aún más preferiblemente de 20 a 40°C y lo más preferiblemente de 25 a 35°C.

25 Para polimerizaciones en fase de suspensión de monómero líquido, la temperatura de reacción generalmente estará en el intervalo de 10 a 55°C, preferiblemente en el intervalo de 15 a 50°C, tal como en el intervalo de 10 a 50°C, por ejemplo, 20 a 40°C. La presión del reactor generalmente estará en el intervalo de 5 a 80 bar (por ejemplo, de 20 a 60 bar), y el tiempo de residencia generalmente estará en el intervalo de 0,1 a 5 horas (por ejemplo, de 0,3 a 2 horas).

30 Generalmente, la cantidad de sistema de catalizador sólido utilizado dependerá de la naturaleza del catalizador, los tipos y condiciones del reactor y las propiedades deseadas para el homopolímero de propileno (H-PP1). Como es bien sabido en la técnica, se puede usar hidrógeno para controlar el peso molecular del homopolímero de propileno.

Una característica de la invención es que el homopolímero de propileno reivindicado (H-PP1) que puede ser obtenido, preferiblemente obtenido, mediante el proceso de la presente invención tenga características específicas como se definió anteriormente.

35 El homopolímero de polipropileno (H-PP1) o la mezcla de polipropileno (PB) de la presente invención, fabricados preferiblemente por los catalizadores de la invención, son útiles en todo tipo de artículos finales tales como tuberías, láminas, películas (fundición, películas sopladas o BOPP, tales como por ejemplo BOPP para película de condensador), fibras, artículos moldeados (por ejemplo, artículos moldeados por inyección, moldeados por soplado, moldeados por rotación), revestimientos de extrusión, etc.

La invención se ilustrará ahora mediante referencia a los siguientes ejemplos no limitantes.

40 Ejemplos

A. Métodos de medición

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.

Cuantificación de microestructura por espectroscopía de RMN

45 Se usó espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN) cuantitativa para cuantificar la isotacticidad y regiorregularidad de los homopolímeros de polipropileno.

Se registraron los espectros de RMN de ¹³C {¹H} cuantitativos en el estado de solución usando un espectrómetro de RMN Bruker Advance III 400 que funciona a 400,15 y 100,62 MHz para ¹H y ¹³C, respectivamente. Todos los espectros se registraron usando un cabezal de sonda de temperatura extendida de 10 mm optimizado para ¹³C a 125°C usando gas nitrógeno para todos los sistemas neumáticos.

50

Para homopolímeros de polipropileno, se disolvieron aproximadamente 200 mg de material en 1,2-tetracloroetano-*d*₂ (TCE-*d*₂). Para garantizar una solución homogénea, después de la preparación inicial de la muestra en un bloque de calentamiento, el tubo de RMN se calentó adicionalmente en un horno rotatorio durante al menos 1 hora. Tras la inserción en el imán, el tubo se centrifugó a 10 Hz. Esta configuración se eligió principalmente para la alta resolución necesaria para la cuantificación de la distribución de tacticidad (Busico, V., Cipullo, R., Prog. Polym. Sci. 26 (2001) 443; Busico, V., Cipullo, R., Monaco, G., Vacatello, M., Segre, AL, Macromolecules 30 (1997) 6251). La excitación estándar de pulso único se empleó utilizando el NOE y el esquema de desacoplamiento WALTZ16 de dos niveles (Zhou, Z., Kuemmerle, R., Qiu, X., Redwine, D., Cong, R., Taha, A., Baugh, D. Winniford, B., J. Mag. Reson. 187 (2007) 225; Busico, V., Carbonniere, P., Cipullo, R., Pellecchia, R., Severn, J., Talarico, G., Macromol. Rapid Commun. 2007, 28, 11289). Se adquirieron un total de 8.192 (8 k) transitorios por espectro.

Se procesaron espectros de RMN ¹³C {¹H} cuantitativos, se integraron y se determinaron las propiedades cuantitativas relevantes determinadas a partir de las integrales utilizando programas informáticos patentados.

Para homopolímeros de polipropileno, todos los desplazamientos químicos se referencian internamente a la pentad isotáctica de metilo (mmmm) a 21,85 ppm.

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

Específicamente, la influencia de los regiodefectos en la cuantificación de la distribución de tacticidad se corrigió mediante la sustracción de integrales representativas del regiodefecto de las regiones integrales específicas de las secuencias estereo.

La isotacticidad se determinó a nivel de pentad y se reportó como el porcentaje de secuencias de pentad isotácticas (mmmm) con respecto a todas las secuencias de pentad:

$$[\text{mmmm}] \% = 100 * (\text{mmmm} / \text{suma de todos los pentads})$$

La presencia de regiodefectos 2,1 eritro se indicó por la presencia de los dos sitios metilo a 17,7 y 17,2 ppm y se confirmó por otros sitios característicos. No se observaron señales características correspondientes a otros tipos de regiodefectos (Resconi, L., Cavallo, L., Fait, A., Piemontesi, F., Chem. Rev. 2000, 100, 1253).

La cantidad de regiodefectos 2,1 eritro se cuantificó usando la integral promedio de los dos sitios característicos de metilo a 17,7 y 17,2 ppm:

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

La cantidad de 1,2 propeno insertado primario se cuantificó con base en la región de metilo con corrección realizada para los sitios incluidos en esta región no relacionados con la inserción primaria y para los sitios de inserción primaria excluidos de esta región:

$$P_{12} = I_{CH3} + P_{12e}$$

La cantidad total de propeno se cuantificó como la suma del propeno insertado primario y todos los demás regiodefectos presentes:

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

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

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

Peso molecular promedio en número (*M_n*), peso molecular promedio en peso (*M_w*) y distribución del peso molecular (MWD)

Promedios de peso molecular (*M_w*, *M_n*), distribución del peso molecular (MWD) y su amplitud, descritos por el índice de polidispersidad, $PDI = M_w/M_n$ (donde *M_n* es el peso molecular promedio en número y *M_w* es el peso molecular promedio en peso) se determinaron por cromatografía de permeación en gel (GPC) de acuerdo con la norma ISO 16014-4:2003 y la norma ASTM D 6474-99. Se utilizó un instrumento de GPC PolymerChar, equipado con detector infrarrojo (IR) con 3 columnas Olexis y 1 guarda columnas Olexis Guard de Polymer Laboratories y 1,2,4-triclorobenceno (TCB, estabilizado con 250 mg/L de 2,6-Di-terc-butil-4-metil-fenol) como disolvente a 160°C y a un caudal constante de 1 mL/min. Se inyectaron 200 µL de solución de muestra por análisis. El conjunto de columnas se calibró utilizando calibración universal (de acuerdo con la norma ISO 16014-2:2003) con al menos 15 estándares de poliestireno (PS) de MWD estrecho en el intervalo de 0,5 kg/mol a 11.500 kg/mol. Las constantes de Mark Houwink para PS, PE y PP utilizadas son las descritas de acuerdo con la norma ASTM D 6474-99. Todas las muestras se prepararon disolviendo 5,0 - 9,0 mg de polímero en 8 mL (a 160°C) de TCB estabilizado (igual que la

fase móvil) durante 2,5 horas para PP o 3 horas para PE a máx. 160°C bajo agitación suave continua en el automuestreador del instrumento de GPC.

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

5 La fracción soluble en xileno a temperatura ambiente (XS, % en peso): la cantidad del polímero soluble en xileno se determina a 25°C de acuerdo con la norma ISO 16152; primera edición; 2005-07-01.

10 Análisis de DSC, temperatura de fusión (T_m) y temperatura de cristalización (T_c): medida con un instrumento de calorimetría de barrido diferencial (DSC) Q200 de TA Instrument en muestras de 5 a 7 mg. La DSC se ejecuta de acuerdo con la norma ISO 3146/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 se determina a partir de la etapa de enfriamiento, mientras que la temperatura de fusión se determina a partir de la segunda etapa de calentamiento.

15 Mediciones de tracción: se generaron curvas de deformación por esfuerzo con un instrumento Zwick Z010 de acuerdo con la norma ISO 527-1,2, en probetas recortadas de placas de 100 x 100 x 2 mm moldeadas por compresión, usando una velocidad de prueba de 1 mm/min para el módulo de elasticidad a la tracción (hasta 0,25% de deformación) y 50 mm/min para el resto de la prueba. El módulo de elasticidad a la tracción (E_t) se determinó a partir de la pendiente de la curva de deformación por esfuerzo $\sigma(\epsilon)$ en el intervalo de deformación de $0,05\% \leq \epsilon \leq 0,25\%$, calculado como la pendiente de la secante en este intervalo:

$$E_t = \frac{\sigma_2 - \sigma_1}{\epsilon_2 - \epsilon_1}$$

20 en el que E_t es el módulo de elasticidad a la tracción, expresado en megaPascales; σ_1 es el esfuerzo, en megaPascales, medido al valor de deformación $\epsilon_1 = 0,0005$ (0,05%); σ_2 es el esfuerzo, en megaPascales, medido al valor de deformación $\epsilon_2 = 0,0025$ (0,25%).

B. Ejemplos

Se usaron MAO Chemtura (30% en peso en tolueno) o Albemarle (30% en peso en tolueno) tal como se recibieron.

25 Agente tensoactivo: La mezcla de ésteres de acrilato de perfluoroalquiletilo (CAS No. 65605-70-1) utilizada como tensoactivo se adquirió a través de Cytonix Corporation o Wilshire Technologies, se secó sobre tamices moleculares activados (2 veces) y se desgasificó mediante burbujeo de argón antes de su uso. El perfluoro-1,3-dimetilciclohexano (PFC, CAS No. 335-27-3) se secó sobre tamices moleculares activados (2 veces) y se desgasificó mediante burbujeo de argón antes de su uso.

B.1 Preparación de los sistemas catalíticos sólidos usados

30 Sistema catalítico sólido C1 (Comparativo):

El metalloceno se preparó de acuerdo con el procedimiento descrito en Spaleck et al. Organometallics 1994, 13, 954 con dicloruros de *rac*-1,1'-dimetilsililen-bis[2-metil-4-fenil-indenil]zirconio (metalloceno 1).

La preparación detallada del catalizador se realizó de la siguiente manera:

35 Dentro de la caja de guantes, se mezclaron 80 μ L de tensoactivo seco y desgasificado con 2 mL de solución de MAO al 30% en peso en tolueno (Albemarle) en una botella con septo y se dejó reaccionar durante la noche bajo agitación. Al día siguiente, se disolvieron 47,8 mg de metalloceno 1 (0,076 mmol, 1 equivalente) con 4 mL de solución de MAO en otra botella con septo y se dejó agitar dentro de la caja de guantes.

40 Después de 60 minutos, se añadieron sucesivamente 1 mL de la solución de tensoactivo y 4 mL de la solución de MAO-metalloceno en un reactor de emulsión de vidrio de 50 mL que contenía 40 mL de perfluoro-1,3-dimetilciclohexano a -10°C y estaba equipado con un agitador en la parte superior (velocidad de agitación = 600 rpm). La cantidad total de MAO es de 5 mL (300 equivalentes). Se formó inmediatamente una emulsión de color rojo-naranja y se agitó durante 15 minutos a -10°C/600 rpm. Luego la emulsión se transfirió a través de un tubo de teflón 2/4 a 100 mL de perfluoro-1,3-dimetilciclohexano caliente a 90°C, y se agitó a 600 rpm hasta que se completó la transferencia, luego se redujo la velocidad a 300 rpm. Después de 15 minutos de agitación, se retiró el baño de aceite y se apagó el agitador. El catalizador se dejó sedimentar sobre el perfluoro-1,3-dimetilciclohexano y después de 35 minutos el disolvente se extrajo por sifón. El catalizador de color naranja restante se secó durante 2 horas a 50°C bajo flujo de argón. Se obtuvieron 0,51 g de un polvo rojo que fluye libremente (C1).

Sistema catalizador sólido C2 (de la invención)

50 El dicloruro de metalloceno *rac*-1,1'-dimetilsililen-bis[2-metil-4-fenil-5-metoxi-6-terc-butilindenil]zirconio se preparó de acuerdo con el procedimiento descrito en el documento WO 2007/116034 (metalloceno 2).

La preparación detallada del catalizador se realizó de la siguiente manera:

Dentro de la caja de guantes, se mezclaron 80 μ L de tensoactivo seco y desgasificado con 2 mL de solución de MAO al 30% en peso en tolueno (Albemarle) en una botella con septo y se dejó reaccionar durante la noche bajo agitación. Al día siguiente, dentro de la guantera, se mezclaron 60,9 mg de metaloceno 2 con 4 mL de solución de MAO en una botella con septo y la solución se agitó durante 60 minutos. Después, se añadieron sucesivamente 4 mL de la solución de MAO-metaloceno y 1 mL de la solución surfactante-MAO en un reactor de emulsión de vidrio de 50 mL que contenía 40 mL de perfluoro-1,3-dimetilciclohexano a -10°C y equipado con un agitador en la parte superior (velocidad de agitación = 600 rpm). La cantidad total de MAO es de 5 mL (300 equivalentes). Se formó una emulsión roja inmediatamente y se agitó durante 15 minutos a $-10^{\circ}\text{C}/600$ rpm. A continuación, la emulsión se transfirió a través de un tubo de teflón 2/4 a 100 mL de perfluoro-1,3-dimetilciclohexano caliente a 90°C y se agitó a 600 rpm hasta que se completó la transferencia. Entonces la velocidad se redujo a 300 rpm. Después de 15 minutos de agitación, se retiró el baño de aceite y se apagó el agitador. El catalizador se dejó sedimentar sobre el perfluoro-1,3-dimetilciclohexano y después de 35 minutos el disolvente se extrajo por sifón. El catalizador rojo restante se secó durante 2 horas a 50°C bajo flujo de argón y se obtuvieron 0,60 g de un polvo rojo (C2).

15 Sistema de catalizador sólido C3 (de la invención)

El metaloceno de dicloruro de anti-1,1'-dimetilsilileno-[2-metil-4-fenil-6-terc-butil-indenil][2-metil-4-fenil-5-metoxi-6-terc-butil-indenil]zirconio se preparó de acuerdo con el procedimiento descrito en el documento WO2013007650 (Metaloceno E1) (metaloceno 3). La preparación detallada del catalizador se realizó como sigue:

Dentro de la caja de guantes, se mezclaron 80 μ L de tensoactivo seco y desgasificado con 2 mL de solución de MAO al 30% en tolueno (Albemarle) en una botella con septo y se dejó reaccionar durante la noche bajo agitación. Al día siguiente, se disolvieron 44,2 mg de metaloceno 3 (0,057 mmol, 1 equivalente) con 4 mL de la solución de MAO en otra botella con septo y se dejó agitar dentro de la caja de guantes.

Después de 60 minutos, se añadieron sucesivamente 1 mL de la solución de tensoactivo y 4 mL de la solución de MAO -metaloceno en un reactor de vidrio para emulsión de 50 mL que contenía 40 mL de perfluoro-1,3-dimetilciclohexano a -10°C y equipado con un agitador en la parte superior (velocidad de agitación = 600 rpm). La cantidad total de MAO es de 5 mL (400 equivalentes). Se formó una emulsión roja inmediatamente y se agitó durante 15 minutos a $-10^{\circ}\text{C}/600$ rpm. A continuación, la emulsión se transfirió a través de un tubo de teflón 2/4 a 100 mL de perfluoro-1,3-dimetilciclohexano caliente a 90°C , y se agitó a 600 rpm hasta que se completó la transferencia, luego se redujo la velocidad a 300 rpm. Después de 15 minutos de agitación, se retiró el baño de aceite y se apagó el agitador. El catalizador se dejó sedimentar sobre el perfluoro-1,3-dimetilciclohexano y después de 35 minutos el disolvente se extrajo por sifón. El catalizador rojo restante se secó durante 2 horas a 50°C bajo flujo de argón. Se obtuvieron 0,63 g de un polvo rojo que fluye libremente (C3).

Sistema catalizador sólido C4 (de la invención)

Dentro de la caja de guantes, se mezclaron 80 μ L de tensoactivo seco y desgasificado con 2 mL de solución de MAO al 30% en peso en tolueno (Chemtura) en una botella con septo y se dejó reaccionar durante la noche bajo agitación. Al día siguiente, se disolvieron 60,9 mg de metaloceno 2 (0,076 mmol, 1 equivalente) con 4 mL de la solución de MAO en otra botella con septo y se dejó agitar dentro de la caja de guantes. Después de 60 minutos, se añadieron sucesivamente 1 mL de la solución de tensoactivo y 4 mL de la solución de MAO-metaloceno en un reactor de vidrio para emulsión de 50 mL que contenía 40 mL de PFC a -10°C y equipado con un agitador en la parte superior (velocidad de agitación = 600 rpm). La cantidad total de MAO es de 5 mL (300 equivalentes). Se formó una emulsión roja inmediatamente y se agitó durante 15 minutos a $-10^{\circ}\text{C}/600$ rpm. A continuación, la emulsión se transfirió a través de un tubo de teflón 2/4 a 100 mL de PFC caliente a 90°C , y se agitó a 600 rpm hasta que se completó la transferencia, luego se redujo la velocidad a 300 rpm. Después de 15 minutos de agitación, se retiró el baño de aceite y se apagó el agitador. El catalizador se dejó sedimentar sobre la PFC y, después de 35 minutos, el disolvente se extrajo por sifón. El catalizador restante se secó durante 2 horas a 50°C bajo flujo de argón. Se obtuvieron 0,64 g de un catalizador sólido rojo.

B.2 Prepolimerización fuera de línea de los sistemas catalíticos sólidos usados

Los catalizadores C1, C2, C3 y C4 se polimerizaron previamente de acuerdo con el siguiente procedimiento:

Se realizaron experimentos de prepolimerización fuera de línea en un reactor a presión de 125 mL equipado con líneas de alimentación de gas y un agitador en la parte superior. El perfluoro-1,3-dimetilciclohexano seco y desgasificado (15 cm³) y la cantidad deseada de catalizador a prepolimerizar se cargaron en el reactor dentro de una caja de guantes y el reactor se selló. El reactor se sacó de la caja de guantes y se colocó dentro de un baño enfriado con agua. A continuación, se conectaron el agitador superior y las líneas de alimentación. Para la prepolimerización de los catalizadores C1, C3 y el catalizador C2 aplicados para la preparación de homopolímeros de propileno en un reactor de 480 mL, se presurizó la línea de alimentación con hidrógeno y el experimento se inició abriendo la válvula entre la línea de alimentación de H₂ y el reactor. Al mismo tiempo, se inició la alimentación de propileno a través de la misma línea de alimentación de H₂ para garantizar que todo el hidrógeno se alimentara al reactor. Para la prepolimerización del catalizador C2 aplicado para la preparación de homopolímeros de propileno en

5 un reactor de 20 L y el catalizador C4, no se introdujo H₂ en el reactor. La alimentación de propileno se dejó abierta, y el consumo de monómero se compensó manteniendo constante la presión total en el reactor (aproximadamente 5 barg). El experimento se continuó hasta un tiempo de polimerización suficiente para proporcionar el grado deseado de polimerización. El reactor fue llevado nuevamente dentro de la caja de guantes antes de abrirlo y el contenido fue vertido en un recipiente de vidrio. El perfluoro-1,3-dimetilciclohexano se evaporó hasta que se obtuvo un peso constante para producir un catalizador de color rosa prepolimerizado.

Los detalles con respecto a los experimentos de prepolimerización fuera de línea se enumeran en la Tabla 1 a continuación:

Tabla 1:

Síntesis del catalizador	Catalizador	Tiempo de prepolimerización	Rendimiento*	DP**
lote	[mg]	[min]	[mg]	[g/g]
C1	314,5	13	1659	4,3
C2	544,3	11	2297	3,2
C3	591,0	17	2683	3,5
C4	497,4	11	1384	1,8

* masa total del catalizador preparado

** El grado de prepolimerización (DP) se calculó utilizando la siguiente fórmula:

10

$$\text{Grado de prepolimerización (DP)} = \frac{\text{rendimiento total (mg)} - \text{catalizador (mg)}}{\text{catalizador (mg)}}$$

B.3 Preparación de homopolímeros de propileno en un reactor de 480 mL

15 Se proporcionó propileno por Borealis y se purificó adecuadamente antes del uso. El trietilaluminio se adquirió a través de Chemtura y se diluyó a una concentración de 0,5 molar con heptano. El hidrógeno es proporcionado por Air Liquide.

20 La dosificación del catalizador se llevó a cabo cuando la cantidad respectiva de catalizador C1, C2 o C3 se pesó en un vial de metal. Se añadieron 6 mL de hexano a cada vial para crear una suspensión de catalizador. De cada vial se tomó el volumen requerido para alcanzar una cantidad de 10 mg de catalizador (aproximadamente 2 mL) y se inyectó en el reactor.

25 Las polimerizaciones se realizaron en un reactor de 480 mL. Se alimentaron 100 µl de trietilaluminio como una solución 0,5 M de heptano seco y desgasificado. Se alimentaron 100 g de propileno líquido al reactor y la cantidad deseada de hidrógeno se presurizó luego en el reactor. El tiempo de contacto del trietilaluminio y el propileno fue de 20 min. La temperatura se ajustó a 20 o 30°C. La suspensión de catalizador que tiene una concentración de catalizador de 3,3 mg/mL en hexano se inyectó entonces en el reactor y la temperatura se elevó a 20-30°C. A esta temperatura, se realizó una prepolimerización durante 5 minutos. Luego, el reactor se calentó hasta la temperatura de polimerización durante 30 o 60 minutos. La polimerización se detuvo purgando el reactor y enjuagando con nitrógeno antes de recoger el polímero.

Los detalles con respecto al procedimiento también se describen en la Tabla 2 a continuación:

30

Tabla 2:

Catalizador		C1 y C2	C3
volumen del reactor	[mL]	480	

ES 2 661 108 T3

Catalizador		C1 y C2	C3
Propileno	[g]	100	
TEAL 0,5 M en heptano	[mL]	0,1	
Disolvente de inyección del catalizador	tipo	hexano	
Concentración de la suspensión de catalizador	[mg/mL]	3.3	
Tiempo de contacto del catalizador con hexano	[min]	< 30 min	
Temperatura de inyección del catalizador	[°C]	20	30
Temperatura de prepolimerización	[°C]	20	30
Tiempo de prepolimerización	[min]	5	0
Tiempo de polimerización	[min]	60	30
H ₂	[mL]	0	60-105

Las condiciones de polimerización detalladas para los experimentos realizados con C1 (comparativo) se resumen en la Tabla 3 a continuación:

Tabla 3:

Identificación de la muestra	Cantidad de catalizador*	Temperatura de polimerización	Rendimiento	Actividad de polimerización
	[mg]	[°C]	[g]	[kg/g _{cat} /h]
1	20,00	30	1,9	0,5
2	10,00	40	3,1	1,7
3	6,00	50	3,9	3,4
4	6,00	60	6,6	5,8
5	6,00	70	4,5	4,0
6	6,00	80	2,8	2,5
7	6,00	85	1,6	1,4
8	6,00	75	4,4	3,9

* Prepolimerizado fuera de línea

Las condiciones de polimerización detalladas para los experimentos realizados con C2 (de la invención) se resumen en la Tabla 4 a continuación:

Tabla 4:

Identificación de la muestra	Cantidad catalizador*	Temperatura polimerización	Rendimiento	Actividad polimerización
	[mg]	[°C]	[g]	[kg/g _{cat} /h]
1	9,96	30	3,4	1,4
2	5,08	40	4,2	3,5
3	2,99	50	5,5	7,7
* Prepolimerizado fuera de línea				

5 Las condiciones de polimerización detalladas para los experimentos realizados con C3 (de la invención) se resumen en la Tabla 5 a continuación:

Tabla 5:

Identificación de la muestra	Cantidad catalizador*	Temperatura polimerización	H ₂	rendimiento	Actividad polimerización
	[mg]	[°C]	[mL]	[g]	[kg/g _{cat} /h]
1	3,33	50	100	6,0	16,2
* Prepolimerizado fuera de línea					

10 Los resultados de la caracterización de la muestra para los experimentos realizados con C1 (comparativo), C2 (de la invención) y C3 (de la invención) se describen en las tablas 6, 7 y 8 a continuación.

Tabla 6:

Identificación de la muestra	catalizador	T _m [°C]	T _c [°C]	m m m m [%]	m r m m [%]	2,1e [%]	3,1 [%]	regioerros [%]	regioerros totales [%]	M _h [kg/mol]	M _w [kg/mol]	M _v [kg/mol]	M _w /M _n [-]
1	C1	142,7	106,2	98,75	0,25	1,72	0	1,72	1,97	304	773	707	2,54
2	C1	145,0	105,5	98,95						410	977	894	2,38
3	C1	146,9	107,1	99,04	0,19	1,21	0	1,21	1,4	444	1046	957	2,36
4	C1	148,7	106,9	99,24	0,15	1,04	0	1,04	1,19	416	987	903	2,37
5	C1	150,5	106,9	98,5						303	794	720	2,62
6	C1	151,5	107,3	98,65	0,27	0,84	0,01	0,85	1,12	243	687	620	2,83
7	C1	151,0	109,2	98,6	0,28	0,86	0,01	0,87	1,15	197	566	509	2,87
8	C1	150,7	106,2	98,95	0,21	0,92	0	0,92	1,13	308	802	728	2,60

Tabla 7:

Identificación de la muestra	catalizador	T _m [°C]	T _c [°C]	m m m m [%]	m r r m [%]	2,1 e [%]	3,1 [%]	regioerrores totales [%]	errores totales [%]	M _n [kg/mol]	M _w [kg/mol]	M _v [kg/mol]	M _w /M _n [-]
1	C2	132,2	95,9	99	0,2	3,06	0	3,06	3,26	399	1048	943	2,63
2	C2	134,6	97,1	99,39	0,12	2,59	0	2,59	2,71	502	1247	1127	2,48
3	C2	138,0	99,4	99,49	0,1	2,21	0	2,21	2,31	566	1394	1256	2,46

Tabla 8:

Identificación de la muestra	catalizador	T _m [°C]	T _c [°C]	m m m m m [%]	m r r m [%]	2,1e [%]	3,1 [%]	regioérrones totales [%]	errores totales [%]	M _h [kg/mol]	M _w [kg/mol]	M _v [kg/mol]	M _w /M _n [-]
1	C-3	138,0	101,3	99,2	0,15	2,31	0,01	2,32	2,47	280	753	682	2,7

Es evidente que los catalizadores C2 y C3 producen homopolímeros de polipropileno con una nueva combinación de propiedades, es decir, un bajo punto de fusión (por debajo de 150°C) y un alto peso molecular (por encima de 100 kg/mol). El punto de fusión de PP está conectado a la cantidad de defectos de cadena (regioerrores y estereerrores). El análisis por RMN ¹³C de las muestras de las tablas 1-3 ha demostrado que la mayoría de estos defectos de la cadena son regiodefectos del tipo 2,1 eritro (véanse las tablas 6-8). Al aumentar la temperatura de polimerización T_m, el número de regioerrores disminuye, lo que a su vez se refleja en un aumento de la temperatura de fusión (véase la Figura 1). Además, debe observarse que la cantidad de regiodefectos 2,1 eritro para el catalizador de la invención C2, a cualquier temperatura de polimerización dada T_m, es mayor comparado con el catalizador comparativo C1.

10 B.4 Preparación de homopolímeros de propileno en un reactor de 20 L

Borealis proporcionó propileno y se purificó adecuadamente antes de su uso. El trietilaluminio se adquirió a través de Aldrich como una solución 1 M en hexano. El hidrógeno es proporcionado por Air Liquide.

Las polimerizaciones se realizaron en un reactor de 20 L.

Polimerización de propileno con catalizador C2 a 30°C (de la invención):

15 Un autoclave agitado (agitador de doble hélice) con un volumen de 21,2 dm³ que contiene propileno a 0,2 barg se carga con 3,97 kg adicionales de propileno. Después de añadir 0,73 mmol de trietilaluminio (Aldrich, solución 1 molar en n-hexano) usando una corriente de 250 g de propileno, la solución se agita a 30°C y 250 rpm durante 20 min. Luego el catalizador se inyecta como se describe a continuación. El catalizador sólido prepolimerizado (tipo, cantidad y grado de polimerización como se enumera en las tablas) 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 se añade por arriba un segundo vial de 5 mL que contiene 4 mL de n-hexano y se presuriza con 10 bares de N₂, la válvula entre los dos viales se abre y el catalizador sólido se pone en contacto con hexano bajo presión de N₂ durante 2 s, luego se enjuaga en el reactor con 250 g de propileno. La velocidad de agitación se incrementa a 250 rpm. Posteriormente, la cantidad de H₂ deseada se agrega con un flujo definido a través del controlador térmico de flujo de masa. La temperatura del reactor se mantiene constante durante toda la polimerización. El tiempo de polimerización se mide comenzando cuando se agrega el hidrógeno. A continuación, la reacción se detiene mediante la adición de 5 mL de metanol, enfriamiento del reactor y evaporación instantánea de los componentes volátiles. Después de enjuagar el reactor dos veces con N₂ y un ciclo de vacío/N₂, se retira el producto y se seca durante la noche en una campana. Se añaden 100 g del polímero con 0,2% en peso de Ionol y 0,1% en peso de PEPQ (disuelto en acetona) y se seca durante la noche en una campana seguido de 2 horas en un horno de secado al vacío a 60°C.

Polimerización de propileno con catalizador C4 a 55°C:

Un autoclave agitado (agitador de doble hélice) con un volumen de 21,2 dm³ que contiene 0,2 barg de propileno se carga 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 (tipo, cantidad y grado de polimerización como se enumera en las tablas) 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 se añade por arriba un segundo vial de 5 mL que contiene 4 mL de n-hexano y se presuriza con 10 bares de N₂, la válvula entre los dos viales se abre y el catalizador sólido se pone en contacto con hexano bajo presión de N₂ durante 2 s, luego se enjuaga en el reactor con 250 g de propileno. La velocidad de agitación se aumenta a 250 rpm y se lleva a cabo la prepolimerización durante el tiempo establecido. Al final de la etapa de prepolimerización, la velocidad de agitación se incrementa a 350 rpm. Luego se ajusta la temperatura de polimerización objetivo de 55°C, respectivamente. Cuando el valor de temperatura del reactor internamente es de 51°C, respectivamente, se añade la cantidad de H₂ deseada con un flujo definido a través del controlador térmico de flujo de masa. La temperatura del reactor se mantiene constante durante toda la polimerización. El tiempo de polimerización se mide comenzando cuando la temperatura es 2°C por debajo de la temperatura de polimerización establecida. A continuación, la reacción se detiene mediante la adición de 5 mL de metanol, enfriamiento del reactor y evaporación instantánea de los componentes volátiles.

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

Las condiciones de polimerización relevantes y los resultados de polimerización de los tres homopolímeros de PP preparados por polimerización de propileno líquido con el catalizador C2 a 30°C (de la invención) y con el catalizador C4 a 55°C se describen en la Tabla 10 y la Tabla 11.

A todos los homopolímeros se les ha añadido 1500 ppm de B225 y 500 ppm de CaSt, y se granularon en una extrusora de doble husillo Prism TSE-16TC.

ES 2 661 108 T3

Tabla 10:

Identificación de la muestra	catalizador	cantidad catalizador	propileno	T	H ₂	tiempo	rendimiento
		[mg]	[g]	[°C]	[NL]	[min]	[g]
9	C2	188,5	4436	30	0,40	360	716
2	C4	102,0	4421	55	2,72	134	1459

Tabla 11

Identificación de la muestra	catalizador	T _c [°C]	T _m [°C]	[2,1e] [%]	[2,1t] [%]	[3,1] [%]	[mrrm] [%]	defectos totales [%]	Módulo de elasticidad a la tracción [MPa]	Deformación por tracción hasta rotura [%]	Manipulación hasta rotura [J]
9	C2	93,3	132,0	3,3	0	0	0,2	3,5	1113	611	21,0
2	C4	103,2	142,5	2,0	0	0	0,1	2,1	1639	415	9,7

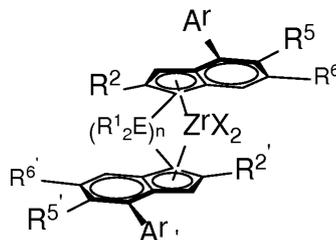
Caracterización mecánica: Tracción

- 5 La caracterización mecánica se realizó como se definió anteriormente. Los resultados de las mediciones de tracción muestran que el homopolímero de polipropileno de la invención tiene una tenacidad mucho mayor medida por la manipulación hasta rotura (trabajo necesario para romper la muestra de polímero), mayor ductilidad medida por la deformación por tracción hasta rotura y menor módulo de elasticidad a la tracción, en comparación con los homopolímeros de propileno producidos con el mismo catalizador, pero producidos a una temperatura de polimerización más alta.

REIVINDICACIONES

1. Homopolímero de polipropileno (H-PP1), que tiene
- a) una temperatura de fusión T_m inferior a 150°C,
 - b) regiodefectos 2,1 superiores a 2,0% determinados por espectroscopía de RMN ^{13}C , y
- 5 c) un peso molecular promedio ponderado M_w superior a 100 kg/mol.
2. Homopolímero de polipropileno (H-PP1) de acuerdo con la reivindicación 1, que tiene
- a) una temperatura de fusión T_m inferior a 145°C;
- y/o
- b) regiodefectos 2,1 eritro superiores al 2,0% determinados por espectroscopía de RMN ^{13}C ,
- 10 y/o
- c) un peso molecular promedio ponderado M_w superior a 200 kg/mol.
3. Homopolímero de polipropileno (H-PP1) de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, que tiene
- a) una temperatura de fusión T_m de menos de 140°C;
- y/o
- b) regiodefectos 2,1 y/o regiodefectos 2,1 eritro superiores a 2,0% determinados por espectroscopía de RMN ^{13}C ,
- 15 y/o
- c) un peso molecular promedio ponderado M_w superior a 300 kg/mol.
4. Homopolímero de polipropileno (H-PP1) de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que tiene
- a) una temperatura de fusión T_m de 120 a 142°C;
- 20 y/o
- b) regiodefectos 2,1 y/o regiodefectos 2,1 eritro están por encima de 2,0 a 3,5% determinados por espectroscopía de RMN ^{13}C ,
- y/o
- c) un peso molecular promedio ponderado M_w de 300 a 2.000 kg/mol.
- 25 5. Homopolímero de polipropileno (H-PP1) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, que tiene
- a) estereodefectos, es decir, un contenido de pentad mrrm, igual o inferior al 1,0%, determinado por espectroscopía de RMN ^{13}C ;
- y/o
- b) regiodefectos 3,1 de menos del 0,6% determinados por espectroscopía de RMN ^{13}C ; y/o
- 30 c) una cantidad total de regiodefectos de más del 2,0% determinada por espectroscopía de RMN ^{13}C ;
- y/o
- d) una cantidad total de defectos de más de 2,0% determinada por espectroscopía de RMN ^{13}C
- y/o
- e) contenido de fracción soluble en xileno (XS) por debajo de 1,0% en peso, preferiblemente por debajo de 0,5% en peso.
- 35 6. Procedimiento para la preparación de un homopolímero de polipropileno (H-PP1) de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 6, que comprende la etapa de polimerizar propileno a una temperatura de polimerización igual o inferior a 55°C en presencia de un sistema catalizador sólido, dicho sistema catalizador sólido comprende

(i) un complejo de fórmula (I)



en el que

cada X es un ligando sigma;

5 R^1_2E es un puente divalente seleccionado de $-R^1_2C-$, $-R^1_2Si-$, $-R^1_2Ge-$, en el que cada R^1 es independientemente un átomo de hidrógeno, hidrocarbilo C_1-C_{20} , tri(alquil C_{1-20})sililo, arilo C_6-C_{20} , arilalquilo C_7-C_{20} o alquilarilo C_7-C_{20} , y n tiene un valor de 1 a 2;

R^2 y $R^{2'}$, que pueden ser iguales o diferentes, son un radical hidrocarbilo C_1-C_{20} lineal que contiene opcionalmente uno o más heteroátomos de los grupos 14 a 16 (IUPAC);

10 Ar y Ar' , que pueden ser iguales o diferentes, son un grupo arilo o heteroarilo que tiene hasta 20 átomos de carbono;

R^5 es hidrógeno o un radical hidrocarbilo C_1-C_{40} que contiene opcionalmente uno o más heteroátomos de los grupos 14 a 16 (IUPAC);

$R^{5'}$ es un radical hidrocarbilo C_1-C_{40} que contiene opcionalmente uno o más heteroátomos de los grupos 14 a 16 (IUPAC);

15 R^6 y $R^{6'}$, que pueden ser iguales o diferentes, son un radical hidrocarbilo C_{4-20} terciario que contiene opcionalmente uno o más heteroátomos de los grupos 14 a 16 (IUPAC);

(ii) un cocatalizador que comprende un primer compuesto organometálico de un metal del Grupo 13 (IUPAC).

7. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6, en el que

cada X es un ligando sigma;

20 R^1_2E es un puente divalente seleccionado de $-R^1_2C-$, $-R^1_2Si-$, $-R^1_2Ge-$, en el que cada R^1 es independientemente un átomo de hidrógeno, hidrocarbilo C_1-C_{20} , tri(alquil C_{1-20})sililo, arilo C_6-C_{20} , arilalquilo C_7-C_{20} o alquilarilo C_7-C_{20} , y n tiene un valor de 1 a 2;

R^2 y $R^{2'}$, que pueden ser iguales o diferentes, son un radical hidrocarbilo C_1-C_{10} lineal que contiene opcionalmente uno o más heteroátomos de los grupos 14 a 16 (IUPAC);

25 Ar y Ar' , que pueden ser iguales o diferentes, son un grupo arilo o heteroarilo que tiene hasta 20 átomos de carbono y está sustituido en posición 4 por R^1 ;

R^5 es hidrógeno o un radical hidrocarbilo C_1-C_{20} que contiene opcionalmente uno o más heteroátomos de los grupos 14 a 16 (IUPAC);

30 $R^{5'}$ es un radical hidrocarbilo C_1-C_{20} que contiene opcionalmente uno o más heteroátomos de los grupos 14 a 16 (IUPAC);

R^6 y $R^{6'}$, que pueden ser iguales o diferentes, son un radical hidrocarbilo C_4-C_{20} terciario.

8. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6 o 7, en el que

cada X es un ligando sigma;

R^1_2E es $-R^1_2Si-$, en el que cada R^1 es independientemente un hidrocarbilo C_{1-5} , y n tiene un valor de 1;

35 cada R^2 y $R^{2'}$ es un radical metilo;

Ar y Ar' , que pueden ser iguales o diferentes, son un grupo arilo o heteroarilo que tiene hasta 20 átomos de carbono y ningún sustituyente en las posiciones 3 y 5;

R^5 es hidrógeno o un radical hidrocarbilo C_1-C_{10} que contiene uno o más heteroátomos del grupo 16 (IUPAC);

R⁵ es un grupo hidrocarbilo C₁-C₁₀ que contiene uno o más heteroátomos del grupo 16 (IUPAC);

cada R⁶ y R⁶ es un radical butilo terciario.

9. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores 6 a 8, en el que la temperatura de polimerización es de 10 a menos de 55°C.

5 10. Una mezcla de polipropileno (PB) que comprende un homopolímero de polipropileno (H-PP1) como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 anteriores y un segundo homopolímero de propileno (H-PP2), dicho segundo homopolímero de propileno (H-PP2) tiene una temperatura de fusión T_m al menos 5°C más alta, preferiblemente 8°C más alta, incluso más preferiblemente al menos 10°C más alta que el homopolímero de propileno (H-PP1).

10 11. Una mezcla de polipropileno (PB) de acuerdo con la reivindicación 10, en la que el homopolímero de propileno (H-PP2) tiene

(a) una temperatura de fusión (T_m) de al menos 140°C;

y/o

(b) regiodefectos 2,1 y/o regiodefectos 2,1 eritro iguales o inferiores al 1,8%, más preferiblemente iguales o inferiores al 1,6%;

15 y/o

(c) un peso molecular promedio en peso M_w superior a 100 kg/mol, preferiblemente de 100 a 2.000 kg/mol;

y/o

(d) índice de polidispersidad (M_w/M_n) de al menos 2,0, preferiblemente al menos 2,2, más preferiblemente de 2,0 a 30,0.

20 12. Una mezcla de polipropileno (PB) de acuerdo con la reivindicación 10 u 11, en la que

(a) el homopolímero de propileno (H-PP1) y el segundo homopolímero de propileno (H-PP2) son los únicos componentes poliméricos en la mezcla de polipropileno (PB),

y/o

25 (b) la relación en peso entre el homopolímero de propileno (H-PP1) y el segundo homopolímero de propileno (H-PP2) está en el intervalo de 10/90 a 90/10, preferiblemente en el intervalo de 20/80 a 80/20.

13. Una tubería, lámina, película, fibra, artículo moldeado o revestimiento por extrusión que comprende un homopolímero de polipropileno (H-PP1) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 o una mezcla de polipropileno (PB) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 12.

30 14. La película según la reivindicación 13, en la que la película es una película de polipropileno (BOPP) fundida, soplada u orientada biaxialmente.