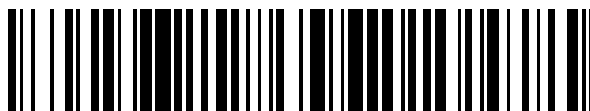


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 765 849**

51 Int. Cl.:

**C08F 210/16** (2006.01)

**C08L 23/16** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.08.2017** E 17188122 (0)

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.11.2019** EP 3450472

54 Título: **Composición de polipropileno con baja contracción en un intervalo amplio de temperaturas de aplicación**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**11.06.2020**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**GAHLEITNER, MARKUS;  
BERNREITNER, KLAUS y  
WANG, JINGBO**

74 Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

**ES 2 765 849 T3**

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

## DESCRIPCIÓN

Composición de polipropileno con baja contracción en un intervalo amplio de temperaturas de aplicación

5 La presente solicitud se refiere a una composición de polipropileno que tiene un caudal de fluidez  $MFR_2$  (230 °C) medido de acuerdo con ISO 1133 dentro del intervalo de 5 a 50 g/10 min, a una composición que comprende la composición de polipropileno y uno o más aditivo(s) en una cantidad de hasta un 4 % en peso, basado en el peso total de la composición, a un proceso de preparación de la composición de polipropileno y un artículo que comprende la composición de polipropileno así como también el uso de la composición de polipropileno para  
10 disminuir la temperatura de transición frágil-a-dúctil.

Los polipropilenos se usan en muchas aplicaciones y son, por ejemplo, el material de elección en el campo de aplicaciones para automoción debido a que se pueden adaptar para fines específicos deseados. En aplicaciones de automoción, se desea específicamente proporcionar baja contracción en el procesado, combinado con un amplio  
15 intervalo de temperatura de aplicación. Los polímeros de polipropileno heterofásicos convencionales se basan en una fase de matriz y una fase de elastómero y normalmente se producen con catálisis de Ziegler Natta heterogénea. Estos polímeros, sin embargo, adolecen de un número de problemas de diseño. Primero de todo, el aumento del contenido de elastómero (es decir, la fase EPR), cuya presencia es necesaria en determinada concentración para, de este modo, mejorar la resistencia a impactos, reduce necesariamente la tenacidad o módulo de tracción del polímero y, con ello, también la resistencia térmica del material. Asimismo, la relación  $C_3/C_2$  en la fase de elastómero disperso define tanto el punto de transición vítrea  $T_g$  de la fase de elastómero (EPR) como la compatibilidad del componente de matriz, co-definiendo esto último el tamaño de partícula. Además de esto, es preciso solucionar un determinado límite de peso molecular (con frecuencia expresado como viscosidad intrínseca (IV(EPR)) para la fase de elastómero con el fin de aumentar eficazmente la resistencia a impactos, mientras que el peso molecular  
20 demasiado elevado reduce la fluidez global de la composición y de nuevo aumenta el tamaño de partícula. Finalmente, se requiere baja contracción en muchas aplicaciones. Este parámetro se ve afectado en gran medida por la relación de composición de elastómero y peso molecular entre la fase de elastómero y la fase de matriz. En general, se prefiere un peso molecular bajo con un elevado contenido de propileno ( $C_3$ ) (y además un bajo contenido de etileno ( $C_2$ )) en la fase de elastómero. Sin embargo, esto crea un dilema entre la resistencia a impactos y la  
25 contracción ya que es muy difícil reducir la contracción sin sacrificar la resistencia a impactos.

Como resultado, las composiciones de polipropileno que proporcionan buen equilibrio entre la contracción y propiedades mecánicas, tal como las expresadas por una temperatura de transición frágil-a-dúctil, todavía resultan deseables.  
35

El hallazgo de la presente invención es que una composición de polipropileno que tiene un buen equilibrio entre contracción y propiedades mecánicas, tal como las expresadas por una temperatura de transición frágil-a-dúctil, se puede obtener con una composición de polipropileno específica que tiene una fracción cristalina rica en  $C_3$  que se ha producido en presencia de un catalizador de sitio único.  
40

Por tanto, la presente invención se refiere a una composición de polipropileno que tiene un caudal de fluidez  $MFR_2$  (230 °C) medido de acuerdo con ISO 1133 dentro del intervalo de 5 a 50 g/10 min, comprendiendo la composición de polipropileno

45 (a) de un 55 a 75 % en peso, basado en el peso total de la composición de polipropileno, de una fracción cristalina (CF) tal y como viene determinado por el método CRYSTEX QC, presentando la fracción cristalina (CF)

i) una temperatura de fusión ( $T_m$ ) medida por medio de calorimetría de barrido diferencial (DSC) entre 147 °C y 162 °C, y

50 ii) un contenido de etileno de  $\leq 1,0$  % en peso, basado en el peso total de la fracción cristalina (CF); y

(b) de un 25 a un 45 % en peso, basado en el peso total de la composición de polipropileno, de la fracción soluble (SF) tal y como viene determinado por el método CRYSTEX QC, presentando la fracción soluble (SF)

55 i) una viscosidad intrínseca (IV) dentro del intervalo de 1,0 a 2,0 dl/g, y

ii) un contenido de etileno dentro del intervalo de un 18 a un 40 % en peso, basado en el peso total de la fracción soluble (SF),

60 en la que dicha composición de polipropileno tiene una relación de viscosidad intrínseca de la fracción soluble (IV(SF)) con respecto a viscosidad intrínseca de la fracción cristalina (IV(CF))  $[(IV(SF))/(IV(CF))]$  dentro del intervalo de 0,7 a  $< 1,2$ .

De acuerdo con una realización de la presente invención, la composición de polipropileno comprende una matriz de homopolímero de polipropileno (M) y un copolímero de etileno-propileno (EPC) dispersada en la matriz de homopolímero de polipropileno (M).  
65

De acuerdo con otra realización de la presente invención, la composición de polipropileno comprende de un 60 a un 72 % en peso, basado en el peso total de la composición de polipropileno, de la fracción cristalina (CF) y de un 28 a un 40 % en peso, basado en el peso total de la composición de polipropileno, de la fracción soluble (SF).

5 De acuerdo con otra realización de la presente invención, la composición de polipropileno tiene i) un contenido de etileno dentro del intervalo de un 4,0 a un 15,0 % en peso, basado en el peso total de la composición de polipropileno, y/o ii) una caudal de fluidez MFR<sub>2</sub> (230 °C) medido de acuerdo con ISO 1133 dentro del intervalo de 8 a 40 g/10 min, preferentemente dentro del intervalo de 8 a 30 g/10 min.

10 De acuerdo con una realización de la presente invención, la composición de polipropileno tiene i) una temperatura de fusión (T<sub>m</sub>) medida por medio de calorimetría de barrido diferencial (DSC) entre 147 °C y 162 °C, y/o ii) una temperatura de cristalización (T<sub>c</sub>) medida por medio de calorimetría de barrido diferencial (DSC) entre 105 °C y 135 °C.

15 De acuerdo con otra realización de la presente invención, la relación de viscosidad intrínseca de la fracción soluble (IV(SF)) con respecto a viscosidad intrínseca de la fracción cristalina (IV(CF)) [(IV(SF))/(IV(CF))] dentro del intervalo de 0,8 a 1,1.

20 De acuerdo con otra realización de la presente invención, la composición de polipropileno se polimeriza en presencia de un catalizador de sitio único.

De acuerdo con otra realización de la presente invención, la composición de polipropileno se ha producido en un proceso de multietapa.

25 De acuerdo con una realización de la presente invención, la fracción cristalina (CF) tiene i) una temperatura de fusión (T<sub>m</sub>) medida por medio de calorimetría de barrido diferencial (DSC) entre 148 °C y 156 °C, y/o ii) un contenido de etileno dentro del intervalo de un 0,1 a un 0,8 % en peso, basado en el peso total de la fracción cristalina, y/o iii) una viscosidad intrínseca (IV) dentro del intervalo de 0,9 a 2,2 dl/g, y/o iv) una isotacticidad determinada como regularidad del elemento pentavalente de espectroscopía de RMN-13C de al menos un 98 % y/o v) un contenido de regiodefectos <2,1> eritro tal y como viene determinado por espectroscopía de RMN-13C igual o menor que un 0,2 % en moles.

30 De acuerdo con otra realización de la presente invención, la fracción soluble (SF) tiene i) una viscosidad intrínseca (IV) dentro del intervalo de 1,1 a 1,9 dl/g, y/o ii) un contenido de etileno dentro del intervalo de un 18 a un 30 % en peso, basado en el peso total de la fracción soluble (SF).

35 De acuerdo con otra realización de la presente invención, el contenido relativo de secuencias de etileno aislado con respecto a etileno de bloque (I(E)) i) de la composición de polipropileno es como máximo de un 30 %, y/o ii) de la fracción soluble en frío en xileno (XCS) es de al menos un 30 %, en el que el contenido I(E) viene definido por la ecuación (I)

$$I(E) = \frac{fPEP}{(fEEE+fEEP+fPEP)} \times 100 \quad (I)$$

40 en la que I(E) es el contenido relativo de las secuencias de etileno aislado con respecto a etileno de bloque [en %]; fPEP es la fracción en moles de secuencias de propileno/etileno/propileno (PEP) en la muestra; fEEP es la fracción en moles de secuencias de etileno/etileno/propileno (EEP) y de secuencias de propileno/etileno/etileno (PEE) en la muestra; fEEE es la fracción en moles de secuencias de etileno/etileno/etileno (EEE) en la muestra en la que todas las concentraciones de secuencia están basadas en el análisis estadístico de triadas de los datos de RMN-<sup>13</sup>C.

45 De acuerdo con aspecto adicional, la presente invención se refiere a un proceso para la preparación de una composición de polipropileno como se define en la presente memoria, en la que se prepara una matriz de homopolímero de polipropileno (M) en una primera etapa y se prepara un copolímero de etileno-propileno (EPC) en una segunda etapa en presencia de la matriz de homopolímero de polipropileno (M).

50 De acuerdo con otro aspecto, la presente invención se refiere a una composición que comprende la composición de polipropileno como se define en la presente memoria y uno o más aditivo(s) en una cantidad de hasta un 4 % en peso, basado en el peso total de la composición.

55 De acuerdo con aspecto adicional, la presente invención se refiere a un artículo que comprende la composición de polipropileno como se define en la presente memoria o la composición que comprende la composición de polipropileno.

60 De acuerdo con un aspecto incluso adicional, la presente invención se refiere al uso de la composición de polipropileno que se define en la presente memoria para disminuir la temperatura de transición frágil-a-dúctil, en la que la temperatura de transición frágil-a-dúctil procede de la resistencia a impactos instrumentada por Charpy a una

velocidad de impacto de 1,5 m/s como función de la temperatura y representa la temperatura en el punto de inflexión de la curva obtenida. Es preferible que la temperatura de transición frágil-a-dúctil (BDTT) tal y como se mide por medio del ensayo de resistencia a impactos en probeta entallada de Charpy instrumentado de acuerdo con ISO 179 1eA esté dentro del intervalo de -10 a + 5 °C.

5 A continuación, la invención se define con más detalle.

### La composición de polipropileno

10 La composición de polipropileno de acuerdo con la presente invención es un copolímero heterofásico de etileno/propileno. Por heterofásico se entiende que el polímero contiene una fracción tanto cristalina como soluble. Se debe hacer uso de un material de catalizador de sitio único, por ejemplo uno que se define en la presente memoria.

15 La composición de polipropileno en total tiene un caudal de fluidez MFR<sub>2</sub> (230 °C) medido de acuerdo con ISO 1133 dentro del intervalo de 5 a 50 g/10 min. Es preferible que la composición de polipropileno tenga un caudal de fluidez MFR<sub>2</sub> (230 °) medido de acuerdo con ISO 1133 dentro del intervalo de 8 a 40 g/10 min, preferentemente dentro del intervalo de 8 a 30 g/10 min.

20 En una realización, la composición de polipropileno tiene un contenido de etileno dentro del intervalo de un 4,0 a un 15,0 % en peso, basado en el peso total de la composición de polipropileno. Preferentemente, a composición de polipropileno tiene un contenido de etileno dentro del intervalo de un 5,0 a un 14,0 % en peso, y lo más preferentemente dentro del intervalo de un 6,0 a un 13,0 % en peso, basado en el peso total de la composición de polipropileno.

25 Por consiguiente, se aprecia que la composición de polipropileno preferentemente tiene

30 i) un caudal de fluidez MFR<sub>2</sub> (230 °C) medido de acuerdo con ISO 1133 dentro del intervalo de 5 a 50 g/10 min, más preferentemente dentro del intervalo de 8 a 40 g/10 min, y lo más preferentemente dentro del intervalo de 8 a 30 g/10 min, y

ii) un contenido de etileno dentro del intervalo de un 4,0 a un 15,0 % en peso, preferentemente dentro del intervalo de un 5,0 a un 14,0 % en peso, y lo más preferentemente dentro del intervalo de un 6,0 a un 13,0 % en peso, basado en el peso total de la composición de polipropileno.

35 Además, o como alternativa, la composición de polipropileno tiene una temperatura de fusión (T<sub>m</sub>) medida por medio de calorimetría de barrido diferencial (DSC) de acuerdo con ISO 11357 entre 147 °C y 162 °C, preferentemente entre 148 y 158 °C.

40 Se aprecia que la composición de polipropileno puede tener también una temperatura de cristalización (T<sub>c</sub>) medida por medio de calorimetría de barrido diferencial (DSC) entre 105 °C y 135 °C, preferentemente entre 108 y 128 °C.

Por consiguiente, es preferible que la composición de polipropileno tenga

45 i) una temperatura de fusión (T<sub>m</sub>) medida por medio de calorimetría de barrido diferencial (DSC) entre 147 °C y 162 °C, preferentemente entre 148 y 158 °C, y/o

ii) una temperatura de cristalización (T<sub>c</sub>) medida por medio de calorimetría de barrido diferencial (DSC) entre 105 °C y 135 °C, preferentemente entre 108 y 128 °C.

Por ejemplo, la composición de polipropileno tiene

50 i) una temperatura de fusión (T<sub>m</sub>) medida por medio de calorimetría de barrido diferencial (DSC) entre 147 °C y 162 °C, preferentemente entre 148 y 158 °C, o

ii) una temperatura de cristalización (T<sub>c</sub>) medida por medio de calorimetría de barrido diferencial (DSC) entre 105 °C y 135 °C, preferentemente entre 108 y 128 °C.

55 Alternativamente, la composición de polipropileno tiene

60 i) una temperatura de fusión (T<sub>m</sub>) medida por medio de calorimetría de barrido diferencial (DSC) entre 147 °C y 162 °C, preferentemente entre 148 y 158 °C, y

ii) una temperatura de cristalización (T<sub>c</sub>) medida por medio de calorimetría de barrido diferencial (DSC) entre 105 °C y 135 °C, preferentemente entre 108 y 128 °C.

65 Además, la composición de polipropileno de la invención tiene preferentemente al menos una primera temperatura de transición vítrea T<sub>g</sub>(1) y una segunda temperatura de transición vítrea T<sub>g</sub>(2), en la que la primera temperatura de transición vítrea T<sub>g</sub>(1) está por encima de la segunda temperatura de transición vítrea T<sub>g</sub>(2). Las temperaturas de transición vítrea T<sub>g</sub>(1) y T<sub>g</sub>(2) están determinadas por medio de análisis térmico dinámico (DMTA) de

acuerdo con ISO 6721-7.

5 Por consiguiente, la composición de polipropileno tiene una primera temperatura de transición vítrea  $T_g(1)$  dentro del intervalo de +10 a -10 °C, preferentemente de +5 a -5 °C y una segunda temperatura de transición vítrea  $T_g(2)$  dentro del intervalo de -30 a -50 °C, más preferentemente de -32 a -48 °C.

10 La composición de polipropileno tiene una estructura de multifase, que puede venir identificada por la presencia de al menos dos temperaturas de transición vítrea distintas. La primera temperatura de transición vítrea más alta ( $T_g(1)$ ) representa la fracción cristalina (CF), es decir, el homopolímero de polipropileno cristalino, mientras que la segunda temperatura de transición vítrea ( $T_g(2)$ ) refleja la fracción soluble (SF) de la composición de polipropileno.

15 Se requiere que la composición de polipropileno comprenda de un 55 a un 75 % en peso, basado en el peso total de la composición de polipropileno, de la fracción cristalina (CF) y de un 25 a un 45 % en peso, basado en el peso total de la composición de polipropileno, de la fracción soluble (SF) tal y como viene determinado por el método CRYSTEX QC.

Se aprecia que la suma de las cantidades en porcentaje de la fracción cristalina (CF) y la fracción soluble (SF) es de un 100 % en peso, basado en el peso total de la composición de polipropileno.

20 En una realización, la composición de polipropileno comprende de un 60 a un 72 % en peso, basado en el peso total de la composición de polipropileno, de la fracción cristalina (CF) y de un 28 a un 40 % en peso, basado en el peso total de la composición de polipropileno, de la fracción soluble (SF) tal y como viene determinado por el método CRYSTEX QC. Lo más preferentemente, la composición de polipropileno comprende de un 61 a un 69 % en peso, basado en el peso total de la composición de polipropileno, de la fracción cristalina (CF) y de un 31 a un 39 % en peso, basado en el peso total de la composición de polipropileno, de la fracción soluble (SF) tal y como viene determinado por el método CRYSTEX QC.

30 Tal como ya se ha mencionado anteriormente, la composición de polipropileno de la presente invención es un copolímero de propileno/etileno heterofásica que generalmente se conoce bien en la técnica. Dichos copolímeros heterofásicos de etileno/propileno comprenden una matriz (M) que es bien un homopolímero de propileno o bien un copolímero de propileno aleatorio en el que el copolímero de etileno-propileno (EPC), es decir, el copolímero elastomérico, está dispersado. De este modo, la matriz de polipropileno contiene inclusiones (finamente) dispersadas que no son parte de la matriz y dichas inclusiones contienen el elastómero. El término inclusión indica que la matriz y la inclusión forman fases diferentes dentro del copolímero de etileno/propileno heterofásico, siendo dichas inclusiones, por ejemplo, visibles por medio de microscopía de alta resolución, tal como microscopía electrónica o microscopía de fuerza de barrido o microscopía de fuerza atómica o mediante análisis térmico dinámico (DMTA).

40 De este modo, se aprecia que la composición de polipropileno de la presente invención comprende preferentemente una matriz de homopolímero de polipropileno (M) y un copolímero de etileno-propileno (EPC) dispersado en la matriz de homopolímero de polipropileno (M).

45 Es un requisito de la presente invención que la viscosidad intrínseca (IV) de la fracción soluble (IV(SF)) y la viscosidad intrínseca de la fracción cristalina (IV(CF)) estén en intervalos bien diferenciados para obtener un buen equilibrio entre contracción y propiedades mecánicas, tal como las expresadas por la temperatura de transición frágil-a-dúctil. En particular, se ha encontrado que la composición de polipropileno debe tener una relación de viscosidad intrínseca de la fracción soluble (IV(SF)) con respecto a viscosidad intrínseca de la fracción cristalina (IV(CF))  $[(IV(SF))/(IV(CF))]$  dentro del intervalo de 0,7 a < 1,2. Preferentemente, la relación de viscosidad intrínseca de la fracción soluble (IV(SF)) con respecto a viscosidad intrínseca de la fracción cristalina (IV(CF))  $[(IV(SF))/(IV(CF))]$  dentro del intervalo de 0,8 a 1,1. Se aprecia que se obtienen resultados ventajosos si la viscosidad intrínseca de la fracción soluble (IV(SF)) y la viscosidad intrínseca de la fracción cristalina (IV(CF)) son aproximadamente la misma, es decir, difieren en no más de 0,3 dl/g, preferentemente no más de 0,2 dl/g y lo más preferentemente no más de 0,1 dl/g.

55 Preferentemente, la composición de polipropileno tiene una fracción soluble en frío en xileno (XCS) medida de acuerdo con ISO 16152 (25 °C) de un 25,0 a un 45,0 % en peso. La parte soluble en frío en xileno de la composición de polipropileno en su totalidad está preferentemente dentro del intervalo de un 28,0 % a un 40,0 % en peso, incluso más preferentemente dentro del intervalo de un 31,0 a un 39,0 % en peso.

60 Se aprecia que la composición de polipropileno tiene un contenido relativo específico de secuencias de etileno aislado con respecto a etileno de bloque (I(E)).

El contenido I(E) viene definido por la ecuación (I)

65 
$$I(E) = \frac{f_{PEP}}{(f_{EEE} + f_{EEP} + f_{PEP})} \times 100 \quad (I)$$

en la que

5 I(E) es el contenido relativo de secuencias de etileno aislado con respecto a etileno de bloque [en %];  
 fPEP es la fracción en moles de secuencias de propileno/etileno/propileno (PEP) en la muestra;  
 fEEP es la fracción en moles de secuencias de etileno/etileno/propileno (EEP) y de secuencias de  
 propileno/etileno/etileno (PEE) en la muestra;  
 fPEP es la fracción en moles de secuencias de etileno/etileno/etileno (EEE) en la muestra

10 en la que todas las concentraciones de secuencia están basadas en el análisis estadístico de triadas de los datos de RMN-<sup>13</sup>C.

15 El contenido I(E) de la composición de polipropileno, que también se puede denominar valor PEP normalizado (nPEP), es preferentemente de como máximo un 30 %, más preferentemente dentro del intervalo de un 15 a un 30 % y lo más preferentemente dentro del intervalo de un 18 a un 27 %.

20 La composición de polipropileno de la presente invención tiene una baja contracción en la dirección longitudinal (paralela al flujo) y/o transversal (perpendicular al flujo). Preferentemente, la contracción en la dirección longitudinal (paralela al flujo) es menor de un 1,25 %, más preferentemente menor de un 1,10 %, incluso más preferentemente menor de un 0,95 %.

Además, o como alternativa, la contracción en la dirección transversal (perpendicular al flujo) es menor de un 1,30 %, más preferentemente menor de un 1,20 %, incluso más preferentemente menor de un 1,10 %.

25 Por consiguiente, la composición de polipropileno tiene una contracción

30 i) en la dirección longitudinal (paralela al flujo) menor de un 1,25 %, más preferentemente menor de un 1,10 %, incluso más preferentemente menor de un 0,95 %, y  
 ii) en la dirección transversal (perpendicular al flujo) es menor de un 1,30 %, más preferentemente menor de un 1,20 %, incluso más preferentemente menor de un 1,10 %.

35 El módulo de flexión de la composición de polipropileno de la invención medido de acuerdo con ISO 178 es preferentemente al menos 500 MPa, tal como al menos 550 MPa. Más preferentemente, el módulo de flexión de la composición de polipropileno medido de acuerdo con ISO 178 está dentro del intervalo de 500 a 1100 MPa, preferiblemente dentro de 550 a 1000 MPa, y lo más preferentemente de 600 a 950 MPa.

40 La composición de polipropileno de la invención tiene una temperatura excelente de transición de frágil a dúctil (BDTT) a una temperatura de +25 °C o menos, tal como de +10 °C o menos, más preferentemente de +5 °C o menos, determinada por medio de resistencia a impactos instrumentada de Charpy de acuerdo con ISO 179-2:2000. Un límite inferior razonable para BDTT es de -10 °C. En una realización, la temperatura de transición frágil-a-dúctil (BDTT) tal y como se mide por medio del ensayo de resistencia a impactos en probeta entallada de Charpy instrumentada de acuerdo con ISO 179 1eA está dentro del intervalo de -10 a + 5 °C

45 Todos los parámetros descritos en la presente solicitud se pueden determinar por medio de métodos tal y como se describe en la sección de ejemplos siguiente.

### **Fracción cristalina (CF)**

50 Se aprecia que la composición de polipropileno comprende una fracción cristalina (CF).

55 La fracción cristalina (CF) está formada preferentemente por un homopolímero de propileno o un copolímero de etileno y propileno. El contenido de etileno en el presente componente es bajo. En particular, se requiere que el contenido de etileno sea  $\leq 1$  % en peso, basado en el peso total de la fracción cristalina (CF). Incluso más preferentemente es  $\leq 0,8$  % en peso de etileno en la fracción cristalina (CF), tal como  $\leq 0,5$  % en peso o menos. Por ejemplo, la fracción cristalina (CF) tiene un contenido de etileno dentro del intervalo de un 0,1 a un 1,0 % en peso, tal como de un 0,1 a un 0,8 % en peso o de un 0,1 a un 0,5 % en peso, basado en el peso total de la fracción cristalina. En una realización, la fracción cristalina (CF) contiene únicamente unidades de propileno.

60 La composición de polipropileno comprende la fracción cristalina (CF) tal y como viene determinado en el método CRYSTEX QC en una cantidad que varía de un 55 a un 75 % en peso, basado en el peso total de la composición de polipropileno. Preferentemente, La composición de polipropileno comprende la fracción cristalina (CF) tal y como viene determinado en el método CRYSTEX QC en una cantidad que varía de un 60 a un 72 % en peso, y lo más preferentemente de un 61 a un 69 % en peso, basado en el peso total de la composición de polipropileno.

65 La fracción cristalina (CF) tiene una temperatura de fusión  $T_m$  determinada por medio de análisis DSC de acuerdo con ISO 11357 dentro del intervalo de 147 °C a 162 °C, más preferentemente dentro del intervalo de 148 °C a 158

°C y lo más preferentemente dentro del intervalo de 148 °C a 156 °C.

La temperatura de transición vítrea de la fracción cristalina (CF) está preferentemente dentro del intervalo de +10 a -10 °C, por ejemplo de +5 a -5 °C.

5 La fracción cristalina (CF), de manera ideal, es un componente de matriz de propileno isotáctico. La fracción cristalina (CF) puede consistir en un homopolímero de propileno individual pero también puede comprender una mezcla de homopolímeros de propileno diferentes.

10 En una realización, la fracción cristalina (CF) tiene una viscosidad intrínseca de 0,9 a 2,2 dl/g, preferentemente de 1,0 a 2,0 dl/g, más preferentemente de 1,1 a 1,9 dl/g. La viscosidad intrínseca se mide de acuerdo con DIN ISO 1628/1, octubre 1999 (en Decalina a 135 °C).

15 Preferentemente, la fracción cristalina (CF) es isotáctica. Por consiguiente, se aprecia que la fracción cristalina (CF) tiene una concentración de elemento pentavalente bastante elevada, es decir, mayor que un 98 %, más preferentemente mayor que un 98,5 % y preferentemente mayor que un 99 %.

20 Preferentemente, la fracción cristalina (CF) tiene una cantidad reducida de regiodefectos. Por consiguiente, es preferible que la fracción cristalina (CF) tenga regio-defectos 2,1 eritro por debajo de un 0,2 %, preferentemente por debajo de un 0,15 %, más preferentemente por debajo de un 0,1 %, determinado por medio de espectroscopía de RMN-<sup>13</sup>C. En una realización específica no se detectan regio-defectos 2,1-eritro.

25 Siempre que en la presente invención la cantidad de defectos, es decir, regio-defectos 2,1-eritro y estereo-defectos (elemento pentavalente mmmm), vienen indicados por "%", significa el porcentaje promedio de unidades de propileno en la cadena polimérica.

### Fración soluble (SF)

30 Se aprecia que la composición de polipropileno comprende además una fracción soluble (SF).

El contenido de etileno en la fracción soluble (SF) es moderadamente elevado. En particular, se requiere que el contenido de etileno sea de un 18 a un 40 % en peso, basado en el peso total de la fracción soluble (SF). Incluso más preferentemente hay de un 18 a un 30 % en peso de etileno en la fracción soluble (SF). Por ejemplo, la fracción cristalina (SF) tiene un contenido de etileno dentro del intervalo de un 18 a un 28 % en peso, tal como de un 19 a un 25 % en peso, basado en el peso total de la fracción soluble (SF).

Preferentemente, la fracción soluble (SF) consiste en un copolímero de propileno-etileno.

40 La composición de polipropileno comprende la fracción soluble (SF) tal y como viene determinado en el método CRYSTEX QC en una cantidad que varía de un 25 a un 45 % en peso, basado en el peso total de la composición de polipropileno. Preferentemente, la composición de polipropileno comprende la fracción soluble (SF) tal y como viene determinado en el método CRYSTEX QC en una cantidad que varía de un 28 a un 40 % en peso, y lo más preferentemente de un 31 a un 39 % en peso, basado en el peso total de la composición de polipropileno.

45 Es un requisito de la presente invención que la fracción soluble (SF) tenga una viscosidad intrínseca de 1,0 a 2,0 dl/g, preferentemente de 1,1 a 1,9 dl/g, más preferentemente de 1,2 a 1,8 dl/g. La viscosidad intrínseca se mide de acuerdo con DIN ISO 1628/1, octubre 1999 (en Decalina a 135 °C).

50 Se aprecia que la fracción soluble en frío en xileno (XCS) de la composición de polipropileno tiene un contenido específico de secuencias de etileno aislado con respecto a etileno de bloque (I(E)).

El contenido I(E) viene definido por la ecuación (I)

$$I(E) = \frac{f_{PEP}}{(f_{EEE} + f_{EEP} + f_{PEP})} \times 100 \quad (I)$$

55 en la que

I(E) es el contenido relativo de las secuencias de etileno aislado con respecto a etileno de bloque [en %];  
 fPEP es la fracción en moles de secuencias de propileno/etileno/propileno (PEP) en la muestra;  
 60 fEEP es la fracción en moles de secuencias de etileno/etileno/propileno (EEP) y de secuencias de propileno/etileno/etileno (PEE) en la muestra;  
 fPEP es la fracción en moles de secuencias de etileno/etileno/etileno (EEE) en la muestra

65 en la que todas las concentraciones de secuencia están basadas en el análisis estadístico de triadas de los datos de RMN-<sup>13</sup>C.

El contenido I(E) de XCS, que también se puede denominar valor PEP normalizado (nPEP), es preferentemente al menos un 30 %, más preferentemente dentro del intervalo de un 30 a un 60 % y lo más preferentemente dentro del intervalo de un 35 a un 50 %.

Es aún más preferido que la fracción soluble en frío en xileno (XCS) de la composición de polipropileno tenga un contenido específico de secuencias de etileno de bloque con respecto a etileno aislado (B(E)).

El contenido B(E) viene definido por la ecuación (Ia)

$$B(E) = \frac{f_{EEE}}{(f_{EEE} + f_{EEP} + f_{PEP})} \times 100 \quad (I)$$

en la que

B(E) es el contenido relativo de las secuencias de etileno de bloque con respecto a etileno aislado [en %];  
 fPEP es la fracción en moles de secuencias de propileno/etileno/propileno (PEP) en la muestra;  
 fEEP es la fracción en moles de secuencias de etileno/etileno/propileno (EEP) y de secuencias de propileno/etileno/etileno (PEE) en la muestra;  
 fEEE es la fracción en moles de secuencias de etileno/etileno/etileno (EEE) en la muestra

en la que todas las concentraciones de secuencia están basadas en el análisis estadístico de triadas de los datos de RMN-<sup>13</sup>C.

El contenido B(E) de XCS, que también se puede denominar valor EEE normalizado (nEEE), es preferentemente de como máximo un 25 %, más preferentemente dentro del intervalo de un 10 a un 25 % y lo más preferentemente dentro del intervalo de un 12 a un 23 %.

Adicionalmente, es preferible que el contenido de etileno de la fracción soluble en frío en xileno (XCS) tal y como viene determinado por medio de espectroscopía de RMN-<sup>13</sup>C esté dentro del intervalo de un 18 a un 40 % en peso, más preferiblemente de un 18 a un 30 % en peso, incluso más preferentemente de un 18 a un 28 % en peso, basado en el peso total de la fracción soluble en frío en xileno (XCS).

En una realización preferida, el comonomero de la fracción soluble en frío en xileno (XCS) es únicamente etileno.

### 35 Catalizador

La composición de polipropileno de la presente invención se polimeriza en presencia de un catalizador de sitio único.

El catalizador usado en la invención se puede usar en forma no soportada o en forma sólida. El catalizador de la invención debería, no obstante, usarse como catalizador heterogéneo (sólido).

Generalmente, la cantidad de catalizador depende de la naturaleza del catalizador, los tipos de reactor y las condiciones y propiedades deseadas para la composición de polipropileno.

El catalizador de la invención en forma sólida, preferentemente en forma de partículas sólidas, puede estar sobre un soporte o un material portador externo, tal como sílice o alúmina, o, en una realización particularmente preferida, está libre de un portador externo, aunque se encuentra no obstante en forma sólida. Por ejemplo, el catalizador sólido se puede obtener por medio de un proceso en el que

- (a) se forma un sistema de emulsión líquido/líquido, comprendiendo dicho sistema de emulsión líquido/líquido una solución de componentes de catalizador (i) un complejo y (ii) un cocatalizador; dispersado en un disolvente para formar gotas dispersadas; y
- (b) se forman partículas sólidas por medio de solidificación de dichas gotas dispersadas.

Idealmente, el catalizador se fabrica por medio de la obtención de (i) un complejo por ejemplo de fórmula (I) y (ii) un cocatalizador; formando un sistema de emulsión líquido/líquido, que comprende una solución de componentes de catalizador (i) y (ii) dispersado en un disolvente, y solidificando dichas gotas dispersadas para formar partículas sólidas.

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

En las definiciones siguientes, el término hidrocarbilo C<sub>1-20</sub> por tanto incluye un alquilo C<sub>1-20</sub>, alqueno C<sub>2-20</sub>, alquino C<sub>2-20</sub>, cicloalquilo C<sub>3-20</sub>, cicloalqueno C<sub>3-20</sub>, grupos grupo arilo C<sub>6-20</sub>, grupos alquilarilo C<sub>7-20</sub> o grupos arilalquilo C<sub>7-20</sub> o por supuesto de mezclas de estos grupos tales como cicloalquilo sustituido por alquilo. Puede suceder que los



grupos hidrocarbilo lineales y ramificados no contengan unidades cíclicas. Puede suceder que los grupos de hidrocarbilo alifático no contengan anillos arilo.

5 A menos que se indique lo contrario, los grupos hidrocarbilo  $C_{1-20}$  preferidos son alquilo  $C_{1-20}$ , cicloalquilo  $C_{4-20}$ , grupos cicloalquil ( $C_{5-20}$ )-alquilo, grupos alquilarilo  $C_{7-20}$ , grupos arilalquilo  $C_{7-20}$  o grupos arilo  $C_{6-20}$ , especialmente grupos alquilo  $C_{1-10}$ , grupos  $C_{6-10}$  arilo o grupos arilalquilo  $C_{7-12}$ , por ejemplo grupos alquilo  $C_{1-8}$ . De la manera más especialmente preferida los grupos hidrocarbilo son metilo, etilo, propilo, isopropilo, terc-butilo, isobutilo, cicloalquilo  $C_{5-6}$ , ciclohexilmetilo, fenilo o bencilo.

10 El término "halo" incluye grupos fluoro, cloro, bromo y yodo, especialmente grupo cloro, cuando se refiere a la definición compleja.

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

15 Se aprecia que en los complejos, el ion metálico M está coordinado por ligandos X para satisfacer la valencia del ion metálico y para llenar sus sitios de coordinación disponibles. La naturaleza de estos ligandos- $\sigma$  puede variar en gran medida.

20 La actividad del catalizador se define en la presente solicitud como la cantidad de polímero producida/g de catalizador/h. El término productividad, en ocasiones, también se usa para indicar la actividad del catalizador aunque la presente memoria designa la cantidad de polímero producido por peso unitario del catalizador.

25 Preferentemente, el catalizador de sitio único es un metaloceno. La preparación del catalizador de metaloceno se puede llevar a cabo de acuerdo con, o de forma análoga con, los métodos conocidos a partir de la bibliografía y que están dentro del conocimiento de la persona experta. Normalmente, dichos metalocenos portan al menos un ligando orgánico, generalmente 1, 2 o 3, por ejemplo, 1 o 2, que tiene un enlace- $\eta$  con el metal, por ejemplo un ligando  $\eta^{2-6}$ , tal como un ligando  $\eta^5$ . Preferentemente, el metaloceno es un metal de transición del Grupo 4 a 6, de manera apropiada titanoceno, circonoceno o hafnoceno, que contiene al menos un ligando  $\eta^5$ , que, por ejemplo, es un ciclopentadienilo opcionalmente sustituido, un indenilo opcionalmente sustituido, un tetrahidroindenilo opcionalmente sustituido o un fluorenilo opcionalmente sustituido.

30 El compuesto de metaloceno puede tener la fórmula I:



en la que:

40 cada Cp independientemente es un ligando de homo- o heterociclopentadienilo condensado y/o sustituido o no sustituido, por ejemplo, un ciclopentadienilo sustituido o no sustituido, indenilo sustituido o no sustituido o ligando fluorenilo sustituido o no sustituido; estando seleccionado preferentemente el uno o más sustituyente(s) opcional(es) entre halógeno, hidrocarbilo (por ejemplo, alquilo  $C_{1-C_{20}}$ , alqueno  $C_{2-C_{20}}$ , alquino  $C_{2-C_{20}}$ , cicloalquilo  $C_{3-C_{12}}$ , arilo  $C_{6-C_{20}}$  o alquilarilo  $C_{7-C_{20}}$ ), cicloalquilo  $C_{3-C_{12}}$  que contiene 1, 2, 3 o 4 heteroátomo(s) en el resto de anillo, heteroarilo  $C_{6-C_{20}}$ , haloalquilo  $C_{1-C_{20}}$ ,  $-SiR^3$ ,  $-OSiR^3$ ,  $-SR^2$ ,  $-PR^2$  o  $-NR^2$ , cada R" es independientemente un hidrógeno o hidrocarbilo, por ejemplo alquilo  $C_{1-C_{20}}$ , alqueno  $C_{2-C_{20}}$ , alquino  $C_{2-C_{20}}$ , cicloalquilo  $C_{3-C_{12}}$  o arilo  $C_{6-C_{20}}$ ; o por ejemplo en el caso de  $-NR^2$ , dos sustituyentes R" pueden formar un anillo, por ejemplo, un anillo de cinco o seis miembros, junto con el átomo de nitrógeno al cual están unidos.

50 T es un puente de 1-3 átomos, por ejemplo, un puente de 1-2 átomos de C o 1-2 heteroátomos, en el que el(l)os heteroátomo(s) puede ser por ejemplo Si, Ge y/o átomo(s) de O, de modo que cada uno de los átomos del puente puede portar independientemente sustituyentes, tales como sustituyentes alquilo  $C_{1-C_{20}}$ , tri(alquil  $C_{1-C_{20}}$ )sililo, tri(alquil  $C_{1-C_{20}}$ )siloxi o arilo  $C_{6-C_{20}}$ ; o un puente de 1-3, por ejemplo, uno o dos, heteroátomos, tales como átomo(s) de silicio, germanio y/u oxígeno, por ejemplo  $-SiR^1_2$ , en la que cada R<sup>1</sup> es independientemente alquilo  $C_{1-C_{20}}$ , arilo  $C_{6-C_{20}}$  o residuo tri(alquil  $C_{1-C_{20}}$ )sililo, tal como un residuo trimetilsililo.

55 M es un metal de transición del Grupo 4 a 6, tal como el Grupo 4, por ejemplo Ti, Zr o Hf.

60 Cada A es independientemente un ligando-sigma, tal como H, halógeno, alquilo  $C_{1-C_{20}}$ , alcoxi  $C_{1-C_{20}}$ , alqueno  $C_{2-C_{20}}$ , alquino  $C_{2-C_{20}}$ , cicloalquilo  $C_{3-C_{12}}$ , arilo  $C_{6-C_{20}}$ , ariloxi  $C_{6-C_{20}}$ , arilalquilo  $C_{7-C_{20}}$ , arilalqueno  $C_{7-C_{20}}$ ,  $-CH_2-Y$ , en la que Y es arilo  $C_{6-20}$ , heteroarilo  $C_{6-20}$ , alcoxi  $C_{1-20}$ , ariloxi  $C_{6-20}$ ,  $-NR^2$ ,  $-SiR^3$  o  $OSiR^3$ ,  $-SR^2$ ,  $-PR^3$ ,  $-SiR^3$ ,  $-OSiR^3$  o  $-NR^2$ ; cada R" es independientemente hidrógeno o hidrocarbilo, por ejemplo alquilo  $C_{1-C_{20}}$ , alqueno  $C_{2-C_{20}}$ , alquino  $C_{2-C_{20}}$ , cicloalquilo  $C_{3-C_{12}}$  o arilo  $C_{6-C_{20}}$ ; o por ejemplo en el caso de  $-NR^2$ , dos sustituyentes R" pueden formar un anillo, por ejemplo, un anillo de cinco o seis miembros, junto con el átomo de nitrógeno al cual están unidos.

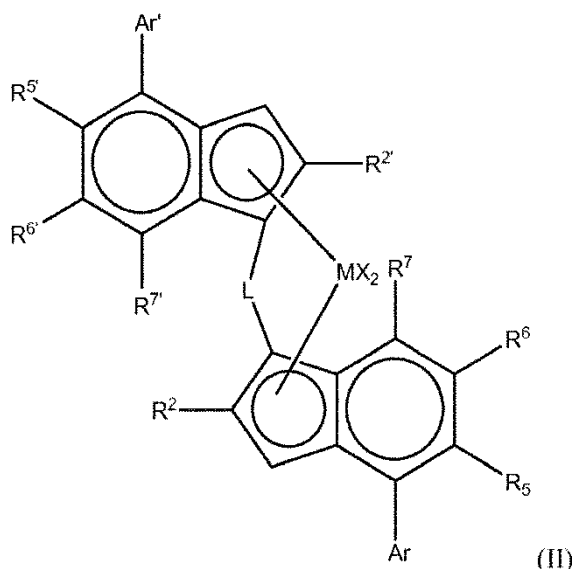
65 Cada uno de los restos anteriormente mencionados solo o como parte de un resto como sustituyente para Cp, A, R" o R<1> puede además estar sustituido por ejemplo con un alquilo  $C_{1-C_{20}}$  que puede contener átomos de Si y/u O;

n es 1 o 2, por ejemplo 1,  
 m es 1, 2 o 3, por ejemplo, 1 o 2,  
 q es 1, 2 o 3, por ejemplo, 2 o 3, en la que m+q es igual a la valencia de M.

- 5 Por tanto, mientras que generalmente la invención es aplicable a un catalizador de sitio único estereoespecífico, preferentemente la composición de polipropileno se prepara en presencia de un metaloceno de fórmula (II). Se comprende que el complejo usado en la invención consiste en su mezcla racémica.

Los metalocenos de fórmula (II) por tanto incluyen:

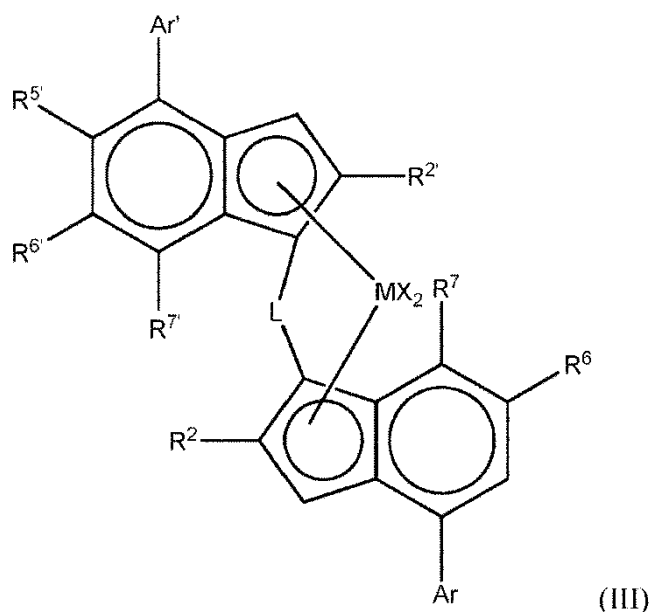
10



en la que

- 15 M es circonio o hafnio;  
 cada X es un ligando sigma;  
 L es un puente divalente seleccionado entre -R'<sub>2</sub>-C-, -R'<sub>2</sub>C-CR'<sub>2</sub>-, -R'<sub>2</sub>Si-, -R'<sub>2</sub>Si-SiR'<sub>2</sub>-, -R'<sub>2</sub>Ge-, en la que cada R'  
 es independientemente un átomo de hidrógeno, hidrocarbilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, tri(alquil C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)sililo, arilo C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>, arilalquilo  
 C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub> o alquilarilo C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>; R<sup>2</sup> y R<sup>2'</sup> son cada uno independientemente un radical hidrocarbilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> que  
 20 opcionalmente contiene uno o más grupos de 14-16;  
 R<sup>5</sup> y R<sup>5'</sup> son cada uno independientemente hidrógeno, grupo hidrocarbilo C<sub>1-20</sub> que contiene uno o más  
 heteroátomos entre grupos 14-16 y opcionalmente sustituidos por uno o más átomos de halógeno;  
 R<sup>6</sup> y R<sup>6'</sup> son cada uno independientemente un radical hidrocarbilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> que opcionalmente contiene uno o más  
 heteroátomos entre grupos de 14-16; o  
 25 R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup> tomados de forma conjunta pueden formar un anillo de carbono saturado o insaturado de 5 o 6 miembros  
 condensado al anillo de 6 miembros del grupo indenilo; o  
 R<sup>5'</sup> y R<sup>6'</sup> tomados de forma conjunta pueden formar un anillo de carbono saturado o insaturado de 5 o 6  
 miembros condensado al anillo de 6 miembros del grupo indenilo;  
 R<sup>7</sup> y R<sup>7'</sup> son cada uno independientemente un radical hidrocarbilo C<sub>1-20</sub> que opcionalmente contiene uno o más  
 30 heteroátomos entre grupos de 14-16;  
 Ar es independientemente un grupo arilo o heteroarilo que tiene hasta 20 átomos de carbono opcionalmente  
 sustituidos por uno o más grupo R<sup>1</sup>;  
 Ar' es independientemente un grupo arilo o heteroarilo que tiene hasta 20 átomos de carbono opcionalmente  
 sustituidos por uno o más grupo R<sup>1</sup>;  
 35 cada R<sup>1</sup> es un grupo hidrocarbilo C<sub>1-20</sub> o dos grupos R<1> sobre átomos de carbono adyacentes juntos pueden  
 formar un anillo no aromático de 5 o 6 miembros con el grupo Ar, estando en sí mismo sustituido con uno o más  
 grupos R<sup>4</sup>; y  
 cada R<sup>4</sup> es un grupo hidrocarbilo C<sub>1-20</sub>.

- 40 Más preferentemente, el complejo es de fórmula (III)

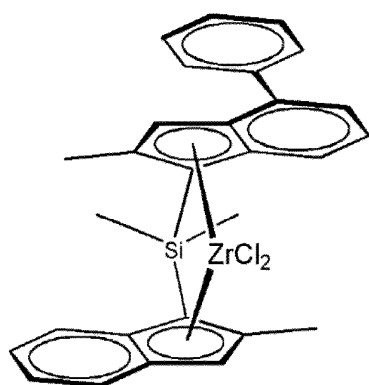


en la que

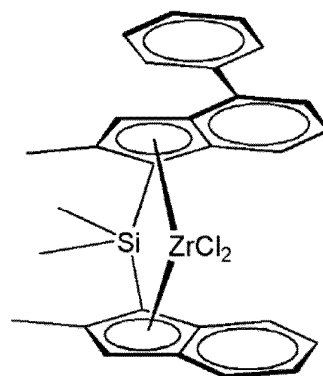
- 5 M es circonio o hafnio;  
 cada X es un ligando sigma;  
 L es un puente divalente seleccionado entre  $-R'_2C-$ ,  $-R'_2C-CR'_2-$ ,  $-R'_2Si-$ ,  $-R'_2Si-SiR'_2-$ ,  $-R'_2Ge-$ , en la que cada R' es independientemente un átomo de hidrógeno, hidrocarbilo  $C_1-C_{20}$ , tri(alquilo  $C_1-C_{20}$ )sililo, arilo  $C_6-C_{20}$ , arilalquilo  $C_7-C_{20}$  o alquilarilo  $C_7-C_{20}$ ;  $R^2$  y  $R^{2'}$  son cada uno independientemente un radical hidrocarbilo  $C_1-C_{20}$  que  
 10 opcionalmente contiene uno o más grupos de 14-16;  
 $R^{5'}$  es un grupo hidrocarbilo  $C_{1-20}$  que opcionalmente contiene uno o más heteroátomos entre los grupos 14-16 y opcionalmente sustituido por uno o más átomos de halógeno;  
 $R^6$  y  $R^{6'}$  son cada uno independientemente un radical hidrocarbilo  $C_1-C_{20}$  que opcionalmente contiene uno o más heteroátomos entre grupos de 14-16;  
 15  $R^7$  y  $R^{7'}$  son cada uno independientemente hidrógeno o un grupo hidrocarbilo  $C_1-C_{20}$  que opcionalmente contiene uno o más heteroátomos entre grupos de 14-16;  
 Ar es independientemente un grupo arilo o heteroarilo que tiene hasta 20 átomos de carbono opcionalmente sustituidos por uno o más grupo  $R^1$ ;  
 Ar' es independientemente un grupo arilo o heteroarilo que tiene hasta 20 átomos de carbono opcionalmente sustituidos por uno o más grupo  $R^1$ ;  
 20 cada  $R^1$  es un grupo hidrocarbilo  $C_1-C_{20}$  o dos grupos  $R^1$  sobre átomos de carbono adyacentes juntos pueden formar un anillo no aromático de 5 o 6 miembros con el grupo Ar, estando en sí mismo sustituido con uno o más grupos  $R^4$ ; y  
 cada  $R^1$  es un grupo hidrocarbilo  $C_1-C_{20}$ .

25 Los complejos son simétricos o asimétricos, preferentemente asimétricos. Esto significa que los dos ligandos indenilo que forman el metaloceno son diferentes, es decir, cada ligando indenilo porta un conjunto de sustituyentes que bien son químicamente diferentes, o bien están ubicados en posiciones diferentes con respecto al otro ligando de indenilo. De manera más precisa, son metalocenos bisindenilo quirales, racémicos con puente. Aunque estos  
 30 complejos pueden estar en su configuración syn de forma ideal, están en su configuración anti. A efectos de la presente invención, racémico-anti significa que los dos ligandos indenilo están orientados en direcciones opuestas con respecto al plano de ciclopentadienilo-metal-ciclopentadienilo, mientras que racémico-syn significa que los dos ligandos indenilo están orientados en la misma dirección con respecto al plano de ciclopentadienilo-metal-ciclopentadienilo, como se muestra en la Figura siguiente.

35



Racémico Anti



Racémico Syn

Se pretende que la Fórmula (III) abarque configuraciones tanto syn como anti, preferentemente anti. Se requiere además en los compuestos de fórmula (III), que el grupo  $R^{5'}$  no sea hidrógeno cuando en la posición-5 del otro ligando porta un hidrógeno.

5

De hecho, los metalocenos de la invención idealmente son simétricos  $C_1$  pero mantienen la simetría pseudo  $C_2$  ya que mantienen simetría  $C_2$  en estrecha proximidad del centro metálico, aunque no en la periferia del ligando. Como se puede apreciar, el uso de dos ligandos indenilo diferentes como se describe en la presente invención permite un variación estructural mucho más fina, además de un ajuste más preciso del rendimiento del catalizador, en comparación con los catalizadores con simetría  $C_2$  típica. Por naturaleza de su química, se forman pares enantioméricos tanto anti como syn durante la síntesis de los complejos. Sin embargo, mediante el uso de los ligandos de la presente invención, la separación de los isómeros anti preferidos con respecto a los isómeros syn es directa.

10

15

Es preferible si los metalocenos se emplean como isómero racémico anti. Idealmente, por tanto, al menos un 95 % en moles, tal como al menos un 98 % en moles, especialmente al menos un 99 % en moles del metaloceno está en forma isomérica racémica anti.

20 En los catalizadores de la invención: M es preferentemente Zr.

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

25

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

30

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

35

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

40

Los grupos  $R^2$  y  $R^{2'}$  pueden estar interrumpidos por uno o más heteroátomos, tal como 1 o 2 heteroátomos, por ejemplo, un heteroátomo, seleccionado entre los grupos 14 a 16 de la tabla periódica. Preferentemente, dicho heteroátomo es O, N o S, especialmente O. Más preferentemente, no obstante, los grupos  $R^2$  y  $R^{2'}$  están libres de heteroátomos. Lo más especialmente  $R^2$  y  $R^{2'}$  metilo, especialmente ambos son metilo.

45

Los dos grupos Ar y Ar' pueden ser iguales o diferentes. Es preferible, no obstante, que los grupos Ar sean diferentes. El grupo Ar' puede estar no sustituido. Preferentemente, el grupo Ar' es un grupo basado en fenilo opcionalmente sustituido por grupos  $R^1$ , especialmente un grupo fenilo no sustituido.

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

En una realización, tanto Ar como Ar' no están sustituidos. En otra realización, Ar' no está sustituido y Ar está sustituido por uno o dos grupos  $R^1$ .

10  $R^1$  es preferentemente un grupo hidrocarbilo  $C_{1-20}$ , tal como un grupo alquilo  $C_{1-20}$ . Los grupos  $R^1$  pueden ser iguales o diferentes, preferentemente son iguales. Más preferentemente,  $R^1$  es un grupo alquilo  $C_{2-10}$  tal como un grupo alquilo  $C_{3-8}$ . Los grupos altamente preferidos son grupos isopropilo o terc-butilo. Es preferible que el grupo  $R^1$  sea voluminoso, es decir, esté ramificado. La ramificación podría ser alfa o beta con respecto al anillo. Los grupos alquilo  $C_{3-8}$  ramificados también están favorecidos.

15 En una realización adicional, dos grupos  $R^1$  sobre átomos de carbono adyacentes pueden constituir de manera conjunta un anillo no aromático de 5 o 6 miembros con el grupo Ar, estando dicho anillo por sí mismo sustituido con uno o más grupos  $R^4$ . Dicho anillo podría formar un grupo tetrahydroindenilo con el anillo Ar o un grupo tetrahidronaftilo.

20 Si está presente un grupo  $R^4$ , hay preferentemente únicamente 1 de dichos grupos. Preferentemente, es un grupo alquilo  $C_{1-10}$ .

25 Es preferible que haya uno o dos grupos  $R^1$  presentes en el grupo Ar. Cuando hay un grupo  $R^1$  presente, preferentemente el grupo está en posición para con respecto al anillo indenilo (posición-4). Cuando hay dos grupos  $R^1$  presentes se encuentran preferentemente en las posiciones 3 y 5.

$R^5$  es preferentemente H.

30  $R^{5'}$  es preferentemente un grupo hidrocarbilo  $C_{1-20}$  que opcionalmente contiene uno o más heteroátomos entre los grupos 14-16 y opcionalmente sustituido por uno o más átomos de halógeno o  $R^{5'}$  es un grupo alquilo  $C_{1-10}$ , tal como metilo pero lo más preferentemente es un grupo  $ZR^{3'}$ .

35  $R^6$  y  $R^{6'}$  pueden ser iguales o diferentes. En una realización preferida uno de  $R^6$  y  $R^{6'}$  es hidrógeno, especialmente  $R^6$ . Es preferible que  $R^6$  y  $R^{6'}$  no sean ambos hidrógeno. Si no son hidrógeno, es preferible que cada uno de  $R^6$  y  $R^{6'}$  sea preferentemente un grupo hidrocarbilo  $C_{1-20}$ , tal como un grupo alquilo  $C_{1-20}$  o un grupo arilo  $C_{6-10}$ . Más preferentemente,  $R^6$  y  $R^{6'}$  son un grupo alquilo  $C_{2-10}$  tal como un grupo alquilo  $C_{3-8}$ . Los grupos altamente preferidos son grupos terc-butilo. Es preferible que  $R^6$  y  $R^{6'}$  sean voluminosos, es decir estén ramificados. La ramificación podría ser alfa o beta con respecto al anillo. Los grupos alquilo  $C_{3-8}$  ramificados también están favorecidos.

40 En una realización adicional,  $R^5$  y  $R^6$  de manera conjunta forman un anillo de carbono de 5 miembros con los átomos a los cuales están unidos.

45 En una realización adicional,  $R^{5'}$  y  $R^{6'}$  de manera conjunta forman un anillo de 5 miembros con los átomos a los cuales están unidos.

50 Los grupos  $R^7$  y  $R^{7'}$  pueden ser iguales o diferentes. Cada uno de  $R^7$  y  $R^{7'}$  es preferentemente hidrógeno, un grupo alquilo  $C_{1-6}$  o un grupo  $ZR^3$ . Es preferible que  $R^{7'}$  sea hidrógeno. Es preferible que  $R^7$  sea hidrógeno, alquilo  $C_{1-6}$  o  $ZR^3$ . La combinación en la que tanto  $R^7$  como  $R^{7'}$  son hidrógeno es la más preferida. También resulta preferido que  $ZR^3$  represente alquilo  $OC_{1-6}$ , tal como metoxi. También resulta preferido que  $R^7$  represente alquilo  $C_{1-6}$  tal como metilo.

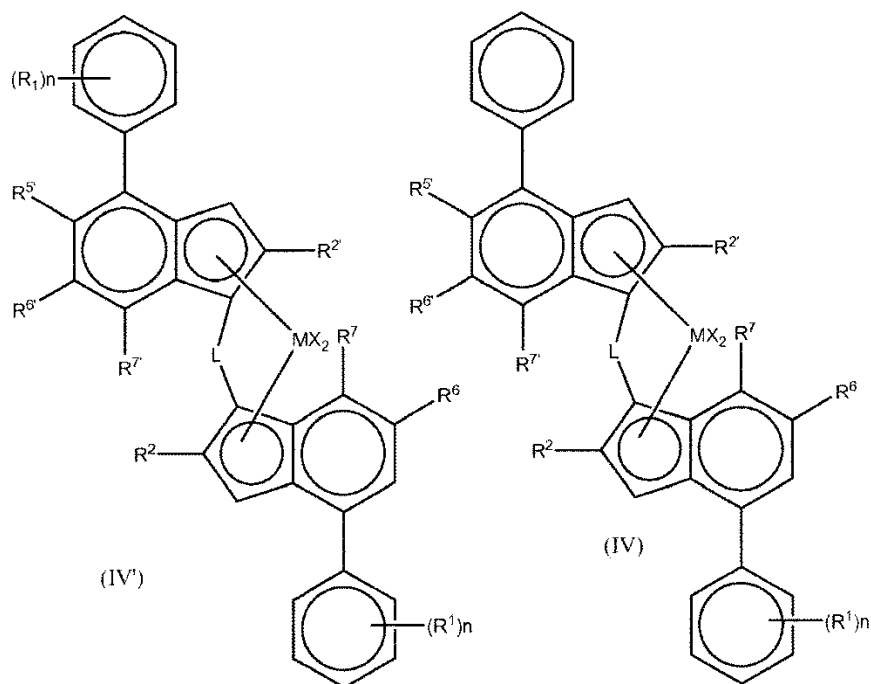
Z y Z' son O S, preferentemente O.

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

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

Por consiguiente, los complejos preferidos de la invención son de fórmula (IV') o (IV)

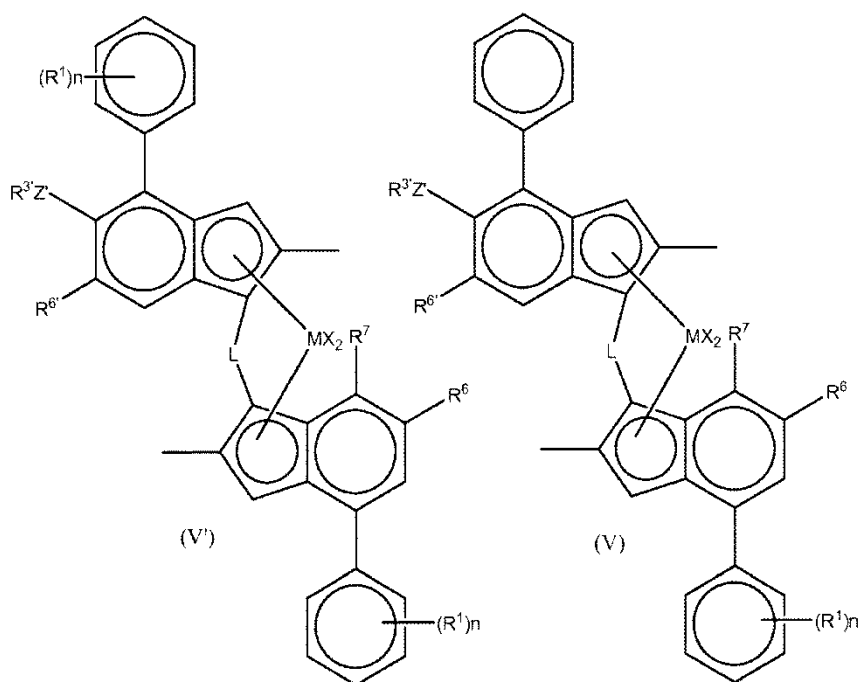
65



en la que

- 5 M es circonio o hafnio;  
 cada X es un ligando sigma, preferentemente cada X es independientemente un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, grupo alcoxi C<sub>1-6</sub>, alquilo C<sub>1-6</sub>, grupo fenilo o bencilo;  
 L es un puente divalente seleccionado entre -R'<sub>2</sub>-C-, -R'<sub>2</sub>C-CR'<sub>2</sub>-, -R'<sub>2</sub>Si-, -R'<sub>2</sub>Si-SiR'<sub>2</sub>-, -R'<sub>2</sub>Ge-, en la que cada R' es independientemente un átomo de hidrógeno, alquilo C<sub>1-20</sub>, cicloalquilo C<sub>3-10</sub>, tri alquil C<sub>1-20</sub> sililo, arilo C<sub>6-20</sub>, arilalquilo C<sub>7-20</sub> o alquil C<sub>7-20</sub> arilo; cada R<sup>2</sup> o R<sup>2'</sup> es un grupo alquilo C<sub>1-10</sub>;
- 10 R<sup>5'</sup> es un grupo alquilo C<sub>1-10</sub> o un grupo Z'R<sup>3</sup>;  
 R<sup>6</sup> es hidrógeno o un grupo alquilo C<sub>1-10</sub>;  
 R<sup>6'</sup> es un grupo alquilo C<sub>1-10</sub> o un grupo arilo C<sub>6-10</sub>;  
 R<sup>7</sup> es hidrógeno, un grupo alquilo C<sub>1-6</sub> o un grupo ZR<sup>3</sup>;
- 15 R<sup>7'</sup> es hidrógeno o un grupo alquilo C<sub>1-10</sub>;  
 Z y Z' son independientemente O o S;  
 R<sup>3'</sup> es un grupo alquilo C<sub>1-10</sub> o un grupo arilo C<sub>6-10</sub> opcionalmente sustituido por uno o más grupo halo;  
 R<sup>3</sup> es un grupo alquilo C<sub>1-10</sub>;
- 20 cada n es independientemente de 0 a 4, por ejemplo, 0, 1 o 2;  
 y cada R<sup>1</sup> es independientemente un grupo hidrocarbilo C<sub>1-20</sub>, por ejemplo un grupo alquilo C<sub>1-10</sub>.

En una realización, el metalloceno es un complejo de fórmula (V') o (V):



en donde M es circonio o hafnio;

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

L es un puente divalente seleccionado entre -R'<sub>2</sub>C- o -R'<sub>2</sub>Si- donde cada R' es independientemente un átomo de hidrógeno, alquilo C<sub>1-20</sub> o cicloalquilo C<sub>3-10</sub>;

R<sup>6</sup> es hidrógeno o un grupo alquilo C<sub>1-10</sub>;

10 R<sup>6'</sup> es un grupo alquilo C<sub>1-10</sub> o un grupo arilo C<sub>6-10</sub>;

R<sup>7</sup> es hidrógeno, alquilo C<sub>1-6</sub> o alquilo OC<sub>1-6</sub>;

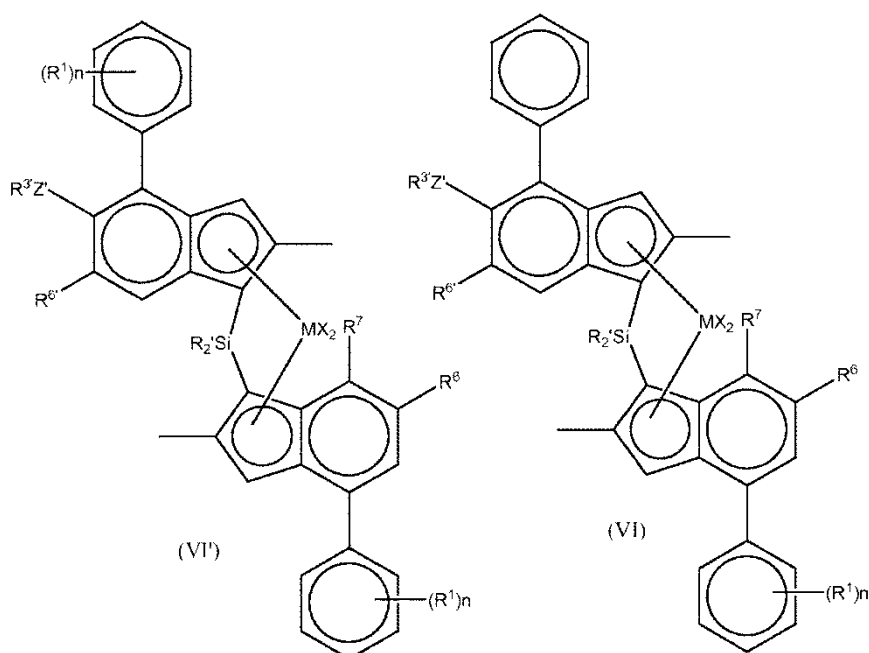
Z' es O o S;

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

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

15 cada R<sup>1</sup> es independientemente alquilo C<sub>1-10</sub>.

En una realización, el metaloceno es un complejo de fórmula (VI') o (VI):



20 M es circonio o hafnio;

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

cada R' es independientemente un hidrógeno, alquilo C<sub>1-20</sub> o cicloalquilo C<sub>3-7</sub>;

R<sup>6</sup> es hidrógeno o un grupo alquilo C<sub>1-10</sub>;

5 R<sup>6'</sup> es un grupo alquilo C<sub>1-10</sub> o un grupo arilo C<sub>6-10</sub>;

R<sup>7</sup> es hidrógeno, alquilo C<sub>1-6</sub> o alquilo OC<sub>1-6</sub>;

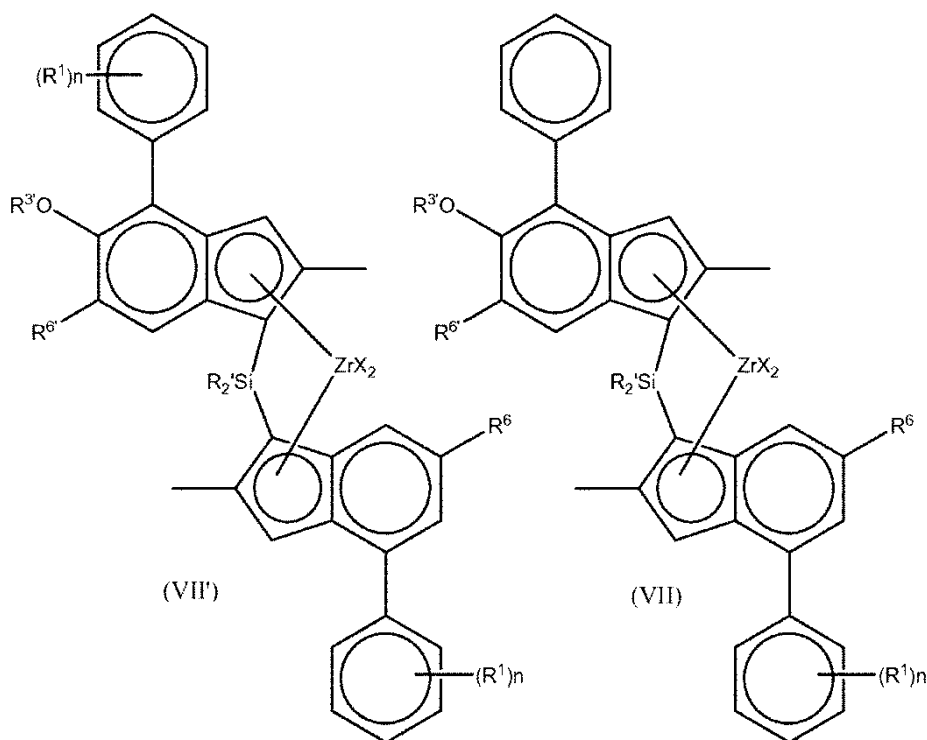
Z' es O o S;

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

n es independientemente 0, 1 a 2; y

10 cada R<sup>1</sup> es independientemente alquilo C<sub>3-8</sub>.

Lo más especialmente, el metalloceno es de fórmula (VII') o (VII):



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

R' es independientemente un alquilo C<sub>1-6</sub> o cicloalquilo C<sub>3-10</sub>;

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

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

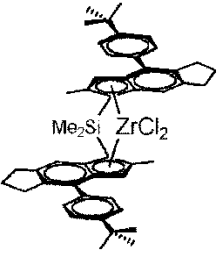
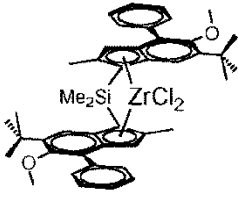
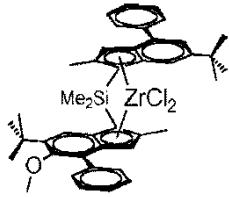
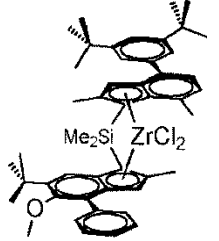
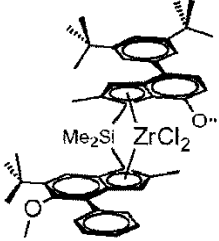
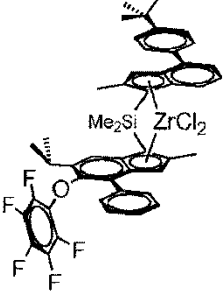
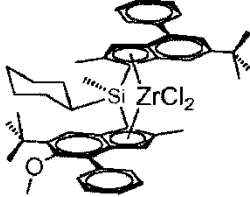
R<sup>6'</sup> es un grupo alquilo C<sub>3-8</sub> o un grupo arilo C<sub>6-10</sub>;

R<sup>3'</sup> es un grupo alquilo C<sub>1-6</sub> o un grupo arilo C<sub>6-10</sub> opcionalmente sustituido por uno o más grupos halo; y n es independientemente 0, 1 o 2.

25 Los compuestos particulares de la invención incluyen:

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



		
<p>dicloruro de <i>rac</i>-dimetilsilanodiilbis [2-metil-4-(4-<i>terc</i>-butilfenil)-1,5,6,7-tetrahidro-s-indacen-1-il] circonio</p>	<p>dicloruro de <i>rac</i>-dimetilsilanodiilbis (2-metil-4-fenil-5-metoxi-6-<i>terc</i>-butilinden-1-il) circonio</p>	<p><i>rac</i>-anti-Me<sub>2</sub>Si(2-Me-4-Ph-6-tBu-Ind)(2-Me-4-Ph-5-OMe-6-tBu-Ind)ZrCl<sub>2</sub></p>
		
<p><i>rac</i>-anti-Me<sub>2</sub>Si(2-Me-4-(3,5-di-tBuPh)-7-Me-Ind)(2-Me-4-Ph-5-OMe-6-tBu-Ind)ZrCl<sub>2</sub></p>	<p><i>rac</i>-anti-Me<sub>2</sub>Si(2-Me-4-(3,5-di-tBuPh)-7-OMe-Ind)(2-Me-4-Ph-5-OMe-6-tBu-Ind)ZrCl<sub>2</sub></p>	
		
<p><i>rac</i>-anti-Me<sub>2</sub>Si(2-Me-4-(p-tBuPh)-Ind)(2-Me-4-Ph-5-OC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>-6-<i>i</i>Pr-Ind)ZrCl<sub>2</sub></p>	<p><i>rac</i>-anti-Me(CyHex)Si(2-Me-4-Ph-6-tBu-Ind)(2-Me-4-Ph-5-OMe-6-tBu-Ind)ZrCl<sub>2</sub></p>	

5 Para disipar cualquier duda, cualquier definición más estrecha de un sustituyente ofrecido anteriormente se puede combinar con cualquier otra definición menos estrecha o más ancha de cualquier otro sustituyente.

Durante toda la divulgación anterior, cuando se presenta una definición estrecha de un sustituyente, esa definición estrecha se considera divulgada junto con todas las definiciones más anchas y más estrechas de otros sustituyentes en la solicitud.

10

Estos catalizadores se pueden preparar siguiendo los principios del documento WO 2013/007650.

#### Cocatalizador

15

Para formar especies catalíticas activas, normalmente es necesario emplear un cocatalizador tal y como se conoce bien en la técnica. Los cocatalizadores que comprenden uno o más compuestos de metales del Grupo 13, tales como compuestos de organoaluminio o boratos usados para activar los catalizadores de metaloceno resultan apropiados para su uso en la invención. De este modo, el cocatalizador preferentemente es un alumoxano, como MAO. También se conocen cocatalizadores de borato tales como B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>H:B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>C:B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub> o Ni(CN)<sub>4</sub>[B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Los cocatalizadores apropiados se describen en el documento WO 2013/007650 que se incorpora por referencia en la presente memoria.

20

Las cantidades apropiadas de cocatalizador se conocen bien por parte de la persona experta en la técnica.

### **Fabricación del catalizador**

5 El catalizador de la invención se puede usar en con o sin soporte. El material de soporte en forma de partículas usado es preferentemente un material orgánico o inorgánico, tales como sílice, alúmina o circonia o un óxido mixto tal como sílice-alúmina, en particular sílice, alúmina o sílice-alúmina. Se prefiere el uso de un soporte de sílice. La persona experta es consciente de los procedimientos necesarios para colocar sobre un soporte el catalizador de metaloceno.

10 De forma especialmente preferida el soporte es un material poroso de manera que el complejo se pueda introducir en los poros del soporte, por ejemplo, mediante el uso de un proceso análogo a los descritos en el documento WO 94/14856 (Mobil), WO 95/12622 (Borealis) y WO 2006/097497. El tamaño de partícula no es crítico pero está aproximadamente dentro del intervalo de 5 a 200  $\mu\text{m}$ , más preferentemente de 20 a 80  $\mu\text{m}$ . El uso de estos soportes resulta rutinario en la técnica.

15 En una realización alternativa, no se usa portador externo sino que el catalizador se presenta en forma de partículas sólidas. De este modo, no se emplea material de soporte externo tal como un portador inerte orgánico o inorgánico, tal como por ejemplo sílice, como se ha descrito con anterioridad.

20 Con el fin de proporcionar el catalizador de la invención en forma sólida pero sin usar un portador externo, es preferible usar un sistema de emulsión líquido/líquido. El proceso implica la formación de componentes de catalizador de dispersión (i) y (ii) en un disolvente, y solidificar dichas gotas dispersadas para formar partículas sólidas.

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

30 El presente proceso permite la fabricación de partículas de catalizador activo con morfología mejorada, por ejemplo, con una forma esférica predeterminada, propiedades superficiales y tamaño de partícula y sin el uso de ningún material de soporte poroso externo añadido, tal como un óxido inorgánico, por ejemplo, sílice. Por la expresión "preparar una solución de uno o más componentes de catalizador" se entiende que los compuestos formadores de catalizador se pueden combinar en una solución que se dispersa con el disolvente inmiscible, o, como alternativa, al menos se pueden preparar dos soluciones de catalizador por separado para cada parte de los compuestos formadores de catalizador, que posteriormente se dispersan sucesivamente en el disolvente.

35 En un método preferido para la formación del catalizador, se pueden preparar al menos dos soluciones por separado para cada parte de dicho catalizador, que posteriormente se dispersan sucesivamente en el disolvente inmiscible.

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

45 La expresión "inmiscible con la solución de catalizador" significa que el disolvente (fase continua) es completamente inmiscible o parcialmente inmiscible, es decir, no completamente miscible, con la solución de fase dispersada.

50 Preferentemente, dicho disolvente es inerte con relación a los compuestos del sistema de catalizador que se pretende producir. La descripción completa del proceso necesario se puede encontrar en el documento WO 03/051934, que se incorpora por referencia en la presente memoria.

55 Parte o la totalidad de las etapas de preparación se pueden llevar a cabo de forma continua. Se hace referencia al documento WO 2006/069733 que describe principios de dichos métodos de preparación continuos o semicontinuos de dichos tipos de catalizador, preparados por medio del método de emulsión/solidificación.

### **Prepolimerización del catalizador**

60 El uso de catalizadores heterogéneos, sin soporte, (es decir, catalizadores "auto-soportados") podría tener, como inconveniente, la tendencia a la disolución en cierto modo en el medio de polimerización, es decir, algunos de los componentes activos del catalizador podrían lixiviar fuera de las partículas de catalizador durante la polimerización

en suspensión, de modo que se podría perder la morfología original buena del catalizador. Estos componentes de catalizador lixiviados con muy activos, lo que posiblemente provoque problemas durante la polimerización. Por tanto, se debería minimizar la cantidad de componentes lixiviados, es decir, todos los componentes del catalizador se deberían mantener en forma homogénea.

5 Asimismo, los catalizadores auto-soportados generan, debido a la elevada cantidad de especies catalíticamente activas en el sistema de catalizador, elevadas temperaturas al comienzo de la polimerización, lo que puede provocar la fusión del material de producto. Ambos efectos, es decir, la disolución parcial del sistema de catalizador y la generación de calor, podrían provocar la obstrucción, laminado y deterioro de la morfología del material polimérico.

10 Con el fin de minimizar los posibles problemas asociados a la elevada actividad o lixiviado, es preferible "prepolimerizar" el catalizador antes de usarlo en el proceso de polimerización. Debería apreciarse que la prepolimerización en este sentido es parte del proceso de preparación del catalizador, siendo una etapa que se lleva a cabo tras la formación de un catalizador sólido. Esta etapa de prepolimerización de catalizador no es parte de la configuración real de polimerización, que podría comprender también una etapa de prepolimerización de proceso convencional. Tras la etapa de prepolimerización del catalizador, se obtiene un catalizador sólido y se usa en la polimerización. Dicha etapa de prepolimerización de catalizador también se denomina "etapa de prepolimerización fuera de línea" o "prepolimerización fuera de línea".

20 La "prepolimerización" del catalizador tiene lugar tras la etapa de solidificación del proceso de emulsión líquido-líquido descrito con anterioridad en la presente memoria. La prepolimerización puede tener lugar por medio de métodos conocidos descritos en la técnica, tal como se describe en los documentos WO 2010/052263, WO 2010/052260 o WO 2010/052264 incorporados todos en su totalidad por referencia en la presente memoria. Las realizaciones preferidas de este aspecto de la invención se describen en la presente memoria.

25 Como monómeros en la etapa de prepolimerización, preferentemente, se usan alfa-olefinas. Se usan alfa olefinas C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub> preferidas, tal como etileno, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno 1-deceno, estireno y vinilciclohexeno. Las alfa-olefinas más preferidas son etileno y propileno. La polimerización de catalizador se puede llevar a cabo en fase gas o en un diluyente inerte, normalmente aceite o un hidrocarburo fluorado, preferentemente en hidrocarburos fluorados o mezclas de hidrocarburos fluorados. Preferentemente, se usan hidrocarburos fluorados. El punto de fusión de dicho(s) hidrocarburo(s) per(fluorado)(s) está normalmente dentro del intervalo de 0 a 140 °C, preferentemente de 30 a 120 °C, tal como de 50 a 110 °C.

35 Cuando se lleva a cabo la prepolimerización de catalizador en hidrocarburos fluorados, la temperatura para la etapa de prepolimerización está por debajo de 70 °C, por ejemplo, dentro del intervalo de -30 a 70 °C, preferentemente de 0-65 °C y más preferentemente dentro del intervalo de 20 a 55 °C.

40 Preferentemente, la presión dentro del recipiente de prepolimerización es mayor que la presión atmosférica para minimizar el lixiviado con el tiempo de aire y/o humedad al interior del recipiente de catalizador. Preferentemente, la presión está dentro del intervalo de al menos 1 a 15 bares, preferentemente de 2 a 10 bares. Preferentemente, el recipiente de prepolimerización se mantiene en una atmósfera inerte, tal como bajo atmósfera de nitrógeno o argón o similar.

45 La prepolimerización se continúa hasta alcanzar el grado de prepolimerización definido como peso de la matriz polimérica/peso de catalizador sólido antes de la etapa de prepolimerización. El grado está por debajo de 25, preferentemente de 0,5 a 10,0, más preferentemente de 1,0 a 8,0, lo más preferentemente de 2,0 a 6,0.

El uso de la etapa de prepolimerización de catalizador ofrece la ventaja de minimizar el lixiviado de los componentes de catalizador y, de este modo, el sobrecalentamiento local.

50 Tras la prepolimerización, el catalizador se puede aislar y almacenar.

### **Polimerización**

55 La presente invención se refiere además a un proceso para la preparación de la composición de polipropileno de acuerdo con la presente invención.

60 Los polímeros de la invención se pueden preparar por medio de mezcla de los componentes necesarios que se han formado por separado. Sin embargo, los polímeros se preparan, de forma típica y preferida, en un proceso de multietapa bien conocido en la técnica. Un proceso de multietapa preferido es un proceso de "bucle-fas-gas", tal como el desarrollado por Borealis A/S, Dinamarca (conocido como tecnología BORSTAR(R)) descrito por ejemplo, en la bibliografía de patente, tal como en los documentos EP-A-0887379 o WO 92/12182.

65 Preferentemente, al invención se refiere a la copolimerización de propileno y etileno como se ha definido anteriormente y a continuación, en al menos un proceso de dos etapas para formar la composición de polipropileno. Preferentemente, se usa únicamente propileno y etileno como monómeros.

La polimerización en el proceso de la invención se puede llevar a cabo en dos o más, por ejemplo, 2 o 3, reactores de polimerización. El proceso también puede implicar una reacción de prepolimerización. Esta etapa de prepolimerización es una etapa convencional usada rutinariamente en síntesis polimérica y se debe distinguir de la etapa de prepolimerización de catalizador comentada con anterioridad.

Idealmente, el proceso de la invención emplea tres reactores principales, un primer reactor que opera en masa, un primer reactor de fase gas y un segundo reactor de fase gas. Como se ha comentado anteriormente, el proceso también utilizar una etapa de prepolimerización. Esta etapa de prepolimerización se puede llevar a cabo en el primer reactor o se puede llevar a cabo en un reactor de prepolimerización que no sea uno de los reactores principales anteriormente mencionados. En caso de polimerización a escala de laboratorio, la prepolimerización se lleva a cabo frecuentemente en el primer reactor (en masa), mientras que en la producción a escala mayor la prepolimerización normalmente se lleva a cabo en un reactor de prepolimerización que no es uno de los reactores anteriormente mencionados.

El proceso de la invención forma la composición de polipropileno. En ese polímero, es preferible que el primer componente, el componente de matriz (M) sea un homopolímero de propileno o un copolímero aleatorio, preferentemente un homopolímero de propileno, y posteriormente se combina con un copolímero de etileno-propileno (EPC) para formar la composición de polipropileno de la invención. Preferentemente, la fracción de EPC se forma tras la formación del componente de matriz y preferentemente se genera en fase gas.

Por consiguiente, se aprecia que el homopolímero de propileno o copolímero aleatorio, preferentemente el homopolímero de propileno, como componente de matriz (M), se prepara en una primera etapa y el copolímero de etileno-propileno (EPC) se prepara en una segunda etapa en presencia del componente de matriz (M).

Idealmente, por tanto, se forma un homopolímero de propileno o copolímero aleatorio, preferentemente el homopolímero de propileno, como componente de matriz (M) en una etapa en masa y una primera etapa en fase gas, y se forma el copolímero de etileno-propileno (EPC) en la segunda etapa en fase gas.

De este modo, se aprecia que la composición de polipropileno se produce preferentemente en un proceso de multietapa.

Para reacciones de copolimerización en masa y en fase gas, generalmente la temperatura de reacción usada está dentro del intervalo de 60 a 115 °C (por ejemplo, de 70 a 110 °C), generalmente la presión del reactor está dentro del intervalo de 10 a 40 bares para reacciones en fase gas con polimerización en masa que operan a presiones ligeramente más elevadas. Generalmente, el tiempo de residencia es de 0,25 a 8 horas (por ejemplo, de 0,3 a 3 horas). El gas usado es el monómero opcionalmente como mezcla con un gas no reactor tal como nitrógeno o propano. Es una característica particular de la invención que la polimerización tenga lugar a temperaturas de al menos 60 °C.

Generalmente, la cantidad de catalizador usado depende de la naturaleza del catalizador, los tipos de reactor y las condiciones y propiedades deseadas para el producto polimérico. Como es bien sabido en la técnica, se puede usar hidrógeno para controlar el peso molecular de la composición de polipropileno.

## **Composición**

La presente invención se refiere además a una composición que comprende la composición de polipropileno, como se define en la presente memoria, y uno o más aditivo(s) en una cantidad de hasta un 4 % en peso, basado en el peso total de la composición.

En una realización, la composición comprende un agente de nucleación (NA). Además, o como alternativa, la composición puede comprender además una carga inorgánica, que, sin embargo, no resulta preferida.

Normalmente, la composición de polipropileno constituye al menos un 96,0 % en peso de la composición, preferentemente al menos un 97,0 % en peso de la composición y lo más preferentemente al menos un 97,5 % en peso de la composición.

Generalmente, los agentes de nucleación favorecen la formación de núcleos de cristalización cuando la masa fundida de polipropileno se solidifica y, de este modo, aumenta la velocidad de cristalización y la temperatura de polipropileno en comparación con el polipropileno no nucleado.

Preferentemente, el agente de nucleación es un agente de nucleación alfa.

Normalmente, la composición contiene hasta un 2 % en peso de al menos un agente de nucleación alfa. Se prefiere un límite inferior de un 0,001 % en peso de agente de nucleación alfa. Preferentemente, la composición de poliolefina comprende de un 0,005 a un 0,5 % en peso, más preferentemente de un 0,01 a un 0,3 % en peso, lo más

preferentemente de un 0,04 a un 0,25 % en peso de al menos un agente de nucleación alfa. El porcentaje en peso el párrafo anterior hace referencia a la cantidad total de agentes de nucleación alfa presentes.

5 Los ejemplos preferidos de agentes nucleación alfa incluyen sodio-2,2'-metilen-bis(4,6-dit-butil-fenil)fosfato, sodio-2,2'-etiliden-bis(4,6-di-t-butilfenil)-fosfato, litio-2,2'-metilen-bis(4,6-di-t-butilfenil)fosfato, litio-2,2' -etiliden-bis(4,6-di-t-butilfenil)fosfato, sodio-2,2'-etiliden-bis(4-i-propil-6-t-butifenil)fosfato, litio-2,2'-metilen-bis(4-metil-6-t-butilfenil)fosfato, litio-2,2'-metilen-bis(4-etil-6-t-butilfenil)fosfato, calcio-bis[2,2'-tiobis(4-metil-6-t-butil-fenil)-fosfato], calcio-bis[2,2'-tio-bis(4-etil-6-t-butilfenil)-fosfato], calcio-bis[2,2'-tiobis(4,6-di-t-butilfenil)fosfato], magnesio-bis[2,2'-tiobis(4,6-di-t-butilfenil)fosfato], magnesio-bis[2,2'-tiobis(4-t-octilfenil)fosfato], sodio-2,2' -butiliden-bis(4,6-dimetilfenil)fosfato, sodio-2,2' -butiliden-bis(4,6-di-t-butil-fenil)-fosfato, sodio-2,2' -t-octilmetilen-bis(4,6-dimetil-fenil)-fosfato, sodio-2,2'-t-octilmetilen-bis(4,6-di-t-butilfenil)-fosfato, calcio-bis[2,2'-metilen-bis(4,6-di-t-butilfenil)-fosfato], magnesio-bis[2,2'-metilen-bis(4,6-di-t-butilfenil)-fosfato], bario-bis[2,2'-metilen-bis(4,6-di-t-butilfenil)-fosfato], sodio-2,2' -metilen-bis(4-metil-6-t-butilfenil)-fosfato, sodio-2,2' -metilen-bis(4-etil-6-t-butilfenil)fosfato, sodio(4,4'-dimetil-5,6'-di-t-butil-2,2'-bifenil)fosfato, calcio-bis-[(4,4'-dimetil-6,6'-di-t-butil-2,2' -bifenil)fosfato], sodio-2,2'-etiliden-bis(4-m-butil-6-t-butilfenil)fosfato, sodio-2,2' -metilen-bis-(4,6-di-metilfenil)-fosfato, sodio-2,2' -metilen-bis(4,6-di-t-etil-fenil)fosfato, potasio-2,2' -etiliden-bis(4,6-di-t-butilfenil)-fosfato, calcio-bis[2,2'-etiliden-bis(4,6-di-t-butilfenil)-fosfato], magnesio-bis[2,2'-etiliden-bis(4,6-di-t-butilfenil)-fosfato], bario-bis[2,2'-etiliden-bis-(4,6-di-t-butilfenil)-fosfato], aluminio-hidroxi-bis[2,2'-metilen-bis(4,6-di-t-butil-fenil)fosfato], aluminio-tris[2,2'-etiliden-bis(4,6-di-t-butilfenil)-fosfato].

20 Un segundo grupo de agentes de nucleación basados en fósforo incluye por ejemplo aluminio-hidroxi-bis[2,4,8,10-tetraquis(1,1-dimetiletíl)-6-hidroxi-12H-dibenzo-[d,g]-dioxafoshocin-6-oxidato] y mezclas de los mismos con Li-miristato o Li-estearato.

25 De los agentes de nucleación basados en fósforo se prefieren especialmente sodio-2,2'-metilen-bis(4,6-di-t-butilfenil)fosfato o aluminio-hidroxi-bis[2,2'-metilen-bis(4,6-di-t-butilfenil)-fosfato] o aluminio-hidroxi-bis-[2,4,8,10-tetraquis(1,1-dimetiletíl)-6-hidroxi-12H-dibenzo-[d,g]-dioxafoshocin-6-oxidato] o mezclas de los mismos con Li-miristato o Li-estearato.

30 También se pueden usar agentes de nucleación basados en sorbitol, es decir, di(alquilbenciliden)sorbitoles como 1,3:2,4-25 dibenciliden sorbitol, 1,3:2,4-di(4-metilbenciliden) sorbitol, 1,3:2,4-di(4-etilbenciliden) sorbitol y 1,3:2,4-Bis(3,4-dimetilbenciliden) sorbitol o colofonia de pino, como agentes de nucleación, así como también derivados de nonitol, como 1,2,3-tridesoxi-4,6;5,7-bis-O-[(4-propilfenil)metilén] nonitol, y benceno-trisamidas como 1,3,5-bencenotrisamides sustituidas como N,N',N"-tris-*terc*-butil-1,3,5-bencenotricarboxamida, N,N',N"-tris-ciclohexil-1,3,5-benceno-tricarboxamida y N-[3,5-bis-(2,2-dimetil-propionilamino)-fenil]-2,2-dimetil-propionamida, en la que 1,3:2,4-di(4-metilbenciliden) sorbitol y N-[3,5-bis-(2,2-dimetil-propionilamino)-fenil]-2,2-dimetil-propionamida.

40 Los agentes de nucleación alfa apropiados adicionales son agentes de nucleación poliméricos seleccionados entre el grupo de polímeros de vinilcicloalcano y polímeros de vinilalcano. La nucleación con estos agentes de nucleación poliméricos se logra por medio de una técnica especial de reactor, donde el catalizador bien se pre-polimeriza con monómeros tales como por ejemplo vinilciclohexano (VCH), o bien se mezcla el polímero de propileno con el polímero de vinil(ciclo)alcano. Estos métodos se describen con más detalle, por ejemplo, en los documentos EP 0 316 187 A2 y WO 99/24479, cuya divulgación se incorpora en el presente documento por referencia.

45 Los agentes de nucleación alfa apropiados para la composición de polipropileno de la invención son además agentes de nucleación, como se describe por ejemplo en Macromolecules 2005, 38, 3688-3695, cuya divulgación se incorpora en el presente documento por referencia.

50 Los agentes de nucleación tales como ADK NA-11 (sal de sodio de metilen-bis(4,6-di-t-butilfenil)fosfato) y ADK NA-21 (que comprende hidroxi-bis[2,4,8,10-tetraquis(1,1-dimetiletíl)-6-hidroxi-12H-dibenzo-[d,g]-dioxafoshocin-6-oxidato] de aluminio) están comercialmente disponibles en Asahi Denka Kokai y están entre los que se añaden preferentemente a la composición de poliolefina de la invención. Millad 3988 1,3 : 2,4 bis(3,4-dimetilbenciliden) sorbitol, Millad 3905 y Millad 3940 disponibles en Milliken & Company son otros ejemplos de agentes de nucleación que se pueden utilizar en la invención.

55 Agentes de nucleación alfa adicionales disponibles comercialmente, que se pueden usar para la composición de la invención son, por ejemplo, Irgaclear XT 386 (N-[3,5-bis-(2,2-dimetil-propionilamino)-fenil]-2,2-dimetilpropionamida) de Ciba Speciality Chemicals, Hyperform HPN-68L e Hyperform HPN-20E de Milliken & Company.

60 Entre los agentes de nucleación alfa anteriormente mencionados, se prefieren particularmente agentes de nucleación basados en hidroxi-bis[2,4,8,10-tetraquis(1,1-dimetiletíl)-6-hidroxi-12H-dibenzo-[d,g]-dioxafoshocin-6-oxidato] de aluminio como ADK NA-21, NA-21 E, NA-21 F, etc., sodio-2,2'-metilen-bis(4,6-di-t-butilfenil)fosfato (ADK NA-11), aluminio-hidroxi-bis[2,2'-metilen-bis(4,6-di-t-butil-fenil)-fosfato], agentes de nucleación basados en sorbitol, es decir, di(alquilbenciliden)sorbitoles como 1,3:2,4-25 dibenciliden sorbitol, 1,3:2,4-di(4-metilbenciliden) sorbitol, 1,3:2,4-di(4-etilbenciliden) sorbitol y 1,3:2,4-Bis(3,4-dimetilbenciliden) sorbitol, así como también derivados de nonitol, como 1,2,3-tridesoxi-4,6;5,7-bis-O-[(4-propilfenil)metilén] nonitol, y benceno-trisamidas como 1,3,5-bencenotrisamides sustituidas como N,N',N"-tris-*terc*-butil-1,3,5-bencenotricarboxamida, N,N',N"-tris-ciclohexil-1,3,5-

benceno-tricarboxamida y N-[3,5-bis-(2,2-dimetil-propionilamino)-fenil]-2,2-dimetil-propionamida, en los que 1,3:2,4-di(4-metilbencliden) sorbitol y N-[3,5-bis-(2,2-dimetil-propionilamino)-fenil]-2,2-dimetil-propionamida agentes de nucleación poliméricos seleccionados entre el grupo que consiste en polímeros de vinilciclohexano y polímeros de vinilalcano se prefieren de forma particular.

5 Se prefieren especialmente agentes de nucleación solubles como Millad 3988 (1,3:2,4-di(4-etilbencliden) sorbitol y 1,3:2,4-Bis(3,4-dimetilbencliden) sorbitol) y Millad NX8000 (1,2,3-tridesoxi-4,6;5,7-bis-O-[(4-propilfenil)metilen] nonitol).

10 Preferentemente, la composición tiene una temperatura de fusión  $T_m$  de 148 a 162 °C.

#### Artículo

15 La presente invención se refiere además a un artículo que comprende la composición de polipropileno como se define en la presente memoria o la composición que comprende la composición de polipropileno como se define en la presente memoria.

20 De acuerdo con una realización de la invención, la composición de polipropileno como se define en la presente memoria o la composición que comprende la composición de polipropileno como se define en la presente memoria se usan para la producción de películas, artículos sometidos a extrusión, moldeados por soplado o artículos moldeados por inyección, tales como bolsitas y bolsas, tuberías y empalmes, recipientes de envasado para el transporte así como también componentes para exterior e interior de vehículos, como salpicaderos, revestimientos para puertas, cuadros de mando, parachoques y embellecedores.

25 Preferentemente, el artículo producido por medio de cualquier proceso de conversión común apropiados para polímeros termoplásticos tale como moldeo por inyección, moldeo por soplado y extrusión, moldeo por soplado, estirado e inyección o extrusión de película colada.

30 De acuerdo con aspecto adicional, la presente invención se refiere al uso de la composición de polipropileno que se define en la presente memoria para disminuir la temperatura de transición frágil-a-dúctil, en la que la temperatura de transición frágil-a-dúctil procede de la resistencia a impactos instrumentada por Charpy a una velocidad de impacto de 1,5 m/s como función de la temperatura y representa la temperatura en el punto de inflexión de la curva obtenida. Es preferible que la temperatura de transición frágil-a-dúctil tal y como se mide por medio del ensayo de resistencia a impactos en probeta entallada de Charpy instrumentado de acuerdo con ISO 179 1eA esté dentro del intervalo de -  
35 10 a + 5 °C.

#### Breve descripción de las figuras

40 La Figura 1A se refiere a un diagrama esquemático del instrumento CRYSTEX QC,

la Figura 1B se refiere a la elución la muestra de composición de polipropileno y las fracciones cristalina y soluble obtenidas en la columna TREF (columna rellena de material inerte por ejemplo perlas de vidrio) (véase Del Hierro, P.; Ortín, A.; Monrabal, B.; 'Soluble Fraction Analysis in polypropylene, The Column Advanstar Publications, Febrero 2014. Páginas 18-23).

45 La Figura 2 muestra las temperaturas de transición frágil-a-dúctil (BDTT) del ejemplo de la invención IE así como también el ejemplo comparativo CE.

50 A continuación, la presente invención se describirá con más detalle mediante los siguientes ejemplos proporcionados.

#### Ejemplos

##### 1. Definiciones/métodos de medición

55 Las siguientes definiciones de términos y métodos de determinación se aplican a la descripción general anterior de la invención, así como a los siguientes ejemplos, a menos que se defina lo contrario. **Temperatura de fusión  $T_m$** , **Temperatura de cristalización  $T_c$** , se mide con un calorímetro de barrido diferencial Mettler TA820 (DSC) de acuerdo con ISO 11357-1 sobre muestras de 5-10 mg. Se obtuvieron curvas tanto de cristalización como de fusión  
60 durante un enfriamiento de 10 °C/min y exploraciones de calentamiento entre 30 °C y 225 °C. Se tomaron las temperaturas de fusión y cristalización como los picos de endotermas y exotermas.

También se midieron la entalpía de cristalización y fusión (**H<sub>m</sub>** y **H<sub>c</sub>**) por medio del método DSC de acuerdo con ISO 11357-1.

65 Se midió **MFR<sub>2</sub> (230 °C)** de acuerdo con ISO 1133 (230 °C, 2,16 kg de carga).

Se midió **MFR<sub>2</sub> (190 °C)** de acuerdo con ISO 1133 (190 °C, 2,16 kg de carga).

Se determinó la **temperatura de transición vítrea T<sub>g</sub>** por medio de análisis dinamomecánico de acuerdo con ISO 6721-7. Se realizaron las mediciones en modo de torsión en muestras moldeadas por compresión (40x10x1 mm<sup>3</sup>) entre -100 °C y +150 °C con una tasa de calentamiento de 2 °C/min y una frecuencia de 1 Hz.

Se determinó el **contenido de solubles en frío en xileno (XCS)** a 25 °C de acuerdo con ISO 16152; 1ª edición; 01/07/2005.

10 Se mide la **viscosidad intrínseca** de acuerdo con DIN ISO 1628/1, Octubre 1999 (en Decalina a 135 °C).

### Quantificación de la microestructura mediante espectroscopía de RMN

15 Se usó espectroscopía de resonancia magnética nuclear cuantitativa (RMN) para cuantificar la estereo-regularidad (tacticidad), regio-regularidad y contenido de comonomero de los polímeros. Se registraron espectros de RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} cuantitativa en el estado de solución usando un espectrómetro de RMN Bruker Advance III 400 que operaba a 400,15 y 100,62 MHz para <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C, respectivamente. Todos los espectros se registraron usando una sonda de cabecera ampliada de 10 mm optimizada con <sup>13</sup>C a 125 °C usando gas nitrógeno para todos los elementos neumáticos.

20 En cuanto a los homopolímeros de polipropileno, se disolvieron aproximadamente 200 mg del material en 1,2-tetracloroetano-*d*<sub>2</sub> (TCE-*d*<sub>2</sub>). Para garantizar una solución homogénea, después de la preparación de la muestra inicial en un bloque térmico, el tubo de RMN se calentó adicionalmente en un horno giratorio durante al menos 1 hora. Tras la inserción en el imán, el tubo se centrifugó a 10 Hz. Se escogió esta configuración principalmente por 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, A.L., Macromolecules 30 (1997) 6251). Se empleó la excitación de pulso único convencional que utiliza el sistema de desacoplamiento WALTZ 16 de dos niveles y NOE (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 (8k) transitorios por espectros.

35 Para los copolímeros de etileno-propileno se disolvieron aproximadamente 200 mg de material en 3 ml de 1,2-tetracloroetano-*d*<sub>2</sub> (TCE-*d*<sub>2</sub>) junto con cromo-(III)-acetilacetonato (Cr(acac)<sub>3</sub>) dando como resultado una solución de 65 mM de agente de relajación en disolvente (Singh, G., Kothari, A., Gupta, V., Polymer Testing 28 5 (2009), 475). Para garantizar una solución homogénea, después de la preparación de la muestra inicial en un bloque térmico, el tubo de RMN se calentó adicionalmente en un horno giratorio durante al menos 1 hora. Tras la inserción en el imán, el tubo se centrifugó a 10 Hz. Se escogió esta configuración principalmente por la alta resolución necesaria para la cuantificación precisa del contenido de etileno. Se empleó excitación por pulso único convencional sin NOE, usando un ángulo de punta optimizado, retardo de reciclaje de 1 s y 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 6144 (6k) transitorios por espectro.

45 Se procesaron los espectros de RMN cuantitativa de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}, se integraron y se determinaron las propiedades cuantitativas relevantes a partir de las integrales usando programas informáticos propios.

50 Para los copolímeros de etileno-propileno se referenciaron indirectamente todos los desplazamientos químicos con respecto al grupo metileno central del bloque de etileno (EEE) a 30.00 rpm usando el desplazamiento químico del disolvente. El presente enfoque permitió la referencia comparable incluso cuando la presente unidad estructural no estaba presente.

En cuanto a los homopolímeros de polipropileno, todos los desplazamientos químicos sirven de referencia interna al elemento pentavalente isotáctico de metilo (mmmm) a 21,85 ppm.

55 Las señales características que corresponden a los regio-defectos (Resconi, L., Cavallo, L., Fait, A., Piemontesi, F., Chem. Rev. 2000, 100, 1253; Wang, W-J., Zhu, S., Macromolecules 33 (2000), 1157; Cheng, H. N., Macromolecules 17 (1984), 1950) o el comonomero se observaron.

60 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 estereosecuencias de interés (Busico, V., Cipullo, R., Prog. Polym. Sci. 26 (2001) 443; Busico, V., Cipullo, R., Monaco, G., Vacatello, M., Segre, A.L., Macromolecules 30 (1997) 6251).

65 Específicamente, la influencia de los regio-defectos y el comonomero en la cuantificación de la distribución de tacticidad se corrigió mediante la sustracción del regio-defecto representativo y las integrales de comonomero de las regiones integrales específicas de las estereosecuencias.

Se determinó la isotacticidad al nivel de elemento pentavalente y se indicó como el porcentaje de secuencias de

elemento pentavalente isotáctico (mmmm) con respecto a todas las secuencias de elemento pentavalente:

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

- 5 La presencia de regio-defectos 2,1 eritro se indicó mediante la presencia de los dos sitios de metilo a 17,7 y 17,2 ppm y se confirmó mediante otros sitios característicos.

No se observaron las señales características que correspondían a otros tipos de regio-defectos (Resconi, L., Cavallo, L., Fait, A., Piemontesi, F., Chem. Rev. 2000, 100, 1253).

- 10 La presencia de regio-defectos de 2,1 eritro se cuantificó usando la integral promedio de los dos sitios característicos de metilo a 17,7 y 17,2 ppm:

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

- 15 La cantidad de propeno con inserción primaria 1,2 se cuantificó basándose en la región de metilo con la 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:

$$20 \quad P_{12} = I_{CH3} + P_{12e}$$

Se cuantificó la cantidad total de propeno como la suma de propeno con inserción primaria y el resto de los regio-defectos presentes:

$$25 \quad P_{total} = P_{12} + P_{21e}$$

Se cuantificó el porcentaje en moles de los regio-defectos 2,1 eritro con respecto a todo el propeno:

$$30 \quad [21e] \% \text{ en moles} = 100 * (P_{21e} / P_{total})$$

Se observaron señales características de copolímero que correspondieron a la incorporación de etileno (Cheng, H. N., Macromolecules 17 (1984), 1950).

- 35 Con los regiodefectos también observados (Resconi, L., Cavallo, L., Fait, A., Piemontesi, F., Chem. Rev. 2000, 100, 1253; Wang, W-J., Zhu, S., Macromolecules 33 (2000), 1157; Cheng, H. N., Macromolecules 17 (1984), 1950) también se precisó la corrección de la influencia de dichos defectos en el contenido de comonomero.

- 40 Se cuantificó la fracción en moles de etileno en el polímero usando el método de Wang et. al. (Wang, W-J., Zhu, S., Macromolecules 33 (2000), 1157) a través de la integración de señales múltiples en toda la región espectral de un espectro  $^{13}C\{^1H\}$  adquirido usando las condiciones definidas. Se escogió el presente método por su precisión, naturaleza robusta y capacidad para tener en cuenta la presencia de regio-defectos cuando fue necesario. Las regiones integrales se ajustaron ligeramente para aumentar la aplicabilidad al intervalo más amplio de contenidos de comonomero.

- 45 El porcentaje en moles de incorporación de comonomero en el polímero se calculó a partir de la fracción molar de acuerdo con:

$$E [\% \text{ en moles}] = 100 * fE$$

- 50 El porcentaje en peso de incorporación de comonomero en el polímero se calculó a partir de la fracción molar de acuerdo con:

$$E [\% \text{ en peso}] = 100 * (fE * 28,05) / ((fE * 28,05) + ((1-fE) * 42,08))$$

- 55 Se determinó la distribución de secuencia del comonomero al nivel de triada usando el método de Kakugo et al. (Kakugo, M., Naito, Y., Mizunuma, K., Miyatake, Macromolecules 15 (1982), 1150) a través de la integración de señales múltiples en toda la región espectral de un espectro  $^{13}C\{^1H\}$  adquirido usando las condiciones definidas. Se escogió el presente método por su naturaleza robusta. Las regiones integrales se ajustaron ligeramente para aumentar la aplicabilidad al intervalo más amplio de contenidos de comonomero.

- 60 Se calculó el porcentaje en moles de una secuencia de triada de comonomero concreta en el polímero a partir de la fracción molar determinada por medio del método de Kakugo et al. (Kakugo, M., Naito, Y., Mizunuma, K., Miyatake, T. Macromolecules 15 (1982) 1150) de acuerdo con:

$$65 \quad XXX [\% \text{ en moles}] = 100 * fXXX$$



Se calculó la fracción molar de incorporación de comonómero en el polímero, tal y como se determina a partir de la distribución de secuencia de comonómero a nivel de la triada, a partir de la distribución de triada usando relaciones necesarias y conocidas (Randall, J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. Phys. 1989, C29, 201):

$$5 \quad f_{XEX} = f_{EEE} + f_{PEE} + f_{PEP}$$

$$f_{XPX} = f_{PPP} + f_{EPP} + f_{EPE}$$

donde PEE y EPP representan las suma de las secuencias reversibles PEE/EEP y EPP/PPE respectivamente.

10 Se cuantificó la aleatoriedad de la distribución de comonómero como la cantidad relativa de secuencias de etileno aislado en comparación con todo el etileno incorporado. Se calculó la aleatoriedad a partir de la distribución de secuencia de triada usando la relación:

$$15 \quad R(E) [\%] = 100 * ( f_{PEP} / f_{XEX} )$$

### Fracciones soluble y cristalina y sus respectivas propiedades

20 Se analizaron las fracciones cristalina (CF) y soluble (SF) de las composiciones de polipropileno así como también el contenido de comonómero y las viscosidades intrínseca de las respectivas fracciones por medio de CRYSTEX QC, Polymer Char (Valencia, España).

25 La Figura 1a muestra una representación esquemática del instrumento CRYSTEX QC. Se separaron las fracciones cristalina y amorfa a través de ciclos de temperatura de disolución a 160 °C, cristalización a 40 °C y redisolución en 1,2,4-triclorobenceno (1,2,4-TCB) a 160 °C como se muestra en la Figura 1b. Se logró la cuantificación de SF y CF y la determinación del contenido de etileno (C2) por medio de un detector de infrarrojos (IR4) y se usó un viscosímetro de 2 capilares en línea para la determinación de la viscosidad intrínseca (IV).

30 El detector IR4 fue un detector de longitud de onda múltiple capaz de detectar la absorbancia IR en dos bandas diferentes (CH3 y CH2) para la determinación de la concentración y el contenido de etileno en los copolímeros de etileno-propileno. Se calibró el detector IR4 con series de copolímeros EP con contenido conocido de etileno dentro del intervalo de un 2 % en peso a un 69 % en peso (determinado por medio de RMN-13C).

35 Se correlacionaron las cantidades de Fracción Soluble (SF) y Fracción Cristalina (CF) a través de calibración SX con respecto a las fracciones de cantidad "Soluble en Frío en Xileno" (XCS) e Insoluble en Frío en Xileno (XCI), respectivamente, determinado de acuerdo con el método gravimétrico convencional como en ISO 16152. Se logró la calibración XS por medio de ensayo de copolímeros EP con contenido XS dentro del intervalo de un 2-31 % en peso.

40 Se determinaron las viscosidad intrínseca (IV) del copolímero de EP parental y sus fracciones soluble y cristalina con el uso de un viscosímetro de 2 capilares en línea y se correlacionaron con los valores de IV correspondientes por el método convencional en decalina de acuerdo con ISO 1628. Se logró la calibración con diversos copolímeros EP PP con IV = 2-4 dl/g.

45 Se pesó una muestra de composición de polipropileno objeto de análisis en concentraciones de 10 mg/ml a 20 mg/ml. Tras el llenado automatizado del frasco con 1,2,4-TCB que contenía 250 mg/12,6-terc-butil-4-metilfenol (BHT) como antioxidante, se disolvió la muestra a 160 °C hasta lograr la disolución completa, normalmente en 60 minutos, con agitación constante de 800 rpm.

50 Como se muestra en las Figuras 1a y b, se inyectó un volumen definido de solución de muestra en la columna rellena con un soporte inerte donde tiene lugar la cristalización de la muestra y la separación de la fracción soluble de la parte cristalina. Se repitió el presente proceso dos veces. Durante la primera inyección, se midió la muestra completa a temperatura elevada, determinándose el IV[dl/g] y el C2[% en peso] de la composición de polipropileno. Durante la segunda inyección, se midieron la fracción soluble (a baja temperatura) y la fracción cristalina (a temperatura elevada) con el ciclo de cristalización (% en peso de SF, % en peso de C2, IV). Se determinó la **contracción (SH)** por medio de moldeo por inyección de la resina con una máquina de moldeo por inyección en el interior de un molde que tenía una cavidad para formar una placa de 60 x 60 x 2 mm<sup>3</sup> de acuerdo con ISO 1873. Tras el enfriamiento a temperatura ambiente durante 96 horas, se determinaron la longitud y la anchura de placa para calcular la contracción longitudinal (en paralelo al flujo) y la transversal (perpendicular al flujo) en porcentaje.

60 Se determinó el **Módulo de Flexión** en plegado de 3 puntos de acuerdo con ISO 178 en barras de ensayo de 80x10x4 mm<sup>3</sup> moldeadas por inyección a 23 °C de acuerdo con EN ISO 1873-2.

65 Se midió la temperatura de transición frágil-a-dúctil (BDTT) basándose en los valores de a(CN) tal y como viene determinado por medio de resistencia a impactos instrumentada de Charpy de acuerdo con ISO 179-2:2000 en una muestra de ensayo en probeta entallada con forma de V con una geometría de 80x10x4 mm<sup>3</sup> de acuerdo con ISO 179-1eA. Se determinaron los valores de a(CN) en intervalos de 3 °C desde -40 °C hasta +41 °C con una velocidad

de impacto de 1,5 m/s y se representaron frente a la temperatura, calculando el BDTT como valor promedio del incremento de etapa. Una descripción detallada de la determinación de la referencia BDTT se muestra por parte de Grein, C. et al, Impact Modified Isotactic Polypropylene with Controlled Rubber Intrinsic Viscosities: Some New Aspects About Morphology and Fracture, J Appl Polymer Sci, 87 (2003), 1702-1712.

5 Se determinó el **coeficiente de expansión térmica lineal (CLTE)** de acuerdo con ISO 11359-2: 1999 en piezas de 10 mm de largo cortadas a partir de las mismas muestras de ensayo moldeadas por inyección, tal y como se usan para la determinación de módulo de flexión. Se llevó a cabo la medición en un intervalo de temperaturas de +23 a +80 °C y de -30 a +80 °C, respectivamente, a una tasa de calentamiento de 5 °C/min.

10 **análisis DSC, Temperatura de fusión (T<sub>m</sub>), Temperatura de cristalización (T<sub>c</sub>), calor de fusión (H<sub>m</sub>) y calor de cristalización (H<sub>c</sub>):** medidos con un instrumento de calorimetría de barrido diferencial (DSC) Q2000 de TA Instruments en muestras de 5 a 7 mg. DSC se opera de acuerdo con ISO 11357/parte 3/método C2 en un ciclo de calor/frío/calor con una tasa de barrido de 10 °C/min en el intervalo de temperaturas de -30 a +225 °C. Se determinan la temperatura de cristalización (T<sub>c</sub>) y el calor de cristalización (H<sub>c</sub>) a partir de la etapa de enfriamiento, al tiempo que se determinan la temperatura de fusión (T<sub>m</sub>) y el calor de fusión (H<sub>m</sub>) a partir de la segunda etapa de calentamiento.

20 Se determinaron el **peso molecular promedio expresado en número (M<sub>n</sub>) y peso molecular promedio expresado en peso (M<sub>w</sub>)** por medio de Cromatografía de Permeabilidad de Gel (GPC) de acuerdo con ISO 16014-4-:2003 y ASTM D 6474-99. Se usó un instrumento GPC PolymerChar, equipado con detector de infrarrojos (IR) con 3 columnas Olexis y 1 columna Olexis Guard de Polymer Laboratories y 1,2,4-triclorobenceno (TCB, estabilizado con 250 mg/l de 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol) como disolvente a 160 °C y un caudal constante de 1 ml/min. Se inyectaron 200 µl de solución de muestra por análisis. Se calibró el conjunto de columnas usando calibración universal (de acuerdo con ISO 16014-2:2003) con patrones de poliestireno (PS) de valor de MWD de al menos 15 dentro del intervalo de 0,5 kg/mol a 11 500 kg/mol. Las constantes de Mark Houwink para PS, PE y PP son como se describe para ASTM D 6474-99. Se prepararon todas las muestras por medio de disolución de 5,0 - 9,0 mg de polímero en 8 ml (a 160 °C) de TCB estabilizado (mismo que en la fase móvil) durante 2,5 horas para PP o durante 3 horas para PE, a un máximo de 160 °C bajo agitación moderada continua en el dispositivo automatizado de toma de muestra del instrumento de GPC.

## 2. Ejemplos

35 Se manipularon todas las sustancias químicas y las reacciones químicas bajo atmósfera de gas inerte usando técnicas de caja con guantes y Schlenk, con material de vidrio secado en el horno, jeringas, agujas o cánulas.

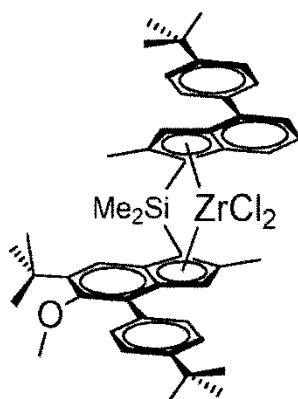
40 Se adquirió MAO en Albermale y se usó en forma de solución al 30 % en peso en tolueno. Se adquirió la mezcla de éster de acrilato de perfluoroalquiletilo (número CAS 65605-70-1) en Cytonix corporation, se secó sobre tamices moleculares activados (2 veces) y se desgasificó por medio de borboteo de argón antes de usar.

Se adquirió hexadecafluoro-1,3-dimetil ciclohexano (PFC) (número CAs 335-27-3) a partir de fuentes comerciales y se secó sobre tamices moleculares activados (2 veces) y se desgasificó por medio de borboteo de argón antes de usar.

45 Se adquirió trietilaluminio en Aldrich y se usó como solución 1 M en n-hexano. Se proporcionó hidrógeno por parte de Air Liquide y se purificó antes de usar. Se proporcionó propileno por parte de Air Liquide y se purificó antes de usar.

Complejo:

50 Se usó como complejo de metalloceno dicloruro de *anti*-dimetilsilanodiil[2-metil-4-(4-terc-butilfenil)-inden-1-il] [2-metil-4-(4-terc-butilfenil)-5-metoxi-6-terc-butyl-inden-1-il]circonio racémico (MC1) de acuerdo con la siguiente fórmula



La síntesis de dicloruro de *anti*-dimetilsilanodiil[2-metil-4-(4-*terc*-butilfenil)-inden-1-il] [2-metil-4-(4-*terc*-butilfenil)-5-metoxi-6-*terc*-butil-inden-1-il]circonio racémico se puede encontrar en el documento WO 2013/007650.

5

Preparación de catalizador:

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

10

Después de 60 minutos, Se añadieron sucesivamente 1 ml de solución de tensioactivo y los 4 ml de solución de MAO-metaloceno al interior de un reactor de vidrio de emulsionado de 50 ml que contenía 40 ml de PFC a  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  y equipado con un agitador de cabecera (velocidad de agitación = 600 rpm). La cantidad total de MAO es de 5 ml (450 equivalentes). Inmediatamente se forma una emulsión roja y se agitó durante 15 minutos a  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}/600\text{ rpm}$ . Se transfirió la emulsión por medio de un tubo de teflón 2/4 a 100 ml de PFC caliente a  $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ , y se agitó a 600 rpm hasta completar la transferencia, posteriormente se redujo la velocidad a 300 rpm. Transcurridos 15 minutos de agitación, se retiró el baño de aceite y se apagó el agitador. Se dejó depositar el catalizador en la parte superior del PFC y trascurridos 35 minutos se sometió el disolvente a sifonado. Se secó el catalizador restante durante 2 horas a  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$  bajo flujo de argón. Se obtuvieron 1,0 g de catalizador rojo sólido.

15

20

Procedimiento de pre-activación:

Se pre-polimerizó el catalizador tal y como se había preparado (MCI-Cat) de acuerdo con el siguiente procedimiento. Se llevaron a cabo los experimentos de pre-polimerización fuera de línea en un reactor de presión de 125 ml equipado con tuberías de alimentación de gas y un agitador de cabecera. Se introdujeron el perfluoro-1,3-dimetilciclohexano (PFC) (15 ml) desgasificado y seco y la cantidad deseada de catalizador MCI-Cat (604,6 mg) objeto de pre-polimerización, en el interior del reactor dentro de una caja con guantes y se selló el reactor. Posteriormente, se sacó el reactor fuera de la caja con guantes y se colocó dentro de un baño enfriado con agua mantenido a  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ . A continuación, se conectaron el agitador de cabecera y las tuberías de alimentación. Se dio comienzo al experimento mediante la apertura de la alimentación de propileno al interior del reactor y ajustando la velocidad de agitación en 450 rpm. Se dejó abierta la alimentación de propileno y se compensó el consumo de monómero manteniendo la presión total de reactor en un valor constante (aproximadamente 5 barg). Se continuó el experimento durante el tiempo de prepolimerización (17,5 min) suficiente para proporcionar el grado de polimerización deseado (DP). A continuación, se introdujo de nuevo el reactor en la caja con guantes antes de abrir y se vertió el contenido en un recipiente de vidrio. Se evaporó PFC hasta obtener peso constante para dar lugar a 2,90 g de catalizador pre-polimerizado. Se determinó gravimétricamente el grado de polimerización (DP) y/o mediante análisis del contenido de cenizas y/o aluminio del catalizador. El grado de pre-polimerización es de 3,8 g(PP)/g(cat). El catalizador pre-polimerizado MC1-Cat se marca como PMC1-Cat.

25

30

35

40

El catalizador usado y su composición se muestran en la Tabla 1:

Tabla 1: Catalizador usado

Tipo de catalizador	DP	MC1
	g/g	% en peso
PMC1-Cat	3,8	0,65

45

#### Polimerización

Se ha preparado la composición de polipropileno por medio de una polimerización de 3 etapas (homopolimerización en masa + homopolimerización en fase gas (GP1) + copolimerización en fase gas (GP2) C<sub>2</sub>/C<sub>3</sub>) en un reactor de 20 l,

como se describe a continuación.

Step1: Homopolimerización de propileno en masa

- 5 Se llenó un autoclave agitado (agitador de hélice doble) con un volumen de 21,2 dm<sup>3</sup> que contenía propileno de 0,2 bar-g, con 3,97 kg de propileno adicional más la cantidad de H<sub>2</sub> indicada en la Tabla 2. Tras añadir 0,73 mmoles de trietilaluminio (Aldrich, solución 1 molar en n-hexano) usando una corriente de 250 g de propileno, se agitó la solución a 20 °C y 250 rpm durante 20 minutos. A continuación, se inyectó el catalizador como se describe a continuación. El catalizador sólido, pre-polimerizado (tipo listado en las tablas) se introdujo en un frasco de acero inoxidable de 5 ml dentro de la caja con guantes, se unió el frasco al autoclave, posteriormente se añadió en la parte superior un segundo frasco de 5 ml que contenía 4 ml de n-hexano y se presurizó con 10 bares de N<sub>2</sub>, se abrió la válvula entre los dos frascos y el catalizador sólido entró en contacto con el hexano bajo presión de N<sub>2</sub> durante 2 s, posteriormente se lavó abundantemente el reactor con 250 g de propileno. Se aumentó la velocidad de agitación a 250 rpm y se llevó a cabo la pre-polimerización durante 10 min a 20 °C. Al final de la etapa de pre-polimerización, se aumentó la velocidad de agitación a 350 rpm, y se aumentó la temperatura de polimerización a 80 °C. Cuando la temperatura interna del reactor alcanzó 71 °C, se añadió la cantidad de H<sub>2</sub> indicada en la Tabla 2 con un flujo definido por medio de un controlado de flujo másico térmico. Se mantuvo la temperatura del reactor constante durante toda la polimerización. Se midió el tiempo de polimerización partiendo del momento en que la temperatura estaba 2 °C por debajo de la temperatura polimerización ajustada.

20 Etapa 2: Fase gaseosa: Homopolimerización de propileno (GP1)

- Tras concluir la etapa en masa, se ajustó la velocidad del agitador en 50 rpm y se redujo la presión del reactor a 0,5 bares por debajo de la presión ajustada por medio de purga. Posteriormente, se ajustó la velocidad de agitación en 250 rpm, la temperatura del reactor en 80 °C y se dosificó la cantidad de H<sub>2</sub> indicada en la Tabla 2 por medio de MFC. A continuación, se mantuvieron la P y T del reactor en un valor constante por medio de alimentación de propileno a través de MFC hasta alcanzar la separación deseada.

30 Etapa 3: Fase gaseosa: Copolimerización de etileno/propileno (GP2)

- Cuando concluyó GP1, se redujo la velocidad del agitador a 50 rpm. Se redujo la presión del reactor a 0,3 barg por medio de purga, se ajustó la temperatura y el dispositivo de control en 70 °C. A continuación, se llenó el reactor con 200 g de propileno a un flujo de 70 g/min y se lavó de nuevo hasta 0,3 barg.

- 35 Posteriormente, se ajustó la velocidad del agitador a 250 rpm. A continuación, se llenó el reactor con la relación de monómero C<sub>3</sub>/C<sub>2</sub> escogida (alimentación de transición, véase Tabla 2). Se limitó la velocidad de llenado del reactor durante la transición por medio del flujo máximo de los controladores de flujo de gas. Cuando la temperatura del reactor alcanzó 69 °C y la presión alcanzó el valor ajustado, se modificó la composición de la mezcla C<sub>3</sub>/C<sub>2</sub> hasta la composición de copolímero deseada y se mantuvieron la presión y la temperatura en un valor constante hasta haber consumido la cantidad de mezcla de gas C<sub>3</sub>/C<sub>2</sub> necesaria para alcanzar la separación de caucho deseada.

- Se detuvo la reacción ajustando la velocidad del agitador en 20 rpm, enfriando el reactor a 30 °C y lavando abundantemente los componentes volátiles.

- 45 Tras lavar abundantemente el reactor dos veces con N<sub>2</sub> y un ciclo de vacío/N<sub>2</sub>, se sacó el producto y se secó durante la noche en una campana extractora. Se añadieron 100 g de polímero con un 0,2 % en peso de ionol y un 0,1 % en peso de PEPQ (disuelto en acetona) y posteriormente se secó durante la noche en una campana durante 2 horas más en un horno de secado de vacío a 60 °C. La Tabla 2 resume los parámetros de polimerización relevantes.

50 Tabla 2: Parámetros de polimerización del ejemplo de la invención (IE)

		IE
catalizador		PMC1-Cat
<b>Prepolimerización</b>		
tiempo de res.	min	10
H <sub>2</sub>	NI	0
<b>Polimerización en masa</b>		
H <sub>2</sub> Total	NI	2
tiempo de res.	min	40
<b>GP1 (homopolimerización)</b>		
H <sub>2</sub>	NI	2
tiempo de res.	min	40

(continuación)

		IE
<b>GP2 (copolimerización)</b>		
H <sub>2</sub>	NI	0
tiempo de res.	min	90
transición de relación C <sub>2</sub> /C <sub>3</sub>	peso/peso	0,56
Alimentación de GP2 C <sub>3</sub>	g	215
Alimentación de GP2 C <sub>2</sub>	g	53
Relación GP2 C <sub>2</sub> /C <sub>3</sub>	peso/peso	0,25

Se polimerizó el ejemplo comparativo en una planta piloto Borstar PP con un reactor de prepolimerización, un bucle y tres reactores en fase gas usando un catalizador comercial Avant ZN104 de LyondellBasell con trietilaluminio (TEAL) como cocatalizador y dicitlopentildimetoxisilano (donante D) como donante externo. La Tabla 3 resume los parámetros de polimerización relevantes.

5

Tabla 3: Parámetros de polimerización del ejemplo comparativo (CE)

Relación Co/ED	mol/mol	18
Relación Co/TC	mol/mol	220
<b>Prepolimerización</b>		
Tiempo de residencia	h	0,1
Temperatura	°C	30
<b>Reactor de bucle (LR)</b>		
Separación	% en peso	32,5
Temperatura	°C	70
Presión	kPa	5355
H <sub>2</sub> /C <sub>3</sub>	mol/kmol	14
MFR	g/10min	35
<b>1er Reactor en Fase Gas (GPR1)</b>		
Separación	% en peso	34,5
Temperatura	°C	78
Presión	kPa	2214
<b>1er Reactor en Fase Gas (GPR1)</b>		
H <sub>2</sub> /C <sub>3</sub>	mol/kmol	78
MFR2	g/10min	35
<b>2ª Reactor en Fase Gas (GPR2)</b>		
Separación	% en peso	21
Temperatura	°C	71
Presión	[kPa	2202
Relación H <sub>2</sub> /C <sub>2</sub>	mol/kmol	219
Relación C <sub>2</sub> /C <sub>3</sub>	mol/kmol	715
C <sub>2</sub>	% mol	12
MFR	g/10min	12
XCS	% en peso	19
<b>3er Reactor en Fase Gas (GPR3)</b>		
Temperatura	°C	83
Presión	kPa	1383
Relación C <sub>2</sub> /C <sub>3</sub>	mol/kmol	747
Relación H <sub>2</sub> /C <sub>2</sub>	mol/kmol	203
MFR	g/10min	13
Separación	% en peso	12

10 Los polvos poliméricos resultantes se sometieron a formación de compuestos en un dispositivo de extrusión de husillo gemelar en co-rotación Prism TSE16 (para IE) resp. Coperion ZSK 57 (para CE) a 220 °C con un 0,2 % en peso de Irganox B225 (1:1 - mezcla de Irganox 1010 (Pentaeritritiltetraquis(3-(3',5'-di-*terc*.butil-4-hidroxitoluil)-propionato y tris (2,4-di-*t*-5 butilfenil) fosfato) fosfito) de BASF AG, Alemania) y un 0,05 % en peso de estearato de calcio. Las características del ejemplo de la invención IE y el ejemplo comparativo CE vienen indicadas en las tablas 4a y 4b siguientes.

Tabla 4a: Características poliméricas generales

		IE	CE
MFR	g/10min	14	12
Catalizador		SSC	ZN
Tm	°C	149	163
Hm	J/g	68	73
Tc	°C	113	113
SF	% en peso	32,4	32,5
C2(total)	% en peso	6,5	15,8
C2(SF)	% en peso	21,0	37,2
C2(CF)	% en peso	0,5	6,2
IV(total)	dl/g	1,7	1,8
IV(SF)	dl/g	1,7	2,2
IV(CF)	dl/g	1,7	1,6
IV(SF)/IV(CF)	n.a.	1,0	1,3
G'	MPa	367	410
Tg1	°C	0	2
Tg2	°C	-38	-54
flujo paralelo SH	%	0,89	0,97
flujo perpendicular SH	%	1,03	1,21
Módulo de flexión	MPa	611	671
BDTT Charpy NIS	°C	-2	12
CLTE(-30 - 80 °C)	µm/m/°C	111	110

Tabla 4b: Características de polímero determinadas por RMN

		IE	CE
C2 total (RMN)	% en peso	6,5	15,8
EEE	% mol	1,87	8,77
EEP	% mol	4,33	8,55
PEP	% mol	3,52	4,76
I(E)	%	36	22
C2 XCS (NMR)	% en peso	20,7	52,6
EEE	% mol	4,07	18,34
EEP	% mol	12,37	29,75
PEP	% mol	11,58	18,28
I(E)	%	41	28
B(E)	%	15	28
XCS	% en peso	32,5	30,4
IV(XCS)	dl/g	1,7	2,1

5

A partir de las Tablas 4a y 4b, se puede deducir que el ejemplo de la invención tiene una contracción mejorada, incluso si se compara con una composición de polipropileno que se ha preparado en presencia de un catalizador de Ziegler-Natta.

- 10 En la Fig. 2, se muestran las temperaturas de transición de frágil-a-dúctil (BDTT) para el ejemplo de la invención IE así como también el ejemplo comparativo CE. Se puede deducir que el ejemplo de la invención IE tiene temperaturas de transición frágil-a-dúctil (BDTT) más bajas que el ejemplo comparativo CE, y de este modo, un intervalo de temperatura de aplicación más amplio.

## REIVINDICACIONES

1. Una composición de polipropileno que tiene un caudal de fluidez  $MFR_2$  (230 °C) medido de acuerdo con ISO 1133 dentro del intervalo de 5 a 50 g/10 minutos, comprendiendo la composición de polipropileno
- 5 (a) de un 55 a un 75 % en peso, basado en el peso total de la composición de polipropileno, de una fracción cristalina (CF) tal y como viene determinado por el método CRYSTEX QC, teniendo la fracción cristalina (CF)
- 10 i) una temperatura de fusión ( $T_m$ ) medida por medio de calorimetría de barrido diferencial (DSC) de entre 147 °C y 162 °C, y
- ii) un contenido de etileno  $\leq 1$  % en peso, basado en el peso total de la fracción cristalina (CF); y
- (b) de un 25 a un 45 % en peso, basado en el peso total de la composición de polipropileno, de la fracción soluble (SF) tal y como viene determinado por el método CRYSTEX QC, teniendo la fracción soluble (SF)
- 15 i) una viscosidad intrínseca (IV) dentro del intervalo de 1,0 a 2,0 dl/g, y
- ii) un contenido de etileno dentro del intervalo de un 18 a un 40 % en peso, basado en el peso total de la fracción soluble (SF),
- 20 en donde dicha composición de polipropileno tiene una relación de viscosidad intrínseca de la fracción soluble (IV(SF)) con respecto a viscosidad intrínseca de la fracción cristalina (IV(CF))  $[(IV(SF))/(IV(CF))]$  dentro del intervalo de 0,7 a  $< 1,2$ .
2. La composición de polipropileno de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la composición de polipropileno comprende una matriz de homopolímero de polipropileno (M) y un copolímero de etileno-propileno (EPC) dispersado en la matriz de homopolímero de polipropileno (M).
- 25 3. La composición de polipropileno de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, en donde la composición de polipropileno comprende de un 60 a un 72 % en peso, basado en el peso total de la composición de polipropileno, de la fracción cristalina (CF) y de un 28 a un 40 % en peso, basado en el peso total de la composición de polipropileno, de la fracción soluble (SF).
- 30 4. La composición de polipropileno de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la composición de polipropileno tiene
- 35 i) un contenido de etileno dentro del intervalo de un 4,0 a un 15,0 % en peso, basado en el peso total de la composición de polipropileno, y/o
- ii) un caudal de fluidez  $MFR_2$  (230 °C) medido de acuerdo con ISO 1133 dentro del intervalo de 8 a 40 g/10 min, preferentemente dentro del intervalo de 8 a 30 g/10 min.
- 40 5. La composición de polipropileno de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la composición de polipropileno tiene
- 45 i) una temperatura de fusión ( $T_m$ ) medida por medio de calorimetría de barrido diferencial (DSC) de entre 147 °C y 162 °C, y/o
- ii) una temperatura de cristalización ( $T_c$ ) medida por medio de calorimetría de barrido diferencial (DSC) de entre 105 °C y 135 °C.
- 50 6. La composición de polipropileno de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la relación de viscosidad intrínseca de la fracción soluble (IV(SF)) con respecto a viscosidad intrínseca de la fracción cristalina (IV(CF))  $[(IV(SF))/(IV(CF))]$  está dentro del intervalo de 0,8 a 1,1.
7. La composición de polipropileno de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la composición de polipropileno se polimeriza en presencia de un catalizador de sitio único.
- 55 8. La composición de polipropileno de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la composición de polipropileno ha sido producida en un proceso de multietapa.
9. La composición de polipropileno de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la fracción cristalina (CF) tiene
- 60 i) una temperatura de fusión ( $T_m$ ) medida por medio de calorimetría de barrido diferencial (DSC) de entre 148 °C y 156 °C, y/o
- ii) un contenido de etileno dentro del intervalo de un 0,1 a un 0,8 % en peso, basado en el peso total de la fracción cristalina, y/o
- 65 iii) una viscosidad intrínseca (IV) dentro del intervalo de 0,9 a 2,2 dl/g, y/o

- iv) una isotacticidad determinada como regularidad de elemento pentavalente de espectroscopía RMN-13C de al menos un 98 %, y/o  
v) un contenido de regiodefectos <2,1> eritro tal y como viene determinado a partir de espectroscopía RMN-13C igual o menor de un 0,2 % en moles.

5 10. La composición de polipropileno de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la fracción soluble (SF) tiene

- 10 i) una viscosidad intrínseca (IV) dentro del intervalo de 1,1 a 1,9 dl/g, y  
ii) un contenido de etileno dentro del intervalo de un 18 a un 30 % en peso, basado en el peso total de la fracción soluble (SF).

15 11. La composición de polipropileno de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el contenido relativo de las secuencias de etileno aislado con respecto a etileno de bloque (I(E))

- 15 i) de la composición de polipropileno es como máximo un 30 %, y/o  
ii) de la fracción soluble en frío de xileno (XCS) es al menos un 30 %, en donde el contenido I(E) viene definido por la ecuación (I)

20 en donde el contenido I(E) viene definido por la ecuación (I)

$$I(E) = \frac{f_{PEP}}{(f_{EEE} + f_{EEP} + f_{PEP})} \times 100 \quad (I)$$

25 en la que I(E) es el contenido relativo de las secuencias de etileno aislado con respecto a etileno de bloque [en %];

25 fPEP es la fracción en moles de secuencias de propileno/etileno/propileno (PEP) en la muestra;

fEEP es la fracción en moles de secuencias de etileno/etileno/propileno (EEP) y de secuencias de propileno/etileno/etileno (PEE) en la muestra;

30 fEEE es la fracción en moles de secuencias de etileno/etileno/etileno (EEE) en la muestra en donde todas las concentraciones de secuencia están basadas en el análisis estadístico de triadas de los datos de RMN-13C.

35 12. Un proceso para la preparación de una composición de polipropileno de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde se prepara una matriz de homopolímero de polipropileno (M) en una primera etapa y se prepara un copolímero de etileno-propileno (EPC) en una segunda etapa en presencia de la matriz de homopolímero de polipropileno (M).

35 13. Una composición que comprende la composición de polipropileno de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11 y uno o más aditivos en una cantidad de hasta un 4 % en peso, basado en el peso total de la composición.

40 14. Artículo que comprende la composición de polipropileno de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11 o la composición que comprende la composición de polipropileno de acuerdo con la reivindicación 13.

45 15. Uso de una composición de polipropileno como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11 para disminuir la temperatura de transición frágil-a-dúctil, en donde la temperatura de transición frágil-a-dúctil procede de la resistencia a impactos instrumentada por Charpy a una velocidad de impacto de 1,5 m/s como función de la temperatura y representa la temperatura en el punto de inflexión de la curva obtenida.

50 16. Uso de acuerdo con la reivindicación 15, donde la temperatura de transición frágil-a-dúctil (BDTT) tal y como se mide por medio del ensayo de resistencia a impactos en probeta entallada de Charpy instrumentada de acuerdo con ISO 179 1eA está dentro del intervalo de -10 a + 5 °C.



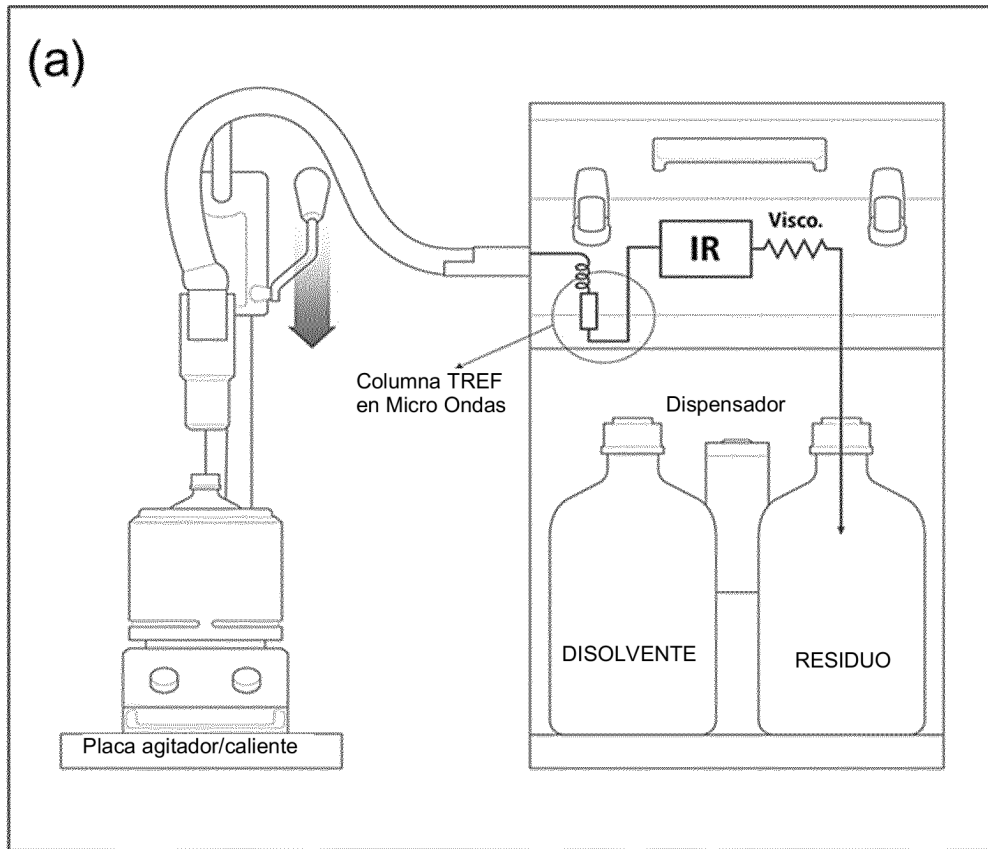


Fig. 1a

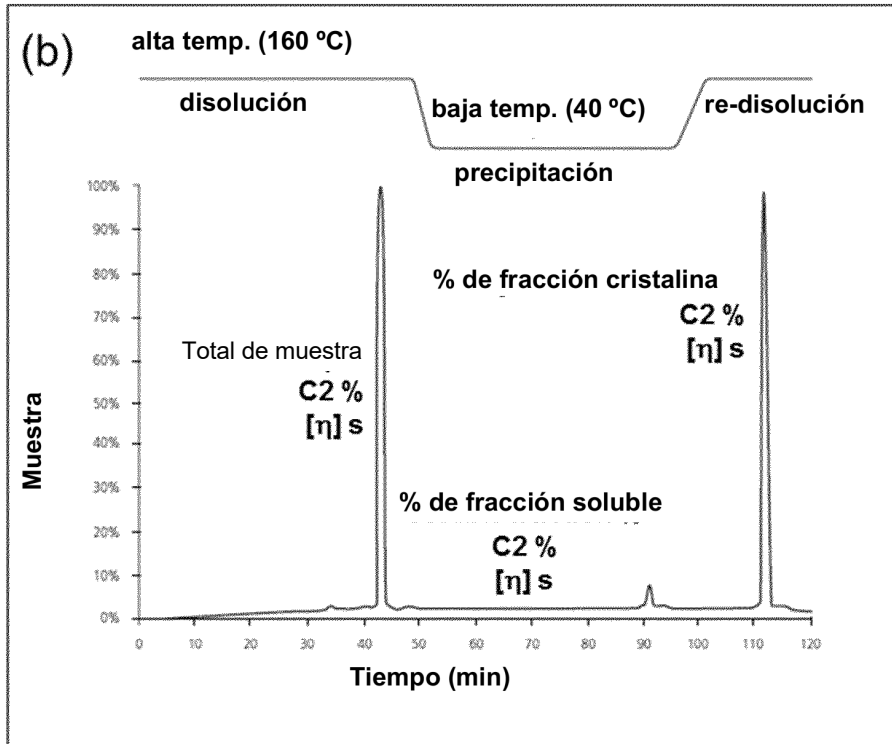


Fig. 1b

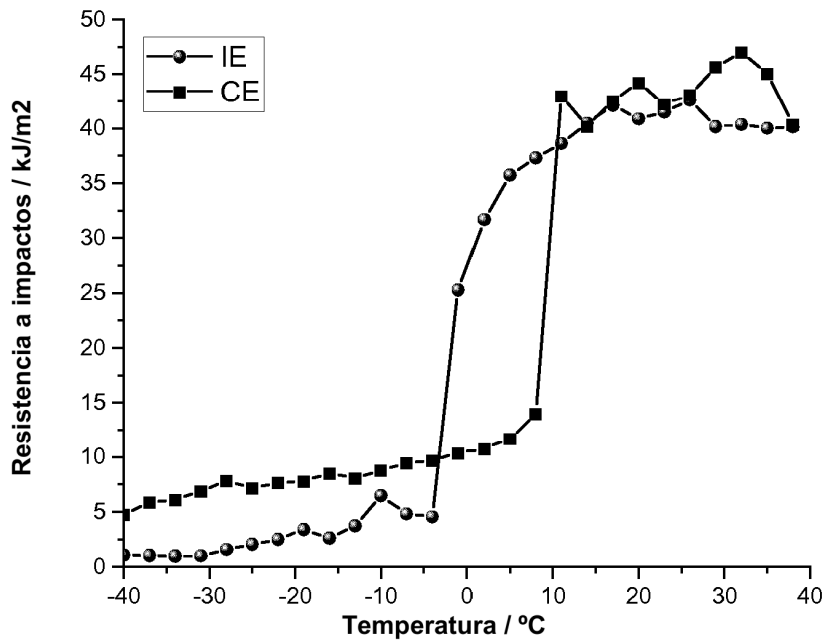


Fig. 2