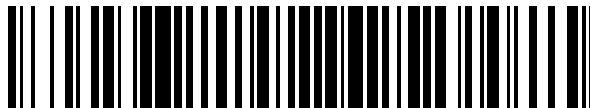


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 926 234**

51 Int. Cl.:

**C08L 23/12** (2006.01)

**C08L 23/16** (2006.01)

**C08F 4/659** (2006.01)

**C08F 110/06** (2006.01)

**C08F 210/06** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **09.01.2019 PCT/EP2019/050361**

87 Fecha y número de publicación internacional: **25.07.2019 WO19141546**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.01.2019 E 19700160 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.08.2022 EP 3740533**

54 Título: **Composición de polipropileno heterofásico de alta flexibilidad y suavidad**

30 Prioridad:

**18.01.2018 EP 18152238**

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

**24.10.2022**

73 Titular/es:

**BOREALIS AG (100.0%)**

**Trabrennstrasse 6-8**

**1020 Vienna, AT**

72 Inventor/es:

**GAHLEITNER, MARKUS;**

**WANG, JINGBO;**

**BERNREITNER, KLAUS;**

**TÖLTSCH, WILFRIED PETER y**

**SCHWARZENBERGER, SIMON**

74 Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

ES 2 926 234 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 heterofásico de alta flexibilidad y suavidad

- 5 La presente invención se refiere a un copolímero de propileno heterofásico con un módulo de tracción bajo, un proceso para preparar dicho copolímero de propileno heterofásico y artículos fabricados a partir del mismo.

**Antecedentes de la invención**

- 10 Existe una tendencia creciente en la industria del embalaje y las películas a usar envases de plástico. Los materiales de poliolefina se usan muy a menudo en este campo.

Una de las principales propiedades requeridas en la industria del embalaje y la película son las buenas propiedades mecánicas, como la suavidad y la flexibilidad, que se requieren para las aplicaciones de embalaje.

- 15 Especialmente, los copolímeros de propileno heterofásicos, que normalmente tienen un módulo de tracción en el intervalo de aproximadamente 1000 MPa o más, se pueden ajustar a materiales similares al caucho con módulos de tracción muy bajos de alrededor de 20 MPa que son adecuados para envases de paredes delgadas y productos suaves al tacto, como selladores, tubos flexibles, etc.

- 20 Actualmente, la principal fuente de productos a base de polipropileno blando comercialmente disponibles se basa en el proceso Catalloy™ de Lyondell-Basell en el que se producen copolímeros de propileno heterofásicos en presencia de un catalizador Ziegler-Natta específico en una secuencia de hasta cuatro gases secuenciales. reactores de fase para maximizar la producción de caucho. Estas resinas están disponibles comercialmente en Lyondell-Basell con el nombre comercial "Adflex". Sin embargo, debido a las limitaciones del proceso de polimerización, las propiedades de estas resinas están hasta cierto punto limitadas, especialmente en lo que se refiere a su dureza y son difíciles de obtener índices de fluidez más altos.

- 25 Por lo tanto, existe una necesidad en la técnica de resinas poliméricas de propileno heterofásicas con una alta flexibilidad (es decir, un módulo de tracción bajo) que también muestran una dureza baja (por ejemplo, en dureza Shore D) que se pueden producir en un amplio intervalo de MFR<sub>2</sub>.

- 30 Sorprendentemente, se ha descubierto que, mediante el uso de catalizadores de sitio único en un proceso de polimerización de múltiples etapas, se pueden producir polímeros de propileno heterofásicos con un módulo de tracción bajo, dureza Shore D baja en un amplio intervalo de MFR<sub>2</sub>.

**Sumario de la invención**

- 40 La presente invención se refiere a una composición heterofásica de polipropileno que comprende una resina base polimérica que comprende una fase de matriz y una fase elastomérica dispersa en ella, en donde la fase de matriz y la fase elastomérica se polimerizan en presencia de un catalizador de sitio único; y en donde la resina base polimérica comprende

- 45 (A) del 20 al 55 % en peso de una fracción cristalina (CF), medido por Crystex QC en triclorobenceno, que es una fracción de homopolímero de propileno o una fracción de copolímero de unidades de monómero de propileno y unidades de comonómero de etileno o alfa-olefinas con 4 a 12 átomos de carbono con una cantidad de unidades de comonómero de hasta 6,0 % en peso; y

- 50 (B) del 45 al 80 % en peso de una fracción soluble (SF), medido por Crystex QC en triclorobenceno, que es un copolímero de unidades de monómero de propileno y unidades de comonómero de etileno o alfa-olefinas con 4-12 átomos de carbono, con una cantidad de unidades de comonómero del 17 al 55 % en peso y una viscosidad intrínseca  $\eta_{sp}/c$  de 1,2 a 7,0 dl/g,

en donde la composición de polipropileno heterofásico tiene un módulo de tracción de no más de 700 MPa.

- 55 En otro aspecto la presente invención se relaciona con un proceso para preparar la composición heterofásica de polipropileno como se define anteriormente o a continuación que comprende las etapas de:

- 60 a) polimerizar propileno y, opcionalmente, unidades de comonómero seleccionadas de etileno o alfa-olefinas con 4 a 12 átomos de carbono en un primer reactor de polimerización en presencia de un catalizador de sitio único para producir una primera mezcla de polimerización que comprende un primer homo o copolímero de propileno y el catalizador de sitio único;

b) transferir la primera mezcla de polimerización a un segundo reactor de polimerización;

- 65 c) polimerizar unidades de propileno y comonómero seleccionadas de etileno o alfa-olefinas con 4 a 12 átomos de carbono en dicho segundo reactor de polimerización en presencia de dicho catalizador de sitio único para producir una segunda mezcla de polimerización que comprende un segundo copolímero de propileno, dicho primer homo o copolímero de propileno y el catalizador de sitio único, en donde la relación en peso de dicho primer homo o

copolímero de propileno a dicho segundo copolímero de propileno está en el intervalo de 20:80 a 55:45;  
 d) retirar dicha segunda mezcla de polimerización de dicho segundo reactor de polimerización; y  
 e) combinar dicha segunda mezcla de polimerización opcionalmente con la adición de aditivos para formar la composición heterofásica de polipropileno.

5 Además, la presente invención se refiere a un artículo que comprende la composición de polipropileno heterofásico como se define anteriormente o a continuación.

10 Aún más, la presente invención se refiere al uso de la composición de polipropileno heterofásico como se define anteriormente o a continuación para la producción de un artículo.

### Definiciones

15 Un polipropileno heterofásico es un copolímero a base de propileno con una fase de matriz cristalina, que puede ser un homopolímero de propileno o un copolímero aleatorio de propileno y al menos un comonomero de alfa-olefina, y una fase elastomérica dispersa en el mismo. La fase elastomérica puede ser un copolímero de propileno con una gran cantidad de comonomero que no se distribuye aleatoriamente en la cadena del polímero, sino que se distribuye en una estructura de bloques rica en comonomero y una estructura de bloques rica en propileno.

20 Un polipropileno heterofásico generalmente se diferencia de un copolímero de propileno monofásico en que muestra dos temperaturas de transición vítrea Tg distintas que se atribuyen a la fase matriz y la fase elastomérica.

25 Un homopolímero de propileno es un polímero que consiste esencialmente en unidades de monómero de propileno. Debido a las impurezas, especialmente durante los procesos de polimerización comercial, un homopolímero de propileno puede comprender hasta 0,1 % mol de unidades de comonomero, preferentemente hasta 0,05 % mol de unidades de comonomero y lo más preferentemente hasta 0,01 % mol de unidades de comonomero.

30 Un copolímero aleatorio de propileno es un copolímero de unidades de monómero de propileno y unidades de comonomero, preferentemente seleccionado entre etileno y alfa-olefinas C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub>, en el que las unidades de comonomero se distribuyen aleatoriamente sobre la cadena polimérica. El copolímero aleatorio de propileno puede comprender unidades de comonomero de uno o más comonomeros diferentes en sus cantidades de átomos de carbono.

35 Una resina base polimérica se entiende como la totalidad de todos los componentes poliméricos presentes en la composición de polipropileno heterofásico como se ha definido anteriormente o a continuación. La resina base polimérica puede consistir únicamente en la fase matriz y la fase elastomérica. Sin embargo, la resina base polimérica puede comprender otros componentes poliméricos además de la fase matriz y la fase elastomérica. La resina base polimérica es preferentemente una resina base de polipropileno, lo que significa que la mayor parte de la cantidad en peso de la resina base polimérica resulta de homo o copolímeros de propileno.

40 Las siguientes cantidades se dan en % en peso (% en peso) a menos que se indique lo contrario.

### Figuras

45 La Fig. 1a muestra un diagrama esquemático del instrumento CRYSTEX QC.  
 La Fig. 1b muestra un diagrama de elución de una muestra a modo de ejemplo de copolímero de etileno-propileno y fracciones solubles y cristalinas obtenidas en la columna TREF (columna rellena con material inerte, por ejemplo, perlas de vidrio) (véase Del Hierro, P.; Ortin, A.; Monrabal, B.; 'Soluble Fraction Analysis in polypropylene, The Column Advanstar Publications, febrero 2014. páginas 18-23).  
 50 La Fig. 2 muestra un gráfico de módulo a dureza Shore D de los ejemplos IE1-4, CE5-6 y RE7-19.

### Descripción detallada

#### Composición de polipropileno heterofásico

55 La composición de polipropileno heterofásico de acuerdo con la presente invención comprende una resina base polimérica que comprende una fase de matriz y una fase elastomérica dispersada en ella.

60 Además de la resina base polimérica, la composición de polipropileno heterofásico puede comprender uno o más aditivos en una cantidad de 0,0 a 5,0 % en peso, basado en la cantidad total de la composición de polipropileno heterofásico. Se seleccionan uno o más aditivos entre agentes de deslizamiento, agentes antibloqueo, estabilizadores UV, secuestrantes de ácidos, antioxidantes, agentes de alfa y/o beta nucleación, agentes antiestáticos, pigmentos, etc. Tales aditivos son comúnmente conocidos por un experto en la materia. Normalmente, estos aditivos se agregan en cantidades de 100 a 2000 ppm para cada componente individual.

65 Se pueden añadir uno o más aditivos a la resina base polimérica en una etapa de mezcla después de la polimerización

de la fase matriz y la fase elastomérica.

De este modo, se pueden añadir uno o más aditivos a la resina base polimérica en forma de lotes maestros en los que uno o más aditivos se mezclan con un polímero portador en cantidades concentradas. Cualquier polímero portador  
5 opcional se calcula según la cantidad de aditivos, basado en la cantidad total de la composición de polipropileno heterofásico. La composición de polipropileno heterofásico tiene un módulo de tracción de no más de 700 MPa, preferentemente no más de 600 MPa, más preferentemente no más de 500 MPa, aún más preferentemente no más de 450 MPa y lo más preferentemente no más de 400 MPa.

10 El límite inferior del módulo de tracción de la composición de polipropileno heterofásico generalmente no está limitado y puede ser tan bajo como 1 MPa, preferentemente tan bajo como 5 MPa, más preferentemente tan bajo como 10 MPa.

15 El polipropileno heterofásico de acuerdo con la presente invención no solo muestra una alta flexibilidad sino también preferentemente una alta suavidad.

De este modo, la composición de polipropileno heterofásico tiene preferentemente una dureza Shore D de no más de 50, más preferentemente no más de 45 y lo más preferentemente no más de 40. El límite inferior de la dureza Shore D de la composición de polipropileno heterofásico generalmente no está limitado y puede ser tan bajo como 10,  
20 preferentemente tan bajo como 12 y más preferentemente tan bajo como 15.

Además, la composición de polipropileno heterofásico tiene preferentemente una dureza Shore A de no más de 100. El límite inferior de la dureza Shore A de la composición de polipropileno heterofásico generalmente no está limitado y puede ser tan bajo como 50, preferentemente tan bajo como 60 y más preferentemente tan bajo como 65.  
25

Se ha encontrado que cuanto menor es el módulo de tracción de la composición heterofásica de polipropileno, menor es también la dureza Shore D y Shore A. Por lo tanto, para una composición de polipropileno heterofásico con un módulo de tracción de hasta 100 MPa, la dureza Shore D es preferentemente inferior a 30, más preferentemente no más de 28. El límite inferior puede ser tan bajo como 10.  
30

La dureza Shore A de una composición heterofásica de polipropileno con un módulo de tracción de hasta 100 MPa es preferentemente inferior a 95, más preferentemente no más de 92. El límite inferior puede ser tan bajo como 50.

35 Para una composición de polipropileno heterofásico con un módulo de tracción de 100 MPa a 200 MPa, la dureza Shore D es preferentemente inferior a 40, más preferentemente no más de 35. El límite inferior puede ser tan bajo como 15.

La dureza Shore A de una composición heterofásica de polipropileno con un módulo de tracción de 100 MPa a 200 MPa es preferentemente inferior a 100, más preferentemente no más de 95. El límite inferior puede ser tan bajo como 60.  
40

45 Para una composición de polipropileno heterofásico con un módulo de tracción de 200 MPa a 400 MPa, la dureza Shore D es preferentemente inferior a 45, más preferentemente menor que 40. El límite inferior puede ser tan bajo como 20.

La dureza Shore A de una composición heterofásica de polipropileno con un módulo de tracción de 200 MPa a 400 MPa es preferentemente inferior a 100. El límite inferior puede ser tan bajo como 75.

50 El índice de fluidez MFR<sub>2</sub> (230 °C, 2,16 kg) de la composición de polipropileno heterofásico no está particularmente limitado. Por lo tanto, el índice de fluidez MFR<sub>2</sub> (230 °C, 2,16 kg) de la composición de polipropileno heterofásico está preferentemente en el intervalo de 0,05 a 100 g/10 min, más preferentemente en el intervalo de 0,10 a 70 g/10 min, como en el intervalo de 0,15 a 50 g/10 min.

55 La composición de polipropileno heterofásico tiene preferentemente una cantidad total de unidades de comonomero determinada por espectroscopía de RMN <sup>13</sup>C de 6,0 a 35,0 % en peso, más preferentemente de 7,5 a 30,0 % en peso y lo más preferentemente de 10,0 a 27,0 % en peso, basado en la cantidad total de la composición de polipropileno heterofásico.

60 Preferentemente, la composición de polipropileno heterofásico tiene una viscosidad intrínseca total iV determinada en decalina a 135 °C de 1,2 a 7,0 dl/g, más preferentemente de 1,5 a 5,5 dl/g y lo más preferentemente de 1,7 a 5,0 dl/g.

Aún más, la composición de polipropileno heterofásico tiene un módulo de almacenamiento G' determinado en análisis mecánico dinámico (DMA) a 23 °C de 20 MPa a 300 MPa, más preferentemente de 30 MPa a 250 MPa y lo más preferentemente de 35 MPa a 200 MPa.  
65

La composición de polipropileno heterofásico tiene preferentemente una temperatura de fusión determinada por

calorimetría diferencial de barrido (DSC) de 135 °C a 165 °C, más preferentemente de 140 °C a 160 °C y lo más preferentemente de 145 °C a 158 °C.

5 Además, la composición de polipropileno heterofásico tiene al menos dos temperaturas de transición vítrea Tg1 y Tg2 determinadas en análisis mecánico dinámico (DMA). Tg1 se atribuye a la fase elastomérica y está preferentemente en el intervalo de -75 °C a -20 °C, más preferentemente en el intervalo de -70 °C a -25 °C y lo más preferentemente en el intervalo de -65 °C a -30 °C.

10 Tg2 se atribuye a la fase de la matriz y está preferentemente en el intervalo de -15 °C a 15 °C, más preferentemente en el intervalo de -10 °C a 10 °C y lo más preferentemente en el intervalo de -5 °C a 5 °C.

### **Resina base polimérica:**

15 La resina base polimérica comprende una fase de matriz y una fase elastomérica dispersada en ella. La fase matriz y la fase elastomérica se polimerizan ambas en presencia de un catalizador de sitio único.

20 La resina base polimérica puede comprender otros componentes poliméricos además de la fase matriz y la fase elastomérica. Estos componentes poliméricos adicionales se pueden introducir en la resina de base polimérica mediante mezcla in situ, es decir, polimerizando los componentes poliméricos adicionales en una o más etapas de polimerización de un proceso de polimerización de etapas múltiples en el que los diferentes componentes poliméricos se polimerizan en presencia de cada uno de ellos, otra o en una etapa de mezcla posterior a la polimerización tal como mezcla en seco o mezcla en estado fundido.

25 Sin embargo, en una realización preferida, la resina base polimérica consiste en la fase de matriz y la fase elastomérica.

30 Las unidades de comonomero de la resina base polimérica se seleccionan preferentemente de etileno y alfa-olefinas con 4 a 12 átomos de carbono. Se prefieren especialmente las unidades de comonomero seleccionadas entre etileno, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno. El más preferido es el etileno.

Las unidades de comonomero de la resina base polimérica se pueden seleccionar de una o más unidades de comonomero seleccionadas de etileno y alfa-olefinas con 4 a 12 átomos de carbono.

35 De este modo, la fase elastomérica puede incluir las mismas unidades de comonomero que la fase de matriz o puede incluir diferentes unidades de comonomero como la fase de matriz.

Se prefiere que las unidades de comonomero de la resina base se seleccionen de un tipo de unidades de comonomero. Como consecuencia, las unidades de comonomero de la fase de matriz y la fase elastomérica son las mismas.

40 En una realización preferida, la fase de matriz y la fase elastomérica solo incluyen unidades de monómero de propileno y unidades de comonomero de etileno.

45 En una composición de polipropileno heterofásico, la fase matriz y la fase elastomérica normalmente no se pueden dividir exactamente entre sí. Para caracterizar la fase matriz y la fase elastomérica de una composición heterofásica de polipropileno se conocen varios métodos. Un método es la extracción de una fracción que contiene en su mayor parte la fase elastomérica con xileno, separando así una fracción soluble en xileno en frío (XCS) de una fracción insoluble en xileno en frío (XCI). La fracción XCS contiene en su mayor parte la fase elastomérica y solo una pequeña parte de la fase de matriz, mientras que la fracción XCI contiene en su mayor parte la fase de matriz y solo una pequeña parte de la fase elastomérica. La extracción con xileno es especialmente adecuada para composiciones heterofásicas de polipropileno con una fase de matriz altamente cristalina, tal como la fase de matriz de homopolímero de propileno o la fase de matriz de copolímero aleatorio de propileno con un bajo contenido de comonomero de no más del 3 % en peso. Para composiciones heterofásicas de polipropileno con una fase de matriz de copolímero al azar de propileno con contenidos de comonomero de más del 3 % en peso, la cantidad de fase de matriz en la fracción XCS es tan alta (alrededor del 5 % en peso o más) que la fracción XCS no se puede usar adecuadamente para la caracterización de la fase elastomérica de la composición heterofásica de polipropileno como la gran cantidad de fase de matriz en la fracción XCS no puede pasarse por alto.

60 Otro método es la separación de una fracción cristalina y una fracción soluble con el método CRYSTEX QC usando triclorobenceno (TCB) como disolvente. Este método se describe a continuación en la sección de métodos de medición. En este método, se separan una de la otra, una fracción cristalina (CF) y una fracción soluble (SF). La fracción cristalina (CF) contiene en su mayor parte la fase matriz y solo una pequeña parte de la fase elastomérica y la fracción soluble (SF) contiene en su mayor parte la fase elastomérica y solo una pequeña parte de la fase matriz. Este método es más adecuado para caracterizar la fase cristalina y la fase elastomérica de las composiciones heterofásicas de polipropileno con una fase de matriz de copolímero al azar de propileno con contenidos de comonomero de más del 3 % en peso aproximadamente, ya que mediante el método CRYSTEX QC solo una pequeña cantidad de la fase de la matriz se separa en la fracción soluble (SF).

Debido a las diferencias en los métodos de separación de la extracción de xileno y el método CRYSTEX QC, las propiedades de las fracciones XCS/XCI por un lado y las fracciones cristalinas/solubles (CF/SF) por otro lado no son exactamente las mismas, lo que significa que las cantidades de fase de la matriz y la fase elastomérica pueden diferir, así como las propiedades.

La resina base polimérica tiene preferentemente una cantidad de fracción XCS del 40 % en peso al 75 % en peso, más preferentemente del 45 % en peso al 70 % en peso y lo más preferentemente del 47 % en peso al 67 % en peso, basado en la cantidad total de la resina base polimérica.

Preferentemente, la fracción XCS tiene un contenido de comonomero del 10 % en peso al 45 % en peso, más preferentemente del 15 % en peso al 40 % en peso y lo más preferentemente del 17 % en peso al 35 % en peso, basado en la cantidad total de unidades de monómero en la fase XCS.

De este modo, la cantidad restante de unidades de monómero de la fracción XCS que constituye hasta el 100 % en peso es la cantidad de unidades de monómero de propileno.

Las unidades de comonomero de la fracción XCS se seleccionan preferentemente de una o más unidades de comonomero seleccionadas entre etileno y alfa-olefinas con 4 a 12 átomos de carbono, más preferentemente, las unidades de comonomero se seleccionan de etileno, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno.

Se prefiere que la fase de XCS solo contenga un tipo de unidades de comonomero como se ha definido anteriormente.

En una realización especialmente preferida, las unidades de comonomero de la fracción XCS son unidades de comonomero de etileno.

Además, la fracción XCS tiene preferentemente una viscosidad intrínseca  $\eta_{inh}$  de 1,0 dl/g a 7,0 dl/g, más preferentemente de 1,3 dl/g a 5,0 dl/g, y lo más preferentemente de 1,5 dl/g a 4,0 dl/g.

La fracción XCI está preferentemente presente en la resina base en una cantidad del 25 % en peso al 60 % en peso, más preferentemente del 30 % en peso al 55 % en peso y lo más preferentemente del 33 % en peso al 53 % en peso, basado en la cantidad total de la resina base polimérica.

Preferentemente, la fracción XCI tiene un contenido de comonomero del 0,1 % en peso al 15 % en peso, más preferentemente del 0,5 % en peso al 12 % en peso y lo más preferentemente del 0,7 % en peso al 10 % en peso, basado en la cantidad total de unidades de monómero en la fracción XCI.

De este modo, la cantidad restante de unidades de monómero de la fracción XCI que constituye hasta el 100 % en peso es la cantidad de unidades de monómero de propileno.

Las unidades de comonomero de la fracción XCI se seleccionan preferentemente de una o más unidades de comonomero seleccionadas entre etileno y alfa-olefinas con 4 a 12 átomos de carbono, más preferentemente, las unidades de comonomero se seleccionan de etileno, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno.

Se prefiere que la fracción XCI solo contenga un tipo de unidades de comonomero como se definió anteriormente.

En una realización especialmente preferida, las unidades de comonomero de la fracción XCI son unidades de comonomero de etileno

#### 50 **Fracción cristalina de la medición CRYSTEX QC:**

La fracción cristalina (CF) de la medición CRYSTEX QC está preferentemente presente en la resina base polimérica en una cantidad del 20 % en peso a menos del 55 % en peso, más preferentemente del 25 % en peso al 53 % en peso, lo más preferentemente del 30 % en peso al 52 % en peso, basado en la cantidad total de resina base polimérica.

Preferentemente, la fracción cristalina (CF) tiene un contenido de comonomero de hasta el 6,0 % en peso, como del 0,1 % en peso al 6,0 % en peso, más preferentemente del 0,5 % en peso al 5,0 % en peso y lo más preferentemente del 0,7 % en peso al 4,0 % en peso, basado en la cantidad total de unidades monoméricas en la fracción cristalina (CF).

De este modo, la cantidad restante de unidades de monómero de la fracción cristalina (CF) que llega hasta el 100 % en peso es la cantidad de unidades de monómero de propileno.

Las unidades de comonomero de la fracción cristalina (CF) se seleccionan preferentemente entre una o más unidades de comonomero seleccionadas entre etileno y alfa-olefinas con 4 a 12 átomos de carbono, más preferentemente, las unidades de comonomero se seleccionan de etileno, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno.

Se prefiere que la fracción cristalina (CF) solo contenga un tipo de unidades de comonomero como se definió anteriormente.

5 En una realización especialmente preferida, las unidades de comonomero de la fracción cristalina (CF) son unidades de comonomero de etileno

Además, la fracción cristalina (CF) tiene preferentemente una viscosidad intrínseca  $iV$  de 1,0 dl/ga 7,0 dl/g, más preferentemente de 1,3 dl/ga 5,0 dl/g, y lo más preferentemente de 1,4 dl/ga 4,0 dl/g, como de 1,5 dl/g a 3,5 dl/g.

10

**Fracción soluble (SF) de la medición CRYSTEX QC:**

La fracción soluble (SF) de la medición CRYSTEX QC está preferentemente presente en la resina base polimérica en una cantidad de más del 45 % en peso al 80 % en peso, más preferentemente del 47 % en peso al 75 % en peso, lo más preferentemente del 48 % en peso al 70 % en peso, basado en la cantidad total de resina base polimérica.

15

La fracción soluble (SF) tiene un contenido de comonomero del 17 % en peso al 55 % en peso, más preferentemente del 19 % en peso al 52 % en peso y lo más preferentemente del 20 % en peso al 50 % en peso, basado en la cantidad total de unidades monoméricas en la fracción soluble (SF).

20

De este modo, la cantidad restante de unidades de monómero de la fracción soluble (SF) que llega hasta el 100 % en peso es la cantidad de unidades de monómero de propileno.

Las unidades de comonomero de la fracción soluble (SF) se seleccionan preferentemente entre una o más unidades de comonomero seleccionadas entre etileno y alfa-olefinas con 4 a 12 átomos de carbono, más preferentemente, las unidades de comonomero se seleccionan de etileno, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno.

25

Se prefiere que la fracción soluble (SF) solo contenga un tipo de unidades de comonomero como se ha definido anteriormente.

30

En una realización especialmente preferida, las unidades de comonomero de la fracción soluble (SF) son unidades de comonomero de etileno

Además, la fracción soluble (FS) tiene una viscosidad intrínseca  $iV$  de 1,2 dl/g a 7,0 dl/g, preferentemente de 1,5 dl/ga 6,0 dl/g, y lo más preferentemente de 1,7 dl/g a 5,0 dl/g, como de 1,8 dl/g a 4,5 dl/g.

35

Preferentemente, la relación entre la viscosidad intrínseca de la fracción soluble (SF) y la viscosidad intrínseca de la fracción cristalina (CF),  $iV_{SF} / iV_{CF}$ , es de 0,6 a 1,8, más preferentemente de 0,7 a 1,6 y lo más preferentemente de 0,8 a 1,5.

40

Preferentemente, la relación entre la viscosidad intrínseca de la fracción soluble (SF) y la viscosidad intrínseca de la composición heterofásica de polipropileno,  $iV_{SF} / iV_{HECO}$ , es de 0,6 a 1,7, más preferentemente de 0,7 a 1,4 y lo más preferentemente de 0,8 a 1,3.

45 **Proceso**

En un aspecto adicional, la presente invención también se refiere a un proceso para preparar la composición heterofásica de polipropileno como se ha definido anteriormente o a continuación que comprende las etapas de:

50

a) polimerizar propileno y, opcionalmente, unidades de comonomero seleccionadas de etileno o alfa-olefinas con 4 a 12 átomos de carbono en un primer reactor de polimerización en presencia de un catalizador de sitio único para producir una primera mezcla de polimerización que comprende un primer homo o copolímero de propileno y el catalizador de sitio único;

55

b) transferir la primera mezcla de polimerización a un segundo reactor de polimerización;  
c) polimerizar unidades de propileno y comonomero seleccionadas de etileno o alfa-olefinas con 4 a 12 átomos de carbono en dicho segundo reactor de polimerización en presencia de dicho catalizador de sitio único para producir una segunda mezcla de polimerización que comprende un segundo copolímero de propileno, dicho primer homo o copolímero de propileno y el catalizador de sitio único, en donde la relación en peso de dicho primer homo o copolímero de propileno a dicho segundo copolímero de propileno está en el intervalo de 20:80 a 55:45;

60

d) retirar dicha segunda mezcla de polimerización de dicho segundo reactor de polimerización; y  
e) combinar dicha segunda mezcla de polimerización opcionalmente con la adición de aditivos para formar la composición heterofásica de polipropileno.

**Polimerización:**

65

Preferentemente, la fase de matriz de la resina base polimérica se polimeriza antes que la fase elastomérica de la

resina base polimérica en el proceso de la presente invención. De este modo, preferentemente, la fase matriz constituye el primer homo o copolímero de propileno polimerizado en la etapa a) del proceso y la fase elastomérica constituye el segundo copolímero de propileno polimerizado en la etapa c) del proceso.

5 Una persona experta en la materia entiende bien que el primer homo o copolímero de propileno que refleja preferentemente la fase de la matriz generalmente no es idéntico a la fracción cristalina (CF) en la medición CRYSTEX QC y que el segundo copolímero de propileno que refleja preferentemente la fase elastomérica generalmente no es idéntico a la fracción soluble (SF) en la medición de CRYSTEX QC.

10 La etapa a) del proceso puede llevarse a cabo en un único reactor de polimerización. En dicha realización, la fase de matriz es un homopolímero o copolímero de propileno unimodal. La etapa a) del proceso también puede llevarse a cabo en dos o más reactores de polimerización, tal como 2, 3 o 4 reactores de polimerización, lo más preferentemente 2 reactores de polimerización, conectados en serie.

15 Esto significa que en un primer reactor de polimerización de la etapa de proceso a) se polimeriza una primera parte del primer homo o copolímero de propileno en presencia de un catalizador de sitio único para producir una primera parte de una primera mezcla de polimerización que comprende una primera parte del primer homo o copolímero de propileno y el catalizador de sitio único, transferir la primera parte de la primera mezcla de polimerización a un segundo reactor de polimerización de la etapa a) del proceso y polimerizar una segunda parte del primer homo o copolímero  
20 de propileno en presencia del catalizador de sitio único en presencia de dicha primera parte del primer homo o copolímero de propileno para producir una segunda parte de la primera mezcla de polimerización que comprende la primera y la segunda parte del primer homo o copolímero de propileno y el catalizador de sitio único.

25 Estas etapas de proceso pueden repetirse más en uno o más reactores de polimerización posteriores adicionales de la etapa de proceso a).

En otra realización, la segunda parte de la primera mezcla de polimerización refleja la primera mezcla de polimerización de la etapa de proceso a) que luego se transfiere al segundo reactor de polimerización en la etapa de proceso b).

30 Las condiciones de polimerización en el primer, segundo y opcionalmente posterior(es) reactor(es) de polimerización de la etapa a) del proceso pueden ser comparables. En dicha realización, la fase de matriz es un homopolímero o copolímero de propileno unimodal.

35 Como alternativa, las condiciones de polimerización en el primer, segundo y opcionalmente posterior(es) reactor(es) de polimerización de la etapa a) del proceso pueden ser diferentes entre sí, especialmente en una o más de las temperaturas de polimerización, presión de polimerización, alimentación de comonomero o alimentación de agente de transferencia de cadena. En dicha realización, la fase de matriz es un homopolímero o copolímero de propileno multimodal. En el caso de dos reactores de polimerización en serie de dicha realización, la fase de matriz es un homopolímero o copolímero de propileno bimodal.

40 En dicha realización, es posible polimerizar un homopolímero de propileno en uno o más de los reactores de polimerización y un copolímero aleatorio de propileno en uno o más de los reactores de polimerización. En dicha realización, la fase de matriz es un copolímero de propileno multimodal que comprende una fracción de homopolímero de propileno y una fracción de copolímero aleatorio de propileno. Se prefiere especialmente que se polimerice un  
45 homopolímero de propileno en un reactor de polimerización y se polimerice un copolímero aleatorio de propileno en el otro reactor de polimerización de una secuencia de dos reactores para polimerizar una fase de matriz con una fracción de homopolímero de propileno y una fracción de copolímero aleatorio de propileno.

50 No existe una preferencia especial en la secuencia de polimerización de las fracciones de la fase de matriz.

Preferentemente, la fase elastomérica de la resina base polimérica se polimeriza después y en presencia de la fase matriz de la resina base polimérica en el proceso de la presente invención.

55 De este modo, preferentemente, la fase elastomérica constituye el segundo copolímero de propileno polimerizado en la etapa c) del proceso y la fase matriz constituye el primer homo o copolímero de propileno polimerizado en la etapa a) del proceso.

60 La etapa c) del proceso puede llevarse a cabo en un solo reactor de polimerización. En dicha realización, la fase elastomérica es un copolímero de propileno unimodal.

La etapa de proceso c) también puede llevarse a cabo en dos o más reactores de polimerización, tal como 2, 3 o 4 reactores de polimerización, lo más preferentemente 2 reactores de polimerización, conectados en serie.

65 Esto significa que en un primer reactor de polimerización de la etapa de proceso c) se polimeriza una primera parte del segundo copolímero de propileno en presencia de un catalizador de sitio único para producir una primera parte de una segunda mezcla de polimerización que comprende una primera parte del segundo propileno. copolímero, el primer

- homo o copolímero de propileno y el catalizador de sitio único, transferir la primera parte de la segunda mezcla de polimerización a un segundo reactor de polimerización de la etapa de proceso c) y polimerizar una segunda parte del segundo copolímero de propileno en presencia del catalizador de sitio único en presencia de dicha primera parte del segundo copolímero de propileno para producir una segunda parte de la segunda mezcla de polimerización que comprende la primera y la segunda parte del segundo copolímero de propileno, el primer homo o copolímero de propileno y el catalizador de sitio único.
- Estas etapas de proceso pueden repetirse más en uno o más reactores de polimerización posteriores adicionales de la etapa de proceso c).
- En otra realización, la segunda parte de la segunda mezcla de polimerización refleja la segunda mezcla de polimerización de la etapa de proceso c) que después se retira del segundo reactor de polimerización de la etapa de proceso c) en la etapa de proceso d).
- Las condiciones de polimerización en el (los) reactor(es) de polimerización primero, segundo y opcionalmente subsiguiente(s) de la etapa c) del proceso pueden ser comparables. En dicha realización, la fase elastomérica es un copolímero de propileno unimodal.
- Como alternativa, las condiciones de polimerización en el (los) reactor (es) de polimerización primero, segundo y opcionalmente subsiguiente (s) de la etapa c) del proceso pueden ser diferentes entre sí, especialmente en una o más de las temperaturas de polimerización, presión de polimerización, alimentación de comonomero o alimentación de agente de transferencia de cadena. En dicha realización, la fase elastomérica es un copolímero de propileno multimodal. En el caso de dos reactores de polimerización en serie de dicha realización, la fase elastomérica es un copolímero de propileno bimodal.
- En dicha realización, es posible polimerizar copolímeros de propileno con diferentes comonomeros en los dos o más reactores de polimerización. En dicha realización, la fase elastomérica es un copolímero de propileno multimodal que comprende una fracción de copolímero de propileno con un comonomero y una fracción de copolímero de propileno con otro comonomero.
- No existe una preferencia especial en la secuencia de polimerización de las fracciones de la fase elastomérica.
- Preferentemente, el primer reactor de polimerización está funcionando en masa, como un reactor de bucle y todos los reactores de polimerización posteriores, preferentemente incluyendo el segundo reactor o los reactores de polimerización posteriores opcionales de la etapa a) del proceso, están funcionando en fase gaseosa.
- Se prefiere que las etapas de polimerización del proceso de la presente invención se lleven a cabo en un reactor de polimerización en masa, preferentemente en un reactor de bucle, seguido de uno o más, tal como 1, 2, 3 o 4, preferentemente 1 o 2 reactores en fase gaseosa, conectados en serie.
- La etapa de proceso a) también puede estar precedido por una etapa de prepolimerización. En dicha realización se prefiere que las etapas de polimerización del proceso de la presente invención se lleven a cabo en un reactor de prepolimerización, seguido de un reactor de polimerización en masa, preferentemente en un reactor de bucle, seguido de uno o más, tal como 1, 2, 3 o 4, preferentemente 1 o 2 reactores en fase gaseosa, conectados en serie.
- Las condiciones de polimerización, como la temperatura de polimerización, presión de polimerización, alimentación de propileno, alimentación de comonomero, alimentación del agente de transferencia de cadena o el tiempo de residencia de las diferentes etapas de polimerización no están particularmente limitadas. Es bien conocido por un experto en la materia cómo ajustar estas condiciones de polimerización para ajustar las propiedades del primer homo o copolímero de propileno y el segundo copolímero de propileno.
- El tiempo de residencia en las etapas a) y c) del proceso se selecciona preferentemente de modo que la relación en peso del primer homo o copolímero de propileno al segundo copolímero de propileno esté en el intervalo de 20:80 a 55:45.
- Preferentemente, la relación en peso de dicho primer homo o copolímero de propileno a dicho segundo copolímero de propileno está en el intervalo de 25:75 a 53:47, más preferentemente en el intervalo de 30:70 a 50:50, lo más preferentemente en el intervalo de 35:65 a 47:53.
- Adecuadamente, las etapas de polimerización del proceso de la presente invención se llevan a cabo en un proceso de "bucle-fase gaseosa", como el desarrollado por Borealis y conocido como tecnología BORSTAR™. Ejemplos de este proceso se describen en los documentos EP 0 887 379, WO 92/12182, WO 2004/000899, WO 2004/111095, WO 99/24478, WO 99/24479 y WO 00/68315. Estas solicitudes de patente también describen condiciones de polimerización adecuadas. Otro proceso adecuado es el proceso en fase gaseosa en suspensión denominado proceso Spheripol™.

**Catalizador de sitio único:**

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

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

10 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.

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

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

25

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.

30 En las definiciones siguientes, la expresión hidrocarbilo  $C_{1-20}$  por tanto incluye un alquilo  $C_{1-20}$ , alqueno  $C_{2-20}$ , alquino  $C_{2-20}$ , cicloalquilo  $C_{3-20}$ , cicloalqueno  $C_{3-20}$ , grupos arilo  $C_{6-20}$ , grupos alquilarilo  $C_{7-20}$  o grupos arilalquilo  $C_{7-20}$  o por supuesto mezclas de estos grupos tales como cicloalquilo sustituido con alquilo. Los grupos hidrocarbilo lineales y ramificados pueden no contener unidades cíclicas. Los grupos hidrocarbilo alifático pueden no contener anillos arilo.

35 A menos que se indique otra cosa, los grupos hidrocarbilo  $C_{1-20}$  preferidos son alquilo  $C_{1-20}$ , cicloalquilo  $C_{4-20}$ , grupos cicloalquilalquilo ( $C_{5-20}$ ), 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  $C_{1-8}$ . Lo más especialmente preferido los grupos hidrocarbilo son metilo, etilo, propilo, isopropilo, *tert*-butilo, isobutilo, cicloalquilo  $C_{5-6}$ , ciclohexilmetilo, fenilo o bencilo.

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

45 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.

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.

50 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 el presente documento designa la cantidad de polímero producido por peso unitario del catalizador.

55 El catalizador de sitio único es preferentemente un catalizador de metaloceno. La preparación del catalizador de metaloceno puede llevarse a cabo de acuerdo con, o de forma análoga a, los métodos conocidos a partir de la bibliografía y que están dentro del conocimiento del experto en la materia. 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.

60 El compuesto de metaloceno puede tener la siguiente fórmula:



en donde:

5 cada Cp independientemente es un ligando homo o heterociclopentadienilo condensado y/o sustituido o sin sustituir, por ejemplo, un ciclopentadienilo sustituido o sin sustituir, indenilo sustituido o sin sustituir o ligando fluorenilo sustituido o sin sustituir; el uno o más sustituyente o sustituyentes estando seleccionados preferentemente de halógeno, hidrocarbilo (por ejemplo, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, alquenilo C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>, alquinilo C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>, cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>, arilo C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> o arilalquilo C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>), cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub> que contiene 1, 2, 3 o 4 heteroátomo(s) en el resto de anillo, heteroarilo C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, -SiR<sup>n</sup><sub>3</sub>, -OSiR<sup>n</sup>, -SR<sup>n</sup>, -PR<sup>n</sup><sub>2</sub> o -NR<sup>n</sup><sub>2</sub>, cada R<sup>n</sup> es independientemente un hidrógeno o hidrocarbilo, por ejemplo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, alquenilo C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>, alquinilo C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>, cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub> o arilo C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>; o por ejemplo en el caso de -NR<sup>n</sup><sub>2</sub>, dos sustituyentes R<sup>n</sup> pueden formar un anillo, por ejemplo, un anillo de cinco o seis miembros, junto con el átomo de nitrógeno en donde están unidos.

15 T es un puente de 1-3 átomos, por ejemplo, un puente de 1-2 átomos de C o 1-2 heteroátomos, en donde el(los) 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<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, tri(alquil C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)sililo, tri(alquil C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)siloxi o arilo C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>; 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<sup>1</sup><sub>2</sub>, en donde cada R<sup>1</sup> es independientemente un resto alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, arilo C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> o tri(alquil C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)sililo, tal como un resto trimetilsililo.

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

25 Cada A es independientemente un ligando sigma, tales como H, halógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, alquenilo C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>, alquinilo C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>, cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>, arilo C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>, ariloxi C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>, arilalquilo C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>, arilalquenilo C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>, -CH<sub>2</sub>-Y, en donde Y es arilo C<sub>6</sub>-20, heteroarilo C<sub>6</sub>-20, alcoxi C<sub>1</sub>-20, ariloxi C<sub>6</sub>-20, -NR<sup>n</sup><sub>2</sub>, -SiR<sup>n</sup><sub>3</sub> u OSiR<sup>n</sup><sub>3</sub>, -SR<sup>n</sup>, -PR<sup>n</sup><sub>3</sub>, -SiR<sup>n</sup><sub>3</sub>, -OSiR<sup>n</sup><sub>3</sub> o -NR<sup>n</sup><sub>2</sub>; cada R<sup>n</sup> es independientemente hidrógeno o hidrocarbilo, por ejemplo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, alquenilo C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>, alquinilo C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>, cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub> o arilo C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>; o por ejemplo en el caso de -NR<sup>n</sup><sub>2</sub>, dos sustituyentes R<sup>n</sup> pueden formar un anillo, por ejemplo, un anillo de cinco o seis miembros, junto con el átomo de nitrógeno en donde están unidos.

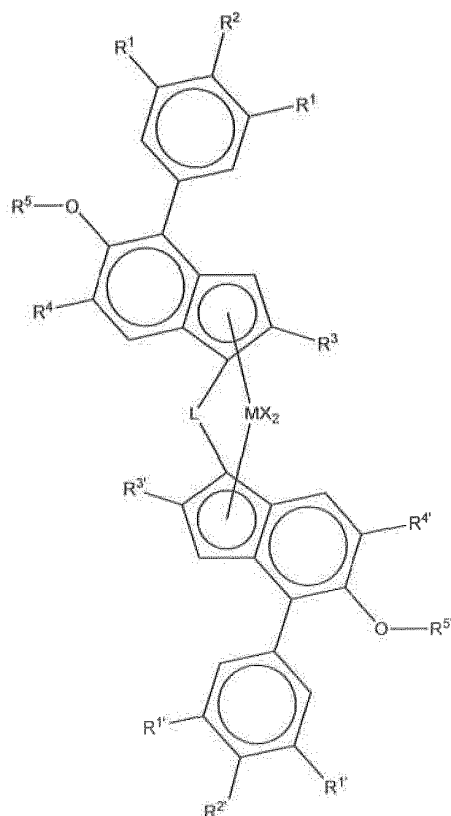
30 Cada uno de los restos anteriormente mencionados solos o como parte de un resto como sustituyente para Cp, A, R<sup>n</sup> o R<1> puede además estar sustituido, por ejemplo, con un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> que puede contener átomos de Si y/u O;

n es 1 o 2, p. ej., 1,

m es 1, 2 o 3, por ejemplo, 1 o 2,

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

Por tanto, mientras que generalmente la invención es aplicable a un catalizador de sitio único estereoespecífico, la composición de polipropileno heterofásico se prepara preferentemente en presencia de un metaloceno de fórmula (I).



(Fórmula (I))

en donde

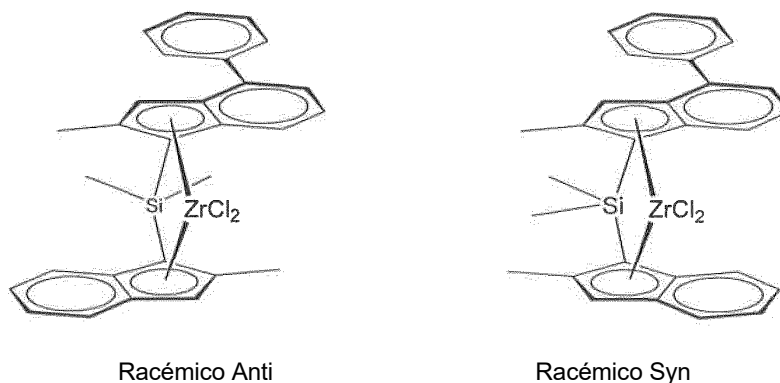
- 5 M es circonio o hafnio;  
 cada X independientemente es un ligando donante sigma  
 L es un puente divalente seleccionado entre  $-R'_2C-$ ,  $-R'_2C-CR'_{2-}$ ,  $-R'_2Si-$ ,  $-R'_2Si-SiR'_{2-}$ ,  $-R'_2Ge-$ , en cada R' es  
 independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarbilo  $C_1-C_{20}$  que contiene opcionalmente uno o más  
 10 heteroátomos del Grupo 14-16 de la tabla periódica o átomos de flúor, u opcionalmente dos grupos R' tomados  
 juntos pueden formar un anillo;  
 $R^1$  y  $R^1$  son cada uno independientemente hidrógeno, arilo  $C_5-C_{10}$  o un grupo  $-CH(R_x)_2$  en donde cada  $R^x$  es  
 independientemente H o un grupo hidrocarbilo  $C_1-10$  y opcionalmente los dos  $R^x$  tomados juntos pueden formar un  
 anillo,  
 15  $R^2$  y  $R^2$  son cada uno independientemente hidrógeno, arilo  $C_5-C_{10}$  o un grupo  $-C(R^y)_3$  en donde cada  $R^y$  es  
 independientemente H o un grupo hidrocarbilo  $C_1-10$ , u opcionalmente dos o tres grupos  $R^y$  tomados juntos pueden  
 formar un anillo, donde al menos uno de  $R^1$  o  $R^2$  y uno de  $R^1$  o  $R^2$  es diferente de hidrógeno y donde  $R^2$  junto con  
 uno de  $R^1$ , así como  $R^2$  junto con uno de  $R^1$  pueden ser parte de un anillo mono o multicíclico adicional condensado  
 en el anillo de fenilo  
 20  $R^3$  y  $R^3$  son cada uno independientemente un grupo hidrocarbilo  $C_1$  a  $C_6$  lineal o un grupo hidrocarbilo  $C_4$  a  $C_{10}$   
 ramificado o cíclico, donde los grupos no están ramificados en la posición  $\alpha$   
 $R^4$  y  $R^4$  son cada uno independientemente un grupo hidrocarbilo terciario  $C_4$  a  $C_{10}$   
 $R^5$  y  $R^5$  son cada uno independientemente un grupo alquilo  $C_1$  a  $C_{10}$  lineal o ramificado o un  
 grupo arilo  $C_5-C_{10}$  y  
 25 (ii) un cocatalizador que comprende un compuesto de un metal del grupo 13.

Los complejos pueden ser asimétricos o simétricos. Asimétrico significa simplemente que los dos ligandos de indenilo  
 que forman el metalloceno 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.  
 Los complejos simétricos se basan en dos ligandos de indenilo idénticos.

Preferentemente, los complejos usados de acuerdo con la invención son simétricos.

Los complejos son metallocenos de bisindenilo quirales con puentes racémicos. Los metallocenos son simétricos  $C_2$  o  
 simétricos  $C_1$ . Cuando son simétricos  $C_1$ , aún mantienen una simetría pseudo- $C_2$  ya que mantienen la simetría  $C_2$  en  
 35 las proximidades del centro del metal, aunque no en la periferia del ligando. Por naturaleza de su química, tanto una  
 forma meso como un par de enantiómeros racémicos (en el caso de complejos simétricos  $C_2$ ) o pares de enantiómeros

- 5 anti y sin (en el caso de complejos simétricos  $C_1$ ) se forman durante la síntesis de los complejos. En este contexto, racémico o racémico-anti significa que los dos ligandos de indenilo están orientados en direcciones opuestas con respecto al plano ciclopentadienilo-metal-ciclopentadienilo, mientras que meso o racémico-sin significa que los dos ligandos de indenilo están orientados en la misma dirección con respecto al plano ciclopentadienil-metal-ciclopentadienilo, como se muestra en la Figura a continuación.



La fórmula (I) pretende cubrir todas estas configuraciones.

- 10 Se prefiere que los metallocenos se empleen como isómeros racémicos o anti-racémicos. De manera ideal, por lo tanto, al menos el 95,0 % en moles, tal como al menos el 98,0 % en moles, especialmente al menos el 99,0 % en moles del metalloceno está en forma racémica o racémica antiisomérica.

En los catalizadores se aplican las siguientes preferencias:

- 15 M es circonio o hafnio, preferentemente circonio.

En las definiciones siguientes, el término grupo hidrocarbilo incluye grupos alquilo, grupos alquenilo, grupos alquinilo, grupos cicloalquilo, grupos cicloalquenilo, grupos arilo, grupos alquilarilo o grupos arilalquilo o, por supuesto, mezclas de estos grupos tales como cicloalquilo sustituido por alquilo.

- 20 Cada X es independientemente un ligando donador sigma.

- 25 Por lo tanto, cada X puede ser igual o diferente, y es preferentemente un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo alquilo o alcoxi  $C_{1-20}$  lineal o ramificado, cíclico o acíclico, un grupo arilo  $C_{6-20}$ , un grupo alquilarilo  $C_{7-20}$  o un grupo arilalquilo  $C_{7-20}$ ; que contiene opcionalmente que contiene opcionalmente uno o más heteroátomos del Grupo 14-16 de la tabla periódica.

El término halógeno incluye flúor, cloro, bromo y yodo, preferentemente grupos de cloro.

- 30 El término heteroátomos que pertenecen a los grupos 14-16 de la tabla periódica incluye, por ejemplo, Si, N, O o S.

Más preferentemente, cada X es independientemente un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo alquilo  $C_{1-6}$  o alcoxi  $C_{1-6}$  lineal o ramificado, un grupo fenilo o bencilo.

- 35 Aún más preferentemente, cada X es independientemente un átomo de halógeno, un grupo alquilo  $C_{1-4}$  o alcoxi  $C_{1-4}$  lineal o ramificado, un grupo fenilo o bencilo.

Lo más preferentemente, cada X es independientemente cloro, bencilo o un grupo metilo.

- 40 Preferentemente ambos grupos X son los mismos.

Las opciones más preferidas para ambos grupos X son dos grupos cloruro, dos metilo o dos bencilo.

- 45 L es un puente divalente seleccionado entre  $-R'_2C-$ ,  $-R'_2C-CR'_2-$ ,  $-R'_2Si-$ ,  $-R'_2Si-SiR'_2-$ ,  $-R'_2Ge-$ , en cada R' es independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarbilo  $C_1-C_{20}$  que contiene opcionalmente uno o más heteroátomos del Grupo 14-16 de la tabla periódica o átomos de flúor y opcionalmente dos grupos R' tomados juntos pueden formar un anillo. El término heteroátomos que pertenecen a los grupos 14-16 de la tabla periódica incluye, por ejemplo, Si, N, O o S.

- 50 Preferentemente L es dimetilsililo, metilciclohexilsililo (es decir Me-Si-ciclohexilo), etileno o metileno.

- R<sup>1</sup> y R<sup>1'</sup> cada uno de es independientemente hidrógeno, arilo C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub> o un grupo -CH(R<sup>x</sup>)<sub>2</sub> en donde cada R<sup>x</sup> es independientemente H o un grupo hidrocarbilo C<sub>1-10</sub> y opcionalmente los dos R<sup>x</sup> tomados juntos pueden formar un anillo,
- 5 R<sup>2</sup> y R<sup>2'</sup> cada uno de es independientemente hidrógeno, arilo C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub> o un grupo -C(R<sup>y</sup>)<sub>3</sub> en donde cada R<sup>y</sup> es independientemente H o un grupo hidrocarbilo C<sub>1-10</sub>, u opcionalmente dos o tres grupos R<sup>y</sup> tomados juntos pueden formar un anillo.
- Al menos uno de R<sup>1</sup> o R<sup>2</sup> y uno de R<sup>1'</sup> o R<sup>2'</sup> es diferente de hidrógeno. Esto significa que los grupos fenilo en la posición 4 de ambos ligandos de indenilo están sustituidos por al menos un sustituyente diferente del hidrógeno.
- 10 Los grupos fenilo en la posición 4 de ambos ligandos de indenilo pueden, por lo tanto, estar sustituidos por uno, dos o tres sustituyentes distintos de hidrógeno.
- 15 En otras realizaciones, R<sup>2</sup> junto con uno de R<sup>1</sup>, así como R<sup>2'</sup> junto con uno de R<sup>1'</sup> pueden ser parte de un anillo mono o multicíclico adicional condensado en el anillo de fenilo. El nuevo anillo es preferentemente de 5 o 6 miembros o los grupos forman preferentemente dos nuevos anillos, tales como un anillo adicional de cinco y seis miembros.
- 20 El nuevo anillo o anillos pueden ser alifáticos o aromáticos.
- De esta forma se pueden formar grupos, tales como 2-naftilo, 5- o 6-(indanilo), 5- o 6-(1,1-dialquil-1H-indenilo), 6-(1,2,3,4-tetrahidronaftilo), 6-(1,1,4,4-tetrametil-1,2,3,4-tetrahidronaftilo), 5- o 6-(N-alquil-indolilo), 5- o 6-(N-alquilindolinilo), 2- o 3-(N-alquilcarbazolilo), 5- o 6-benzotiofenilo.
- 25 Preferentemente, R<sup>1</sup> y R<sup>1'</sup> son iguales y son hidrógeno o un grupo -CH(R<sup>x</sup>)<sub>2</sub>, en donde cada R<sup>x</sup> es independientemente H o un grupo hidrocarbilo C<sub>1-3</sub>.
- Más preferentemente, R<sup>1</sup> y R<sup>1'</sup> son hidrógeno o un grupo -CH(R<sup>x</sup>)<sub>2</sub> en donde cada R<sup>x</sup> es H, es decir el grupo es metilo.
- 30 Preferentemente, R<sup>2</sup> y R<sup>2'</sup> también son iguales y son hidrógeno o un grupo -C(R<sup>y</sup>)<sub>3</sub>, en donde cada R<sup>y</sup> es H o un grupo hidrocarbilo C<sub>1-3</sub>.
- Más preferentemente, R<sup>2</sup> y R<sup>2'</sup> son hidrógeno o un grupo -C(R<sup>y</sup>)<sub>3</sub> en donde cada R<sup>y</sup> es un grupo alquilo C<sub>1</sub>, es decir el grupo es un grupo *terc*-butilo.
- 35 Se prefiere especialmente que en el complejo de fórmula (I) R<sup>1</sup> y R<sup>1'</sup> o R<sup>2</sup> y R<sup>2'</sup> sean hidrógeno.
- En este caso, los grupos fenilo en la posición 4 de ambos ligandos de indenilo están ambos sustituidos en la posición 4' de los grupos fenilo o en la posición 3' y 5' de los grupos fenilo.
- 40 Está dentro del alcance de la invención que los dos grupos 4-fenilo sean diferentes (por ejemplo, 3,5-dimetilfenilo en un indeno y 3,5-dietilfenilo en el otro) o iguales. Como alternativa, los dos sustituyentes 3,5 en cada grupo 4-fenilo pueden ser diferentes (por ejemplo, 3-metil-5-propilo) o iguales.
- 45 Se prefiere que los dos sustituyentes 3,5 de cada grupo fenilo sean iguales. Se prefiere que los dos grupos fenilo de la posición 4 sean iguales. Más preferentemente, los grupos 4-fenilo son iguales en ambos ligandos y ambos sustituyentes en 3,5 son iguales.
- Incluso más preferido es que los grupos fenilo en la posición 4 de los ligandos de indenilo sean ambos un grupo 3,5-dimetilfenilo (3,5-Me<sub>2</sub>Ph) o ambos sean un grupo 4-*terc*-butilfenilo (4-tBu-Ph).
- 50 R<sup>3</sup> y R<sup>3'</sup> son cada uno independientemente un grupo hidrocarbilo C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub> lineal o un grupo hidrocarbilo C<sub>4</sub> a C<sub>10</sub> ramificado o cíclico, por lo que los grupos no están ramificados en posición α.
- 55 Ejemplos adecuados de hidrocarbilo C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub> lineal son grupos alquilo como metilo, etilo, n-propilo, n-butilo, n-propilo y n-hexilo.
- Ejemplos adecuados para grupos hidrocarbilo C<sub>4</sub> a C<sub>10</sub> ramificados o cíclicos, que no están ramificados en la posición α, son bencilo, iso-butilo, isopentilo, isohexilo, 2-(ciclohexilmetilo), etc.
- 60 Preferentemente, R<sup>3</sup> y R<sup>3'</sup> son un grupo alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub> lineal, más preferentemente un grupo alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>2</sub> e incluso más preferentemente un grupo metilo.
- 65 R<sup>3</sup> y R<sup>3'</sup> pueden ser iguales o diferentes, preferentemente son iguales.
- R<sup>4</sup> y R<sup>4'</sup> son cada uno independientemente un grupo hidrocarbilo terciario de C<sub>4</sub> a C<sub>10</sub>.

Ejemplos adecuados de grupos hidrocarbilo terciarios C<sub>4</sub> a C<sub>10</sub> son *terc*-butilo, 1-adamantilo, 1,1-dimetilbencilo, etc.

5 Preferentemente R<sup>4</sup> y R<sup>4'</sup> son un grupo alquilo terciario C<sub>4</sub> a C<sub>6</sub>, más preferentemente un *terc*-butilo. R<sup>4</sup> y R<sup>4'</sup> pueden ser iguales o diferentes, preferentemente son iguales.

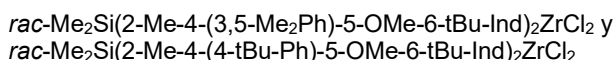
R<sup>5</sup> y R<sup>5'</sup> son cada uno independientemente un grupo alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub> lineal o ramificado o un grupo arilo C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>.

10 Preferentemente R<sup>5</sup> y R<sup>5'</sup> son cada uno independientemente un grupo alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub> lineal o ramificado o un grupo fenilo y más preferentemente un grupo alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub> lineal.

Incluso más preferentemente R<sup>5</sup> y R<sup>5'</sup> son iguales y lo más preferentemente R<sup>5</sup> y R<sup>5'</sup> ambos son metilo.

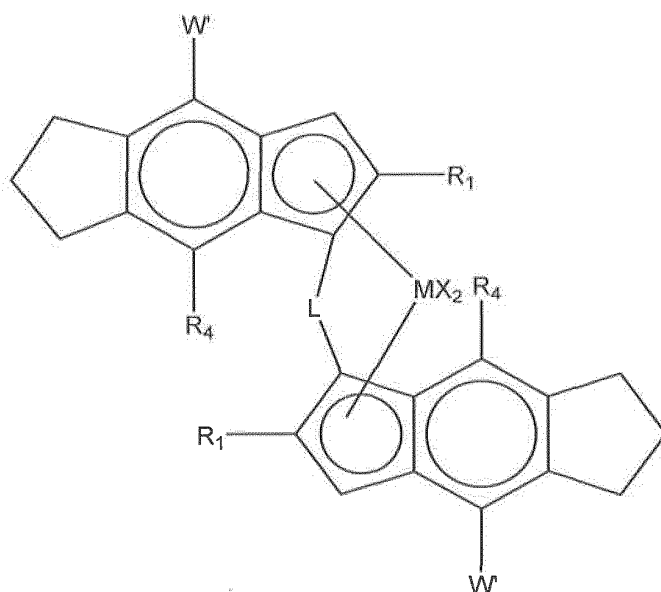
Compuestos particulares incluyen:

15



20

Otro catalizador de sitio único adecuado para polimerizar la composición heterofásica de polipropileno de la presente invención comprende (i) un metalloceno de fórmula (II)



(Fórmula (II))

en donde

25

M es Zr o Hf;

cada R<sub>1</sub> es un alquilo C<sub>1-10</sub> lineal o ramificado;

L es etileno o Si(R<sub>6</sub>)<sub>2</sub>;

R<sub>6</sub> es alquilo C<sub>1-10</sub>, arilo C<sub>6-10</sub>, alquilarilo C<sub>7-12</sub> o arilalquilo C<sub>7-12</sub>;

30

cada X es un átomo de hidrógeno, alcoxi C<sub>1-6</sub>, un átomo de halógeno o un grupo R;

R es alquilo C<sub>1-10</sub>

cada R<sup>4</sup> es H o alquilo C<sub>1-3</sub>;

W' es fenilo, piridilo, tiofenilo o furilo opcionalmente sustituido con hasta 2 grupos R<sub>5</sub>; cada R<sup>5</sup> es alquilo C<sub>1-10</sub> o dos grupos R<sup>5</sup> adyacentes tomados juntos forman un anillo condensado a W', y

35

(ii) al menos un alumoxano o un compuesto capaz de formar un catión alquilmetalloceno. Tales estructuras se describen, por ejemplo, en los documentos WO 2006/097497 o WO 2011/076780.

### Tratamiento de pospolimerización

40

Después de retirar la segunda mezcla de polimerización del segundo reactor de polimerización, la segunda mezcla de polimerización se mezcla a partir de la composición de polipropileno heterofásico.

De este modo, la segunda mezcla de polimerización se puede mezclar con los aditivos descritos anteriormente y, opcionalmente, con otros componentes poliméricos.

Antes de la composición, la segunda mezcla de polimerización se puede tratar con los tratamientos habituales de pospolimerización conocidos en la técnica, como la desactivación del catalizador, separación de reactivos, reacción de pospolimerización del polímero, como la viscoreducción o la nucleación, etc.

Estos tratamientos posteriores a la polimerización son bien conocidos por el experto en la materia. La composición se puede realizar en mezcladoras o extrusoras usando condiciones de composición adecuadas.

Se prefiere que la composición de polipropileno heterofásico se produzca mediante combinación y granulación.

## Artículo

La presente invención se dirige además a un artículo que comprende la composición de polipropileno heterofásico como se define en el presente documento o el uso de la composición de polipropileno heterofásico como se define en el presente documento para la producción de un artículo.

De acuerdo con una realización de la invención, la composición de polipropileno heterofásico como se define se usa para la producción de películas, extruido, moldeados por soplado o artículos moldeados por inyección, tales como bolsitas y bolsas, tuberías flexibles y tubos, contenedores de embalaje de transporte plegables, así como componentes para exteriores e interiores de automóviles, como elementos de tableros, revestimientos para puertas, consolas y embellecedores.

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.

## Ejemplos

### 1. Métodos de medición

#### a) Índice de fluidez (MFR<sub>2</sub>)

El índice de fluidez es la cantidad de polímero en gramos que el aparato de prueba estandarizado de acuerdo con la norma ISO 1133 extruye en 10 minutos a una cierta temperatura bajo una cierta carga.

El índice de fluidez MFR<sub>2</sub> del polímero de propileno se mide a 230 °C con una carga de 2,16 kg (MFR230/2,16) de acuerdo con la ISO 1133.

El índice de fluidez MFR<sub>2</sub> del plastómero a base de etileno se mide a 190 °C con una carga de 2,16 kg (MFR190/2,16) de acuerdo con la ISO 1133.

El índice de fluidez MFR<sub>2</sub> de la composición de polipropileno se mide a 230 °C con una carga de 2,16 kg (MFR230/2,16) de acuerdo con la ISO 1133.

#### b) Densidad

La densidad se mide de acuerdo con la ISO 1183D. La preparación de las muestras se realiza mediante moldeo por compresión de acuerdo con la ISO 1872-2:2007.

#### c) Contenido de comonomero

A fin de cuantificar el contenido de comonomero de los polímeros, se usó espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN) cuantitativa.

### Quantificación del contenido de comonomero de copolímeros de poli(propileno-co-etileno)

Se registraron espectros de RMN cuantitativa de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} en el estado en solución usando un espectrómetro de RMN Bruker Advance III 400 que funciona 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 cabeza de sonda de temperatura ampliada de 10 mm optimizada en <sup>13</sup>C a 125 °C usando gas de nitrógeno en todos los elementos neumáticos.

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 acetilacetato de cromo-(III) (Cr(acac)<sub>3</sub>) dando como resultado una solución 65 mM de agente de relajación en disolvente {8}. A fin de 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 rotó a 10 Hz. Se escogió esta configuración principalmente por la alta resolución y era

cuantitativamente necesaria para la cuantificación precisa del contenido de etileno. Se empleó una excitación de pulso único convencional sin NOE, usando un ángulo de punta optimizado, retardo de reciclaje de 1 s y esquema de desacoplamiento WALTZ 16 de dos niveles {3, 4}. Se adquirieron un total de 6144 (6k) transitorios por espectro.

- 5 Se procesaron los espectros de RMN cuantitativa de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ , se integraron y se determinaron las propiedades cuantitativas pertinentes a partir de las integrales usando programas informáticos comerciales. Todos los desplazamientos químicos se referenciaron indirectamente al grupo metileno central del bloque de etileno (EEE) a 30,00 ppm usando el desplazamiento químico del disolvente. Esta estrategia permitió la referencia comparable incluso cuando esta unidad estructural no estaba presente. Se observaron señales características que correspondieron a la  
10 incorporación de etileno {7}.

Se cuantificó la fracción de comonomero usando el método de Wang et al. {6} a través de la integración de múltiples señales en toda la región espectral en los espectros de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ . Este método se eligió por su naturaleza robusta y capacidad para explicar la presencia de regiodefectos cuando fuera necesario. Las regiones de las integrales se  
15 ajustaron ligeramente para aumentar la aplicabilidad en todo el intervalo de contenido de comonomero encontrado. Para sistemas donde solo se observó etileno aislado en secuencias PPEPP, el método de Wang *et al.*, se modificó para reducir la influencia de las integrales no cero de sitios conocidos por no estar presentes. Este enfoque redujo la sobreestimación del contenido de etileno para tales sistemas, y se consiguió mediante la reducción del número de sitios usado para determinar el contenido de etileno absoluto a:

$$20 \quad E = 0,5(S\beta\beta + S\beta\gamma + S\beta\delta + 0,5(S\alpha\beta + S\alpha\gamma))$$

Mediante el uso de este conjunto de sitios la ecuación de la integral correspondiente se convierte en:

$$25 \quad E = 0,5 (I_H + I_G + 0,5(I_C + I_D))$$

usando la misma notación usada en el artículo de Wang *et al.* {6}. No se modificaron las ecuaciones usadas para el contenido absoluto de propileno.

- 30 El porcentaje en moles de incorporación del comonomero se calculó a partir de la fracción molar:

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

- El porcentaje en peso de incorporación del comonomero se calculó a partir de la fracción molar:

$$35 \quad E [\% \text{ en peso}] = 100 * (fE * 28,06) / ((fE * 28,06) + ((1 - fE) * 42,08))$$

Referencias bibliográficas:

- 40 1) Busico, V., Cipullo, R., Prog. Polym. Sci. 26 (2001) 443.  
2) Busico, V., Cipullo, R., Monaco, G., Vacatello, M., Segre, A. L., Macromolecules 30 (1997) 6251.  
3) Zhou, Z., Kuemmerle, R., Qiu, X., Redwine, D., Cong, R., Taha, A., Baugh, D., Winniford, B., J. Mag. Reson. 187 (2007) 225.  
4) Busico, V., Carbonniere, P., Cipullo, R., Pellecchia, R., Severn, J., Talarico, G., Macromol. Rapid Commun. 2007, 28, 1128.  
5) Resconi, L., Cavallo, L., Fait, A., Piemontesi, F., Chem. Rev. 2000, 100, 1253.  
6) Wang, W-J., Zhu, S., Macromolecules 33 (2000), 1157.  
7) Cheng, H. N., Macromolecules 17 (1984), 1950.  
8) Singh, G., Kothari, A., Gupta, V., Polymer Testing 28 5 (2009), 475.  
9) Kakugo, M., Naito, Y., Mizunuma, K., Miyatake, T. Macromolecules 15 (1982) 1150.  
50 10) Randall, J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. Phys. 1989, C29, 201.  
11) Resconi, L., Cavallo, L., Fait, A., Piemontesi, F., Chem. Rev. 2000, 100, 1253.

55 **d) Análisis de calorimetría diferencial de barrido (DSC), temperatura de fusión (Tm) y temperatura de cristalización (Tc):**

se midieron con un instrumento de calorimetría de barrido diferencial (DSC) Q2000 de TA Instruments en muestras de 5 a 7 mg. DSC funciona de acuerdo con la ISO 11357/parte 3/método C2 en un ciclo de calor/frío/calor con una velocidad de exploración de 10 °C/min en el intervalo de temperatura de -30 °C a +225 °C.

- 60 La temperatura de cristalización y el calor de cristalización (Hc) se determinan a partir de la etapa de enfriamiento, mientras que la temperatura de fusión y el calor de fusión (Hf) se determinan a partir de la segunda etapa de calentamiento.

**e) Análisis Crystex QC****Método de fracciones cristalinas y solubles**

Las fracciones cristalina (CF) y soluble (SF) de las composiciones de polipropileno (PP), así como el contenido de comonomero y las viscosidades intrínsecas de las respectivas fracciones, fueron analizadas por CRYSTEX QC, Polymer Char (Valencia, España).

La Figura 1a muestra una representación esquemática del instrumento CRYSTEX QC. Las fracciones cristalina y amorfa se separan 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. La cuantificación de SF y CF y la determinación del contenido de etileno (C2) se logran mediante un detector de infrarrojos (IR4) y un viscosímetro de 2 capilares en línea que se usa para la determinación de la viscosidad intrínseca (IV).

El detector IR4 es un detector de múltiples longitudes de onda que detecta 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. El detector IR4 está calibrado con una serie de 8 copolímeros EP con un contenido de etileno conocido en el intervalo de 2 % en peso a 69 % en peso (determinado por RMN <sup>13</sup>C) y varias concentraciones entre 2 y 13 mg/ml para cada copolímero EP usado para la calibración.

Se correlacionan 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 la ISO16152. La calibración XS se logra probando varios copolímeros EP con contenido de XS en el intervalo de 2-31 % en peso.

La viscosidad intrínseca (IV) del copolímero EP original y sus fracciones soluble y cristalina se determinan con el uso de un viscosímetro de 2 capilares en línea y se correlacionan con las correspondientes IV determinadas por el método estándar en decalina de acuerdo con la ISO 1628. La calibración se logra con varios copolímeros EP PP con IV = 2-4 dl/g.

Se pesa una muestra de la composición de PP a analizar en concentraciones de 10 mg/ml a 20 mg/ml. Tras el llenado automático del vial con 1,2,4-TCB que contenía 250 mg/l de 2,6-*terc*-butil-4-metilfenol (BHT) como antioxidante, la muestra se disuelve a 160 °C hasta lograr la disolución completa, normalmente durante 60 min, con agitación constante de 800 rpm.

Como se muestra en las Figuras 1a y b, se inyecta 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. Este proceso se repite dos veces. Durante la primera inyección se mide toda la muestra a alta temperatura, determinando el IV [dl/g] y el C2 [% en peso] de la composición de PP. Durante la segunda inyección se miden la fracción soluble (a baja temperatura) y la fracción cristalina (a alta temperatura) con el ciclo de cristalización (SF % en peso, % en peso C2, IV).

EP significa copolímero de etileno propileno.

PP significa polipropileno.

La Figura 1a muestra un diagrama esquemático del instrumento CRYSTEX QC.

La Fig. 1b muestra un diagrama de elución de una muestra a modo de ejemplo de copolímero de etileno-propileno y fracciones solubles y cristalinas obtenidas en la columna TREF (columna rellena con material inerte, por ejemplo, perlas de vidrio) (véase Del Hierro, P.; Ortin, A.; Monrabal, B.; 'Soluble Fraction Analysis in polypropylene, The Column Advanstar Publications, febrero 2014. páginas 18-23).

**f) Contenido de solubles en frío de xileno (XCS)**

se mide a 25 °C de acuerdo con la ISO 16152, primera edición; 01-07-2005.

**g) Viscosidad intrínseca (iV)**

se mide de acuerdo con la DIN ISO 1628/1, octubre de 1999 en decalina a 135 °C.

**h) Temperatura de transición vítrea (T<sub>g</sub>), Módulos de almacenamiento (G')**

La temperatura de transición vítrea T<sub>g</sub> y el módulo de almacenamiento G' se determinan mediante análisis mecánico dinámico (DMA) de acuerdo con la ISO 6721-7. Las medidas se realizan en modo torsión sobre muestras moldeadas por compresión (40x10x1 mm<sup>3</sup>) entre -100 °C y +150 °C con una velocidad de calentamiento de 2 °C/min y una frecuencia de 1 Hz.

**i) Promedios de peso molecular (Mw, Mn), Distribución de peso molecular (MWD)**

Promedios de peso molecular (Mw, Mn), la distribución de peso molecular (MWD) y su amplitud, descritos mediante el índice de polidispersidad,  $PDI = M_w/M_n$  (en donde Mn es el peso molecular promedio en número y Mw es el peso molecular promedio en peso) se determinaron mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) de acuerdo con la ISO 16014-4:2003 y ASTM D 6474-99. Un instrumento Waters GPCV2000, equipado con detector de índice de refracción diferencial y viscosímetro online se usó con columnas de gel TSK 2 x GMHXL-HT y 1x G7000HXL-HT de Tosoh Bioscience y 1,2,4-triclorobenceno (TCB, estabilizado con 250 mg/l de 2,6-Di *terc*-butil-4-metilfenol) como disolvente a 140 °C y a un caudal constante de 1 ml/min. se inyectaron 209,5 µl de una solución de muestra por análisis. Se calibró el conjunto de columnas usando la calibración universal (de acuerdo con la ISO 16014-2:2003) con al menos 15 patrones de poliestireno (PS) con una MWD en el intervalo de 1 kg/mol a 12 000 kg/mol. Las constantes de Mark Houwink para PS, PE y PP usadas son según ASTM D 6474-99. Todas las muestras se prepararon disolviendo 0,5 - 4,0 mg de polímero en 4 ml (a 140 °C) de TCB estabilizado (igual que la fase móvil) y manteniendo máx. 3 horas a máx. 160 °C con agitación suave continua antes de muestreo en el instrumento GPC.

**k) Módulo de flexión**

El módulo de flexión se determinó de acuerdo con la ISO 178 a una velocidad de prueba de 2 mm/min y una fuerza de 100 N, mediante el cual la longitud del tramo entre los soportes era de 64 mm, en muestras de ensayo con una dimensión de 80x10x4 mm<sup>3</sup> (largo x ancho x espesor) preparado mediante moldeo por inyección de acuerdo con la EN ISO 1873-2.

**1) Ensayo de tracción:**

El ensayo de tracción (módulo, resistencia y alargamiento a la rotura) se mide a 23 °C de acuerdo con la ISO 527-1 (velocidad de cruceta 1 mm/min) usando muestras tipo 5A de acuerdo con la ISO 527-2(1B), cortadas por compresión placas moldeadas de 2 mm de espesor.

**m) Dureza Shore**

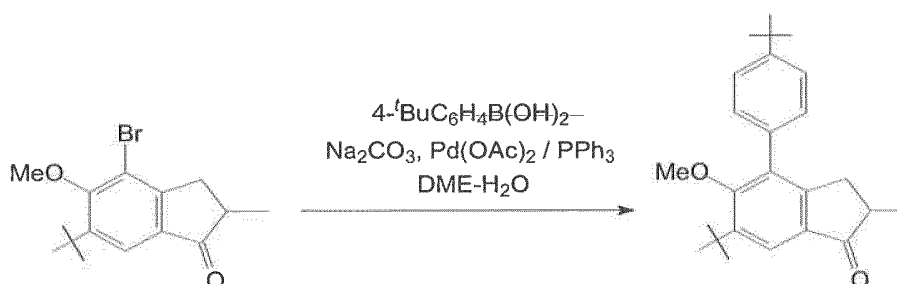
La dureza Shore A y la dureza Shore D se determinaron de acuerdo con la ISO 868 en placas moldeadas por compresión de 2 mm de espesor, manteniéndose constante la carga durante 15 s.

**2. Catalizadores**

MAO se adquirió en Chemtura y se usó como solución al 30 % en peso en tolueno. Como tensioactivos se usó 1H,1H-perfluoro(2-metil-3-oxahexan-1-ol) (n.º de CAS 26537-88-2) adquirido de Unimatec, secado sobre tamices moleculares activados (2 veces) y desgasificado por burbujeo de argón antes de su uso (S2).

El hexadecafluoro-1,3-dimetilciclohexano (PFC) (número de CAS 335-27-3) se obtuvo de fuentes comerciales y se secó sobre tamices moleculares activados (2 veces) y se desgasificó mediante burbujeo de argón antes de su uso. Borealis proporciona propileno y se purifica adecuadamente antes de su uso. El trietilaluminio se adquirió de Crompton y se usó en forma pura. El hidrógeno lo proporciona AGA y se purifica antes de su uso.

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

**a) MC-1****50 Síntesis de metaloceno IC1****2-metil-4-(4-*terc*-butilfenil)-5-metoxi-6-*terc*-butil-indan-1-ona**

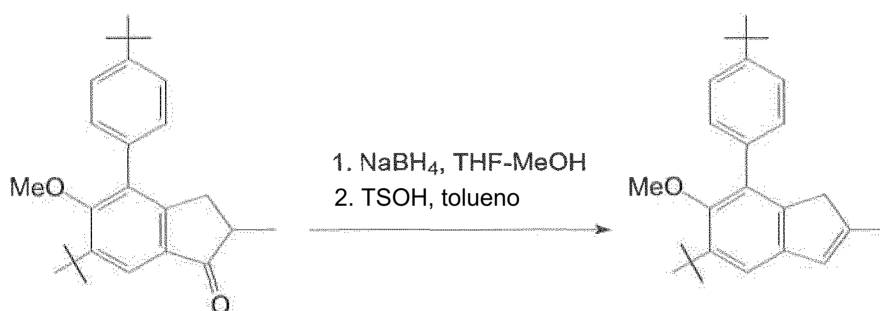
Una mezcla de 31,1 g (100 mmol) de 2-metil-4-bromo-5-metoxi-6-*terc*-butil-indan-1-ona, 25,0 g (140 mmol) de ácido 4-*terc*-butilfenilborónico, 29,4 g (280 mmol) de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 1,35 g (6,00 mmol, 6 % mol) de Pd(OAc)<sub>2</sub>, y 3,15 g (12,0 mmol, 12 % mol) de PPh<sub>3</sub> en 130 ml de agua y 380 ml de DME se calentó a reflujo durante 6 h en una atmósfera de argón.

5 La mezcla formada se evaporó a sequedad. Al residuo, se le añadieron 500 ml de diclorometano y 500 ml de agua. La capa orgánica se separó, la capa acuosa se extrajo además con 100 ml de diclorometano. El extracto orgánico combinado se secó sobre Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, se evaporó a sequedad, y el producto en bruto se aisló usando cromatografía ultrarrápida sobre gel de sílice 60 (40-63 μm; eluyente: hexanos-diclorometano = 2:1, vol.). Este producto en bruto se volvió a cristalizar en n-hexano para dar 29,1 g (81 %) de un sólido de color blanco.

10 Anal. calc. para C<sub>25</sub>H<sub>32</sub>O<sub>2</sub>: C, 82,37; H, 8,85. Encontrado: C, 82,26; H, 8,81. RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>): δ 7,74 (s, 1H, 7-H en indenilo), 7,48 (d, J = 8,0 Hz, 2H, 2,6-H en C<sub>6</sub>H<sub>4</sub><sup>t</sup>Bu), 7,33 (d, J = 8,0 Hz, 2H, 3,5-H en C<sub>6</sub>H<sub>4</sub><sup>t</sup>Bu), 3,27 (s, 3H, OMe), 3,15 (dd, J = 17,3 Hz, J = 7,7 Hz, 1H, 3-H en indan-1-on), 2,67-2,59 (m, 1H, 2-H en indan-1-on), 2,48 (dd, J = 17,3 Hz, J = 3,7 Hz, 3'-H en indan-1-on), 1,42 (s, 9H, <sup>t</sup>Bu en C<sub>6</sub>H<sub>4</sub><sup>t</sup>Bu), 1,38 (s, 9H, 6-Bu en indan-1-on), 1,25 (d, J = 7,3 Hz, 3H, 2-Me en indan-1-ona).

15

### 2-metil-5-*terc*-butil-6-metoxi-7-(4-*terc*-butilfenil)-1H-indeno



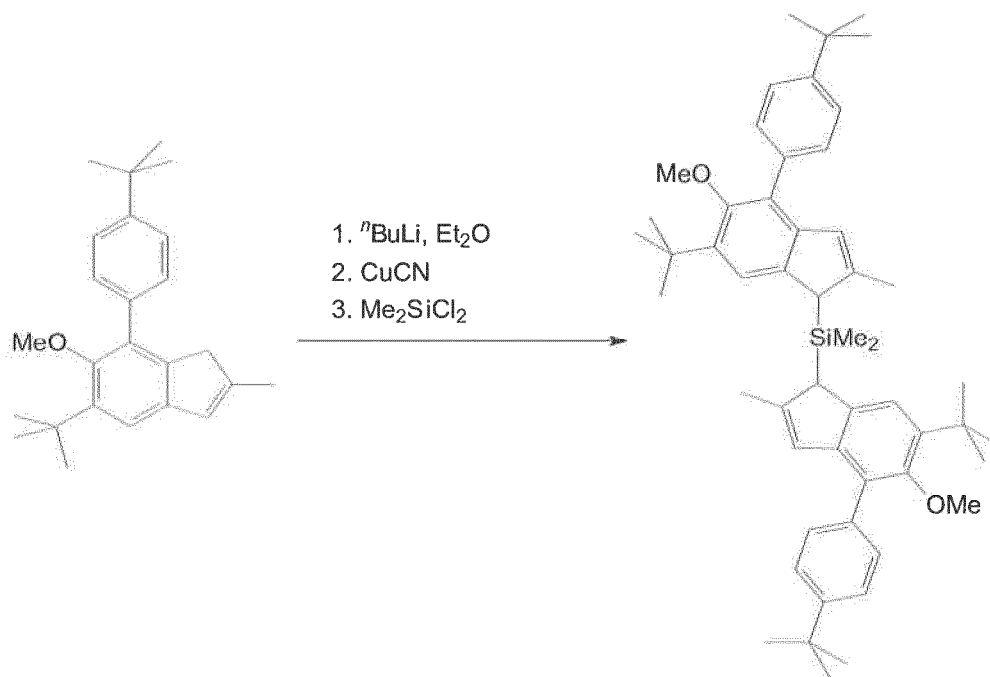
20 A una solución de 28,9 g (79,2 mmol) de 2-metil-4-(4-*terc*-butilfenil)-5-metoxi-6-*terc*-butil-indan-1-ona en 400 ml de THF enfriado a 5 °C, se le añadieron 5,00 g (132 mmol) de NaBH<sub>4</sub>. Además de eso, se añadieron gota a gota 100 ml de metanol a esta mezcla mediante agitación vigorosa durante aprox. 7 h a 5 °C. La mezcla resultante se evaporó a sequedad, y el residuo se repartió entre 500 ml de diclorometano y 1000 ml de HCl 0,5 M. La capa orgánica se separó, la capa acuosa se extrajo además con 100 ml de diclorometano. El extracto orgánico combinado se evaporó a sequedad para dar un aceite incoloro. A una solución de este aceite en 500 ml de tolueno se le añadió 1,0 g de TsOH.

25 La mezcla formada se calentó a reflujo con cabeza Dean-Stark durante 15 min y después se enfrió a temperatura ambiente usando baño de agua. La solución resultante de color rojizo se lavó con Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> acuoso al 10 %, la capa orgánica se separó, la capa acuosa se extrajo con 2x 100 ml de diclorometano. El extracto orgánico combinado se secó sobre K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> y después se pasó a través de un lecho corto de gel de sílice 60 (40-63 μm). El lecho de gel de sílice se lavó adicionalmente con 50 ml de diclorometano. El eluido orgánico combinado se evaporó a sequedad para dar una masa cristalina de color amarillento. El producto se aisló por recristalización de esta masa en 150 ml de n-hexano caliente. Los cristales precipitados a 5 °C se recogieron y se secaron al vacío. Este procedimiento dio 23,8 g de 2-metil-5-*terc*-butil-6-metoxi-7-(4-*terc*-butilfenil)-1H-indeno macrocristalino de color blanco. Las aguas madre se evaporaron a sequedad y el residuo se recristalizó en 20 ml de n-hexano caliente de la misma manera. Este procedimiento dio 2,28 g adicionales del producto. Por lo tanto, el rendimiento total del producto del título fue 26,1 g (95 %).

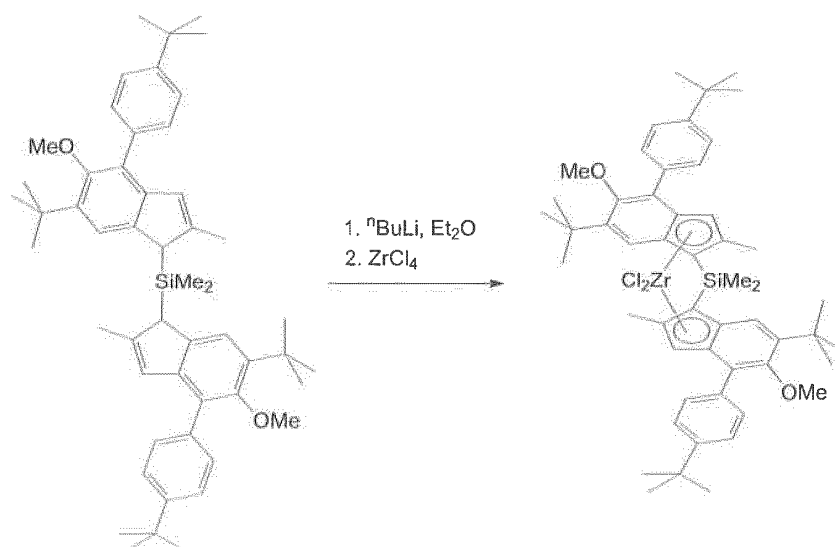
30

Anal. calc. para C<sub>25</sub>H<sub>32</sub>O: C, 86,15; H, 9,25. Encontrado: C, 86,24; H, 9,40.

40 RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>): δ 7,44 (d, J = 8,5 Hz, 2H, 2,6-H en C<sub>6</sub>H<sub>4</sub><sup>t</sup>Bu), 7,40 (d, J = 8,5 Hz, 2H, 3,5-H en C<sub>6</sub>H<sub>4</sub><sup>t</sup>Bu), 7,21 (s, 1H, 4-H en indenilo), 6,43 (m, 1H, 3-H en indenilo), 3,20 (s, 3H, OMe), 3,15 (s, 2H, 1-H en indenilo), 2,05 (s, 3H, 2-Me en indenilo), 1,43 (s, 9H, 5-<sup>t</sup>Bu en indenilo), 1,37 (s, 9H, <sup>t</sup>Bu en C<sub>6</sub>H<sub>4</sub><sup>t</sup>Bu).

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

Se añadieron 20,6 ml (50,06 mmol) de  $n\text{BuLi}$  2,43 M en hexanos en una porción a una solución de 17,43 g (50,01 mmol) de 2-metil-5-(4-*terc*-butilfenil)-6-metoxi-1H-indeno en 300 ml de éter a  $-50\text{ }^\circ\text{C}$ . Esta mezcla se agitó durante una noche a temperatura ambiente, después la solución resultante de color amarillo con mucho precipitado de color amarillo se enfrió a  $-60\text{ }^\circ\text{C}$  y se añadieron 225 mg de  $\text{CuCN}$ . La mezcla obtenida se agitó durante 30 min a  $-25\text{ }^\circ\text{C}$  y después se añadieron 3,23 g (25,03 mmol) de diclorodimetilsilano en una porción. Además de eso, esta mezcla se agitó durante una noche a temperatura ambiente. Esta solución se filtró a través de una capa de gel de sílice 60 (40-63  $\mu\text{m}$ ) que se lavó adicionalmente con 2x50 ml de diclorometano. El filtrado combinado se evaporó a presión reducida y el residuo se secó al vacío a temperatura elevada. Este procedimiento dio 18,76 g (aprox. 100 %, pureza aprox. del 85 %) de bis[2-metil-4-(4-*terc*-butilfenil)-5-metoxi-6-*terc*-butil-1H-inden-1-il]dimetilsilano (una mezcla aprox. de 7:3 de diastereoisómeros) en forma de un polvo de color blanco. RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7,50-7,39 (m, 4H), 7,32 y 7,25 (2s, suma 1H), 6,48 y 6,46 (2s, suma 1H), 3,61 y 3,58 (2s, suma 1H), 3,21 (s, 3H), 2,12 y 2,06 (2s, suma 3H), 1,43, 1,42, 1,39 y 1,38 (4s, suma 18H), -0,18 y -0,19 (2s, suma 3H). RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  155,50, 149,45, 147,55, 147,20, 143,70, 139,37, 137,09, 135,22, 135,19, 129,74, 127,26, 126,01, 125,94, 125,04, 120,58, 120,36, 60,48, 47,42, 47,16, 35,15, 34,56, 31,47, 31,27, 31,20, 17,75, -4,92, -5,22, -5,32.

**Dicloruro de rac-dimetilsilanodiiil-bis[2-metil-4-(4-*terc*-butilfenil)-5-metoxi-6-*terc*-butil-inden-1-il]circonio**

Se añadieron 19,0 ml (46,17 mmol) de nBuLi 2,43 M en hexanos en una porción a una solución de 17,3 g (22,97 mmol) de bis[2-metil-4-(4-*terc*-butilfenil)-5-metoxi-6-*terc*-butil-1H-inden-1-il]dimetilsilano en 320 ml de éter enfriado a -60 °C. Esta mezcla se agitó durante una noche a temperatura ambiente, después la solución resultante de color amarillo con mucho precipitado de color amarillo se enfrió a -60 °C y se añadieron 5,36 g de ZrCl<sub>4</sub> (23,0 mg). La mezcla de reacción se agitó durante 24 h a temperatura ambiente para dar una solución de color naranja con una gran cantidad de precipitado de color naranja. Este precipitado se filtró (G4), se calentó con 300 ml de metilciclohexano y la suspensión formada se filtró en caliente de LiCl a través de frita de vidrio (G4). El polvo precipitado de color amarillo durante la noche a temperatura ambiente del filtrado se filtró (G3) y después se secó al vacío. Este procedimiento dio 3,98 g de complejo *rac*, contaminado con aprox. 3 % de forma *meso*. Esta mezcla se disolvió en 40 ml de tolueno caliente, la solución formada se evaporó al vacío hasta aprox. 10 ml. El polvo precipitado de color amarillo a temperatura ambiente se retiró por filtración (G3) y después se secó al vacío para dar 3,41 g (16 %) de dicloruro de *rac*-dimetilsilanodiil-bis[2-metil-4-(4-*terc*-butilfenil)-5-metoxi-6-*terc*-butil-inden-1-il]circonio (contenido de forma *meso* <1 %). Las aguas madres de éter se evaporaron a sequedad y el residuo se disolvió en 100 ml de tolueno tibio. Esta solución se filtró a través de frita sinterizada (G4) y el filtrado obtenido se evaporó hasta aprox. 40 ml. El polvo precipitado de color amarillo de esta solución a temperatura ambiente se retiró inmediatamente por filtración y se secó al vacío para dar 2,6 g de hasta aprox. una mezcla 5 a 1 mezcla de *rac* y *meso*-circonocenos (a favor de *rac*). Todas las aguas madres se combinaron, se evaporaron hasta un volumen aprox. de 20 ml y el residuo se trituroó con 100 ml de n-hexano. El polvo de naranja formado se recogió y se secó al vacío. Este procedimiento dio 5,8 g de una mezcla de *rac* y *meso*-circonocenos. Por lo tanto, el rendimiento total de *rac* y *meso*-circonocenos aislados en esta síntesis fue 11,81 g (56 %).

Dicloruro de *rac*-dimetilsilanodiil-bis[2-metil-4-(4-*terc*-butilfenil)-5-metoxi-6-*terc*-butil-inden-1-il]circonio.

Anal. calc. para C<sub>52</sub>H<sub>66</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>Zr: C, 68,39; H, 7,28. Encontrado: C, 68,70; H, 7,43. RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>): δ 7,63-7,52 (m, 2H), 7,50 (s, 1H), 7,44 (d, J = 8,1 Hz, 2H), 6,63 (s, 1H), 3,39 (s, 3H), 2,16 (s, 3H), 1,38 (s, 9H), 1,33 (s, 9H), 1,29 (s, 3H).

RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (CDCl<sub>3</sub>): δ 160,00, 150,16, 144,25, 135,07, 133,79, 133,70, 129,25, 127,08, 125,39, 123,09, 121,32, 120,81, 81,57, 62,61, 35,78, 34,61, 31,39, 30,33, 18,37, 2,41

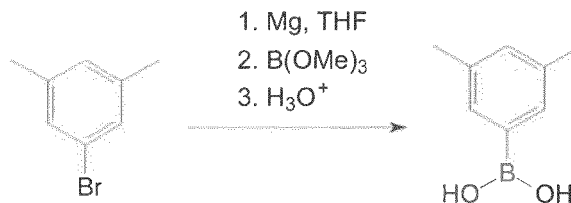
### Preparación del catalizador MC-1

En el interior de una caja de guantes, se mezclaron 86,4 mg de tensioactivo S2 seco y desgasificado con 2 ml de Chemtura MAO al 30 % en peso en una botella de septo y se dejó reaccionar durante la noche. Al día siguiente, se disolvieron 69,3 mg de metaloceno IC1 (0,076 mmol, 1 equivalente) con 4 ml de solución de MAO de Chemtura al 30 % en peso en otra botella de septo y se dejó agitando dentro de la caja de guantes. Después de 60 minutos, se añadió sucesivamente 1 ml de la solución de MAO/tensioactivo y 4 ml de la solución de MAO-metaloceno a un reactor de vidrio de emulsificación de 50 ml que contenía 40 ml de PFC a -10 °C y equipado con un agitador de cabeza (velocidad de agitación = 600 rpm). Inmediatamente se forma una emulsión de color rojo y se agitó durante 15 minutos a -10 °C/600 rpm. Después, se transfirió la emulsión a través de un tubo de teflón 2/4 a 100 ml de PFC caliente a 90 °C, y se agitó a 600 rpm hasta completar la transferencia, después 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 transcurridos 35 minutos se sometió el disolvente a sifonado. Se secó el catalizador restante durante 2 horas a 50 °C en un flujo de argón. Se obtuvieron 0,75 g de un polvo fluido de color rojo.

### b) MC-2

#### Síntesis de metaloceno IC2

#### 50 Ácido (3,5-dimetilfenil)borónico



Una solución de bromuro de 3,5-dimetilfenilmagnesio obtenido a partir de solución de 190,3 g (1,03 mol) de 1-bromo-3,5-dimetilbenceno en 1000 ml de THF y 32 g (1,32 mol, 28 % en exceso) de virutas de magnesio se enfrió a -78 °C y se añadieron 104 g (1,0 mol) de trimetilborato en una porción. La mezcla heterogénea resultante se agitó durante una noche a temperatura ambiente. El éster borónico se hidrolizó mediante la adición cuidadosa de 1200 ml de HCl 2 M. Se añadieron 500 ml de éter dietílico, la capa orgánica se separó y la capa acuosa se extrajo adicionalmente con 2 x 500 ml de éter dietílico. El extracto orgánico combinado se secó sobre Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y después se evaporó a sequedad para

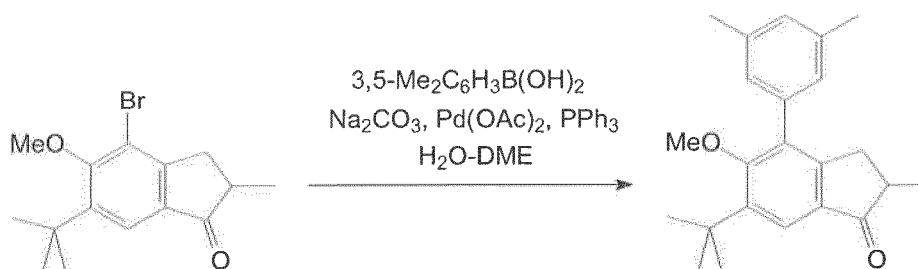
dar una masa de color blanco. Esta última se trituro con 200 ml de n-hexano, se filtró a través de fritta de vidrio (G3) y el precipitado se secó al vacío. Este procedimiento dio 114,6 g (74 %) de ácido (3,5-dimetilfenil)borónico.

Anal. calc. para  $C_8H_{11}BO_2$ : C, 64,06; H, 7,39. Encontrado: C, 64,38; H, 7,72.

5

RMN  $^1H$  (DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  7,38 (s, 2H), 7,00 (s, 1H), 3,44 (s muy a, 2H), 2,24 (s, 6H).

#### 6-*terc*-Butil-4-(3,5-dimetilfenil)-5-metoxi-2-metilindan-1-ona



10

Una mezcla de 49,14 g (157,9 mmol) de 4-bromo-6-*terc*-butil-5-metoxi-2-metilindan-1-ona, 29,6 g (197,4 mmol, 1,25 equiv.) de ácido (3,5-dimetilfenil)borónico, 45,2 g (427 mmol) de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 1,87 g (8,3 mmol, 5 % mol) de  $\text{Pd(OAc)}_2$ , 4,36 g (16,6 mmol, 10 mol.%) de  $\text{PPh}_3$ , 200 ml de agua y 500 ml de 1,2-dimetoxietano se calentó a reflujo durante 6,5 h. Se evaporó DME en un rotavapor, se añadieron 600 ml de agua y 700 ml de diclorometano al residuo. La capa orgánica se separó y la acuosa se extrajo adicionalmente con 200 ml de diclorometano. El extracto combinado se secó sobre  $\text{K}_2\text{CO}_3$  y después se evaporó a sequedad para dar un aceite de color negro. El producto en bruto se purificó por cromatografía ultrarrápida sobre gel de sílice 60 (40-63  $\mu\text{m}$ , hexano-diclorometano = 1:1, vol., después, 1:3, vol.) para dar 48,43 g (91 %) de 6-*terc*-butil-4-(3,5-dimetilfenil)-5-metoxi-2-metilindan-1-ona en forma de un aceite de color parduzco.

15

20

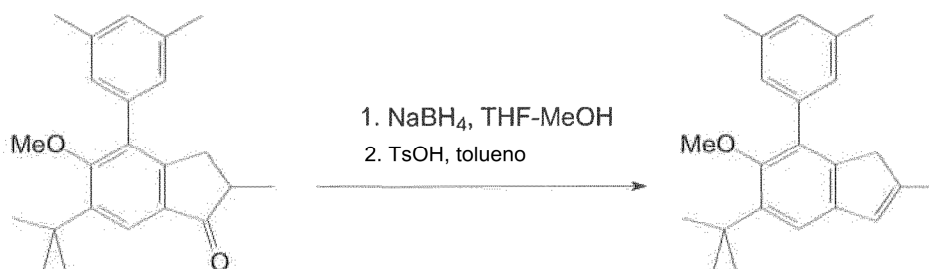
Anal. calc. para  $C_{23}H_{28}O_2$ : C, 82,10; H, 8,39. Encontrado: C, 82,39; H, 8,52.

RMN  $^1H$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7,73 (s, 1H), 7,02 (s, 1H), 7,01 (s, 2H), 3,32 (s, 3H), 3,13 (dd,  $J = 17,5$  Hz,  $J = 7,8$  Hz, 1H), 2,68-2,57 (m, 1H), 2,44 (dd,  $J = 17,5$  Hz,  $J = 3,9$  Hz), 2,36 (s, 6H), 1,42 (s, 9H), 1,25 (d,  $J = 7,5$  Hz, 3H).

25

RMN  $^{13}C\{^1H\}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  208,90, 163,50, 152,90, 143,32, 138,08, 136,26, 132,68, 130,84, 129,08, 127,18, 121,30, 60,52, 42,17, 35,37, 34,34, 30,52, 21,38, 16,40.

#### 5-*terc*-Butil-7-(3,5-dimetilfenil)-6-metoxi-2-metil-1H-indeno



35

Se añadió 8,2 g (217 mmol) de  $\text{NaBH}_4$  a una solución de 48,43 g (143,9 mmol) de 6-*terc*-butil-4-(3,5-dimetilfenil)-5-metoxi-2-metilindan-1-ona en 300 ml de THF enfriado a 5 °C. Después, se añadieron gota a gota 150 ml de metanol a esta mezcla por agitación vigorosa durante aprox. 7 h a 5 °C. La mezcla resultante se evaporó a sequedad y el residuo se repartió entre 500 ml de diclorometano y 500 ml de HCl 2 M. La capa orgánica se separó, la capa acuosa se extrajo además con 100 ml de diclorometano. El extracto orgánico combinado se evaporó a sequedad para dar un aceite de color ligeramente amarillento. A una solución de este aceite en 600 ml de tolueno, se le añadieron 400 mg de TsOH, esta mezcla se calentó a reflujo con un cabezal Dean-Stark durante 10 min y luego se enfrió a temperatura ambiente usando un baño de agua. La solución formada se lavó mediante  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  al 10 %, la capa orgánica se separó, la capa acuosa se extrajo con 150 ml de diclorometano. El extracto orgánico combinado se secó sobre  $\text{K}_2\text{CO}_3$  y después se pasó a través de una capa corta de gel de sílice 60 (40-63  $\mu\text{m}$ ). La capa de gel de sílice se lavó adicionalmente con 100 ml de diclorometano. El eluido orgánico combinado se evaporó a sequedad y el aceite resultante se secó al vacío a temperatura elevada. Este procedimiento dio 45,34 g (98 %) de 5-*terc*-butil-7-(3,5-dimetilfenil)-6-metoxi-2-metil-1H-indeno que además se usó sin purificación adicional.

40

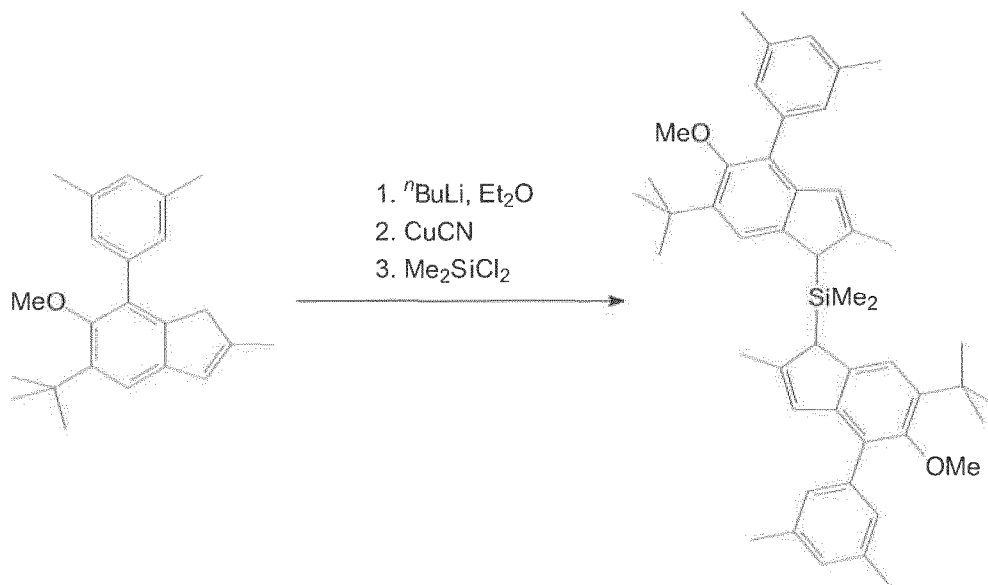
45

Anal. calc. para C<sub>23</sub>H<sub>28</sub>O: C, 86,20; H, 8,81. Encontrado: C, 86,29; H, 9,07.

5 RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>): δ 7,20 (s, 1H), 7,08 (s a, 2H), 6,98 (s a, 1H), 6,42 (m, 1H), 3,25 (s, 3H), 3,11 (s, 2H), 2,36 (s, 6H), 2,06 (s, 3H), 1,43 (s, 9H).

RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (CDCl<sub>3</sub>): δ 154,20, 145,22, 141,78, 140,82, 140,64, 138,30, 137,64, 131,80, 128,44, 127,18, 126,85, 116,98, 60,65, 42,80, 35,12, 31,01, 21,41, 16,65.

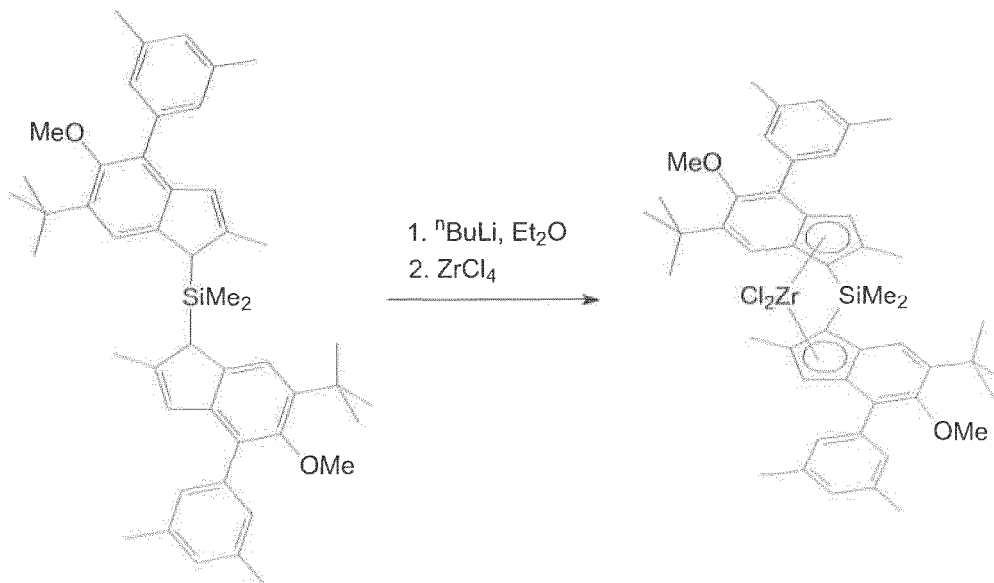
10 **Bis[6-*tert*-butil-4-(3,5-dimetilfenil)-5-metoxi-2-metil-1H-inden-1-il]dimetilsilano**



15 Se añadieron 28,0 ml (70 mmol) de <sup>n</sup>BuLi 2,5 M en hexanos en una porción a una solución de 22,36 g (69,77 mmol) de 5-*tert*-butil-7-(3,5-dimetilphenil)-6-metoxi-2-metil-1H-indeno en 350 ml de éter a -50 °C. Esta mezcla se agitó durante una noche a temperatura ambiente, después la solución resultante de color naranja con una gran cantidad de precipitado de color amarillo se enfrió a -60 °C (t esta temperatura el precipitado casi desapareció completamente) y se añadieron 400 mg de CuCN. La mezcla resultante se agitó durante 30 min a -25 °C y después se añadieron 4,51 g (34,95 mmol) de diclorodimetilsilano en una porción. Esta mezcla se agitó durante una noche a temperatura ambiente, después se filtró a través de una capa de gel de sílice 60 (40-63 μm) que se lavó adicionalmente mediante 2 x 50 ml de diclorometano. El filtrado combinado se evaporó a presión reducida y el residuo se secó al vacío a temperatura elevada. Este procedimiento dio 24,1 g (99 %) de bis[6-*tert*-butil-4-(3,5-dimetilfenil)-5-metoxi-2-metil-1H-inden-1-il]dimetilsilano (>90 % de pureza por RMN, aprox. 3:1 de mezcla de estereoisómeros) en forma de un vidrio de color amarillento que además se usó sin purificación adicional.

25 RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>): δ 7,49, 7,32, 7,23, 7,11, 6,99 (5s, suma 8H), 6,44 y 6,43 (2s, suma 2H), 3,67, 3,55 (2s, suma 2H), 3,27, 3,26 (2s, suma 6H), 2,38 (s, 12H), 2,13 (s, 6H), 1,43 (s, 18H), -0,13, -0,18, -0,24 (3s, suma 6H).

30 RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (CDCl<sub>3</sub>): δ 155,29, 147,57, 147,23, 143,63, 139,37, 139,26, 138,19, 137,51, 137,03, 128,24, 127,90, 127,47, 126,01, 125,89, 120,53, 120,34, 60,51, 47,35, 47,16, 35,14, 31,28, 31,20, 21,44, 17,94, 17,79, -4,84, -4,89, -5,84.

Dicloruro de *rac*-dimetilsilanodiil-bis[2-metil-4-(3,5-dimetilfenil)-5-metoxi-6-*terc*-butil-inden-1-il]circonio (IE2)

Se añadieron 27,7 ml (69,3 mmol) de  $n\text{-BuLi}$  2,5 M en hexanos en una porción a una solución de 24,1 g (34,53 mmol) de bis[6-*terc*-butil-4-(3,5-dimetilfenil)-5-metoxi-2-metil-1*H*-inden-1-il]dimetilsilano (preparado anteriormente) en 350 ml de éter dietílico enfriado a  $-50\text{ }^\circ\text{C}$ . Esta mezcla se agitó durante una noche a temperatura ambiente, después la solución resultante de color amarillo con una gran cantidad de precipitado de color amarillo se enfrió a  $-50\text{ }^\circ\text{C}$  y se añadieron 8,05 g (34,54 mmol) de  $\text{ZrCl}_4$ . La mezcla de reacción se agitó durante 24 h a temperatura ambiente para dar una solución de color rojizo-naranja que contenía algo de precipitado. Esta mezcla se evaporó a sequedad. El residuo se calentó con 200 ml de tolueno y la suspensión formada se filtró en caliente a través de una frita de vidrio (G4). El filtrado se evaporó a 70 ml y después se añadieron 50 ml de hexano. Los cristales precipitados de esta solución durante la noche a temperatura ambiente se recogieron, se lavaron con 25 ml de hexano y se secaron al vacío. Este procedimiento dio 4,01 g de *rac*-circonoceno puro. Las aguas madres se evaporaron hasta aprox. 50 ml y se añadieron 50 ml de hexano. Los cristales precipitados de color naranja de esta solución durante la noche a temperatura ambiente se recogieron y después se secaron al vacío. Este procedimiento dio 2,98 g de *rac*-circonoceno. De nuevo, las aguas madres se evaporaron casi a sequedad y se añadieron 50 ml de hexano. Los cristales precipitados de color naranja de esta solución durante la noche a  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  se recogieron y se secaron al vacío. Este procedimiento dio 3,14 g de *rac*-circonoceno. Por lo tanto, el rendimiento total del *rac*-circonoceno aislado en esta síntesis fue 10,13 g (34 %).

20 *Rac-IC2*.

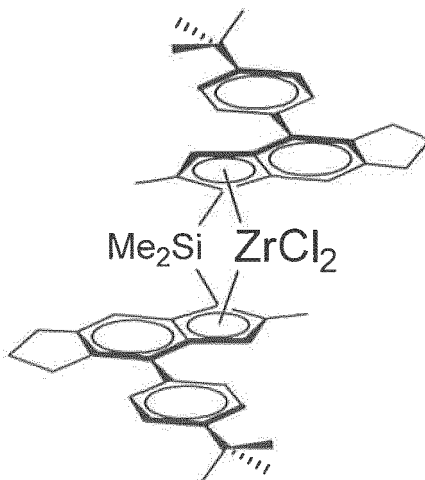
Anal. calc. para  $\text{C}_{48}\text{H}_{58}\text{Cl}_2\text{O}_2\text{SiZr}$ : C, 67,26; H, 6,82. Encontrado: C, 67,42; H, 6,99. RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7,49 (s, 1H), 7,23 (s muy a, 2H), 6,96 (s, 1H), 6,57 (s, 1H), 3,44 (s, 3H), 2,35 (s, 6H), 2,15 (s, 3H), 1,38 (s, 9H), 1,27 (s, 3H).

25 RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  159,78, 144,04, 137,87, 136,85, 134,89, 133,86, 128,85, 127,39, 127,05, 122,91, 121,18, 120,80, 81,85, 62,66, 35,76, 30,38, 21,48, 18,35, 2,41.

**Preparación del catalizador MC-2**

30 En el interior de una caja de guantes, se mezclaron 86,2 mg de tensioactivo seco y desgasificado (S2) con 2 ml de Chemtura MAO al 30 % en peso en una botella de septo y se dejó reaccionar durante la noche. Al día siguiente, se disolvieron 65,1 mg de metaloceno IC2 (0,076 mmol, 1 equivalente) con 4 ml de solución de MAO de Chemtura al 30 % en peso en otra botella de septo y se dejó agitando dentro de la caja de guantes. Después de 60 minutos, se añadió sucesivamente 1 ml de la solución de MAO/tensioactivo y 4 ml de la solución de MAO-metaloceno a un reactor de vidrio de emulsificación de 50 ml que contenía 40 ml de PFC a  $-10\text{ }^\circ\text{C}$  y equipado con un agitador de cabeza (velocidad de agitación = 600 rpm). Inmediatamente se forma una emulsión de color rojo y se agitó durante 15 minutos a  $-10\text{ }^\circ\text{C}/600\text{ rpm}$ . Después, se transfirió la emulsión a través 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, después 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 transcurridos 35 minutos se sometió el disolvente a sifonado. Se secó el catalizador restante durante 2 horas a  $50\text{ }^\circ\text{C}$  en un flujo de argón. Se obtuvieron 0,79 g de un polvo fluido de color rojo.

## c) MC-3

**Síntesis de metaloceno IC3**

5 Se preparó (rac- $\mu$ -{bis-[ $\eta^5$ -2-metil-4-(4-*terc*-butilfenil)-1,5,6,7-tetrahidro-s-indacen-1-il]dimetilsilanodiil}dicloro-circonio) como se describe en el documento WO2006/097497 A1.

El espectro de RMN  $^1\text{H}$  del mismo corresponde al informado en la solicitud de patente mencionada.

**Preparación del catalizador MC-3**

10

En el interior de una caja de guantes, se mezclaron 85,7 mg de tensioactivo S2 seco y desgasificado con 2 ml de Chemtura MAO al 30 % en peso en una botella de septo y se dejó reaccionar durante la noche. Al día siguiente, se disolvieron 38,0 mg de Metaloceno IC-3 (0,051 mmol, 1 equivalente) con 4 ml de solución de MAO de Chemtura al 30 % en peso en otra botella de septo y se dejó agitar dentro de la caja de guantes.

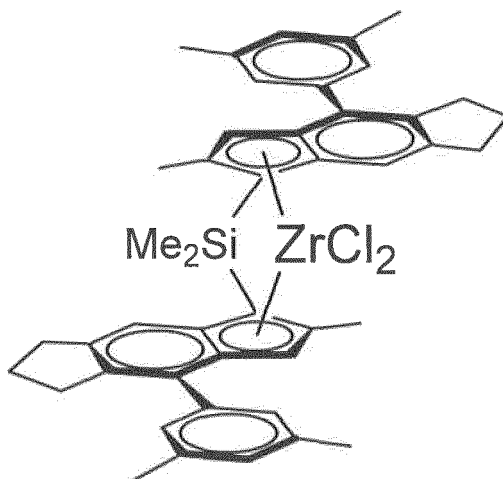
15

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 5 ml (300 equivalentes)*. Inmediatamente se forma una emulsión de color rojo y se agitó durante 15 minutos a  $-10\text{ }^\circ\text{C}/600\text{ rpm}$ . Después, se transfirió la emulsión a través 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, después 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 transcurridos 35 minutos se sometió el disolvente a sifonado. Se secó el catalizador restante durante 2 horas a  $50\text{ }^\circ\text{C}$  en un flujo de argón. Se obtuvieron 0,66 g de un polvo fluido de color rojo.

20

25

## d) MC-4

**Síntesis de metaloceno IC-4**

Se preparó de manera análoga al metaloceno IC-3.

#### **Preparación del catalizador MC-4**

- 5 En el interior de una caja de guantes, se mezclaron 85,7 mg de tensioactivo S2 seco y desgasificado con 2 ml de Chemtura MAO al 30 % en peso en una botella de septo y se dejó reaccionar durante la noche. Al día siguiente, se disolvieron 58,1 mg de Metaloceno IC-4 (0,051 mmol, 1 equivalente) con 4 ml de solución de MAO de Chemtura al 30 % en peso en otra botella de septo y se dejó agitar dentro de la caja de 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 °C y equipado con un agitador de cabecera (velocidad de agitación = 600 rpm). *La cantidad total de MAO es 5 ml (300 equivalentes)*. Inmediatamente se forma una emulsión de color rojo y se agitó durante 15 minutos a -10 °C/600 rpm. Después, se transfirió la emulsión a través de un tubo de teflón 2/4 a 100 ml de PFC caliente a 90 °C, y se agitó a 600 rpm hasta
- 15 completar la transferencia, después 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 °C en un flujo de argón. Se obtuvieron 0,60 g de un polvo fluido de color rojo.

#### **20 3. Procedimiento de prepolimerización fuera de línea**

Los catalizadores prepolimerizados fuera de línea se prepolimerizaron fuera de línea de acuerdo con el siguiente procedimiento:

- 25 Los catalizadores se prepolimerizaron de acuerdo con el siguiente procedimiento: El experimento de prepolimerización fuera de línea se realizó en un reactor a presión de 125 ml equipado con líneas de alimentación de gas y un agitador superior. Se cargaron perfluoro-1,3-dimetilciclohexano seco y desgasificado (15 cm<sup>3</sup>) y la cantidad deseada de catalizador a prepolimerizar en el reactor dentro de una caja de guantes y el reactor se selló. Después se sacó el reactor de la caja de guantes y se colocó dentro de un baño refrigerado con agua que se mantuvo a 25 °C. El agitador superior y las líneas de alimentación se conectaron y la velocidad de agitación se ajustó a 450 rpm. El experimento se
- 30 inició abriendo la alimentación de propileno en el reactor. La presión total en el reactor se elevó a aproximadamente 5 barg y se mantuvo constante mediante la alimentación de propileno a través de un controlador de flujo másico hasta que se alcanzó el grado objetivo de polimerización. La reacción se detuvo al volatilizar los componentes volátiles. Dentro de la caja de guantes, el reactor se abrió y el contenido se vertió en un recipiente de vidrio. El perfluoro-1,3-
- 35 dimetilciclohexano se evaporó hasta que se obtuvo un peso constante para producir el catalizador prepolimerizado.

Tabla 1: Prepolimerización fuera de línea

Ejemplo	Catalizador	Metaloceno	Cantidad de catalizador (mg)	Rendimiento (g)
IE1	MC-1	IC-1	402,7	1,8258
IE2	MC-2	IC-2	408,5	1,7145
IE3	MC-3	IC-3	398,7	1,8057
IE4	MC-4	IC-4	393,3	1,6514
CE5 + CE6	MC-5	IC-2	408,5	1,7145

#### **40 4. Preparación de los ejemplos**

##### **a) Ejemplos inventivos IE1-4**

Los copolímeros de propileno heterofásicos de los ejemplos inventivos IE1-IE4 se han polimerizado en un reactor de 20 l siguiendo los procedimientos siguientes:

45

##### **Etapa 1: Prepolimerización y homopolimerización a granel**

- Un reactor de acero inoxidable de 20 l que contenía 0,4 barg de propileno se llenó con 4430 g de propileno. Se inyectó trietilaluminio (1,6 ml de una solución de 0,6 mol/l en heptano) en el reactor con 240 g de propileno adicionales. La solución se agitó a 20 °C y 250 rpm durante al menos 20 min. El catalizador se inyectó como se describe a
- 50 continuación. La cantidad deseada de catalizador prepolimerizado sólido se cargó en un vial de acero inoxidable de 5 ml dentro de una caja de guantes y se añadió un segundo vial de 5 ml que contenía 4 ml de n-heptano presurizado con 1 MPa (10 bar) de nitrógeno encima del primer vial. Este sistema de alimentación de catalizador se montó en un puerto en la parte superior del autoclave. Se abrió la válvula entre los dos viales y se puso en contacto el catalizador sólido con heptano bajo presión de nitrógeno durante 2 s, posteriormente se lavó abundantemente el reactor con 240 g
- 55 de propileno. La prepolimerización se ejecutó durante 10 min. Al final de la etapa de prepolimerización, la temperatura

se elevó a 80 °C. Cuando la temperatura interna del reactor haya alcanzado los 71 °C, se añadieron 1,5 NL H<sub>2</sub> mediante un controlador de caudal másico en un minuto. La temperatura del reactor se mantuvo constante a 80 °C durante toda la polimerización. El tiempo de polimerización de 37 min se midió a partir de que la temperatura interna del reactor alcanzó 2 °C por debajo de la temperatura de polimerización establecida.

5

### **Etapa 2: copolimerización de etileno-propileno en fase gaseosa**

Una vez completada la etapa de volumen, la velocidad del agitador se redujo a 50 rpm y la presión se redujo a 0,3 barg mediante la ventilación de los monómeros. Después se inyectó trietilaluminio (0,80 ml de una solución de 0,62 mol/l en heptano) en el reactor con 250 g adicionales de propileno a través de un vial de acero. Después, la presión se redujo de nuevo hasta 0,3 barg ventilando los monómeros. La velocidad del agitador se ajustó a 180 rpm y la temperatura del reactor se ajustó a 70 °C. Luego se aumentó la presión del reactor a 20 barg alimentando una mezcla de gas C3/C2 con una alimentación de C2/C3 de 0,25 peso/peso. La temperatura se mantuvo constante mediante un termostato y la presión se mantuvo constante alimentando a través de un controlador de flujo másico una mezcla de gas C2/C3 de composición correspondiente a la composición de polímero objetivo y hasta que el tiempo establecido para este paso de 67 min había expirado.

Después, el reactor se enfrió a aproximadamente 30 °C y los componentes volátiles se evaporaron. Después de lavar el reactor 3 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. 100 g del polímero se aditivan con Irganox B225 (solución en acetona, proveedor: BASF SE), estearato de calcio (n.º de CAS 1592-23-0, proveedor Faci) e Irgastab FS 042 (proveedor: BASF SE) en las cantidades que se muestran en la Tabla 2 a continuación y se secó durante la noche en una campana seguido de 2 horas en un horno de secado al vacío a 60 °C.

25

Tabla 2: Composiciones de ejemplos inventivos **IE1-4**

Componente	IE1	IE2	IE3	IE4
Polímero [% en peso]	99,8	99,8	99,8	99,8
Irganox B225 [% en peso]	0,10	0,15	0,15	0,15
estearato de Ca [% en peso]	0,05	0,05	0,05	0,05
Irgastab FS042 [% en peso]	0,05	-	-	-

### **b) Ejemplos comparativos CE5-6**

Los homopolímeros de propileno de los ejemplos comparativos CE5 y CE6 se han polimerizado en un reactor de 20 l siguiendo los procedimientos siguientes:

30

#### **Etapa 1: Prepolimerización y homopolimerización a granel**

Un reactor de acero inoxidable de 20 l que contenía 0,4 barg de propileno se llenó con 4455 g de propileno. Se inyectó trietilaluminio (0,8 ml de una solución de 0,62 mol/l en heptano) en el reactor con 250 g de propileno adicionales. La solución se agitó a 20 °C y 250 rpm durante al menos 20 min. El catalizador se inyectó como se describe a continuación. La cantidad deseada de catalizador prepolimerizado sólido se cargó en un vial de acero inoxidable de 5 ml dentro de una caja de guantes y se añadió un segundo vial de 5 ml que contenía 4 ml de n-heptano presurizado con 1 MPa (10 bar) de nitrógeno encima del primer vial. Este sistema de alimentación de catalizador se montó en un puerto en la parte superior del autoclave. Se abrió la válvula entre los dos viales y se puso en contacto el catalizador sólido con heptano bajo presión de nitrógeno durante 2 s, posteriormente se lavó abundantemente el reactor con 250 g de propileno. La prepolimerización se ejecutó durante 10 min. Al final de la etapa de prepolimerización, la temperatura se elevó a 80 °C. Cuando la temperatura interna del reactor haya alcanzado los 71 °C, se añadieron 2,0 NL H<sub>2</sub> mediante un controlador de caudal másico en un minuto. La temperatura del reactor se mantuvo constante a 80 °C durante toda la polimerización. El tiempo de polimerización de 20 min se midió a partir de que la temperatura interna del reactor alcanzó 2 °C por debajo de la temperatura de polimerización establecida.

45

#### **Etapa 2: homopolimerización en fase gaseosa**

Una vez completada la etapa de volumen, la velocidad del agitador se redujo a 50 rpm y la presión se redujo a 23 barg ventilando el monómero. Posteriormente se ajustó la velocidad del agitador a 180 rpm, la temperatura del reactor a 80 °C y la presión a 35,7 barg. Se añadió hidrógeno 1,5 NL a través del controlador de flujo en un minuto. Durante la homopolimerización en fase gaseosa, tanto la presión como la temperatura se mantuvieron constantes mediante un controlador de flujo másico (alimentación de propileno) y un termostato durante 40 minutos.

55

Después, el reactor se enfrió a aproximadamente 30 °C y los componentes volátiles se evaporaron. Después de lavar el reactor 3 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 combinan 45 g del homopolímero de propileno con 55 g de Queo 8201 o Vistamaxx 6102 como se muestra en la Tabla 2 a continuación para formar composiciones heterofásicas de polipropileno y se secan durante la noche en una campana seguido de 2 horas en un horno de secado al vacío a 60 °C.

5 **Queo™ 8201** es un plastómero de octeno-1 a base de etileno producido en un proceso de polimerización en solución usando un catalizador de metalloceno con un MFR<sub>2</sub> (2,16 kg, 190 °C) de 1,1 g/10 min y una densidad de 883 kg/m<sup>3</sup> y está disponible comercialmente de Borealis AG, Austria.

10 **Vistamaxx™ 6102** es un plastómero de etileno a base de propileno producido mediante un proceso de polimerización en solución usando un catalizador de metalloceno con un MFR<sub>2</sub> (2,16 kg, 230 °C) de 1,4 g/10 min y una densidad de 862 kg/m<sup>3</sup> y está disponible comercialmente a través de Exxon Mobil, EE. UU.

La composición de los ejemplos comparativos se realizó en una extrusora de doble husillo PRISM TSE16 a 200-220 °C, seguida de la solidificación de la hebra fundida en un baño de agua y la peletización de la hebra.

15

Tabla 3: Composición de ejemplos comparativos CE5-6

	CE5	CE6
Homopolímero de propileno [% en peso]	45	45
Queo 8201 [% en peso]	55	-
Vistamaxx 6102 [% en peso]	-	55

### 5. Propiedades de las composiciones de los ejemplos

20 Los ejemplos IE1-4 y CE5-6 tienen las siguientes propiedades que se enumeran en la Tabla 4.

Tabla 4: Propiedades de los ejemplos **IE1-4** y CE5-6

	unidad	IE1	IE2	IE3	IE4	CE5	CE6
<u>Fracción cristalina CRYSTAF (CF)</u>							
Cantidad en la composición	% en peso	39	43	37	51	45	51
Contenido de etileno	% en peso	0,92	1,1	1,3	1,1	4,3	1,8
iV	dl/g	2,2	2,2	1,6	3,5	2,7	2,6
<u>Fracción soluble de CRYSTAF (SF)</u>							
Cantidad en la composición	% en peso	61	57	63	49	55	49
Contenido de etileno	% en peso	24,2	24,0	26,5	49,9	87,6	16,7
iV	dl/g	3,0	2,3	2,1	3,0	1,8	2,2
<u>Fracción soluble en xileno frío (XCS)</u>							
Cantidad en la composición	% en peso	56	54	64	52	53	55
iV	dl/g	3,83	3,00	1,86	1,56	2,8	2,9
Mw	kg/mol	404	357	242	157	n.d.	n.d.
Mn	kg/mol	138	122	91	49	n.d.	n.d.
<u>Fase insoluble en xileno frío (XCI)</u>							
Contenido de etileno	% en peso	2,7	2,5	n.d.	1,0	n.d.	n.d.
<u>Composición</u>							
MFR <sub>2</sub>	g/10 min	0,96	1,9	4,1	0,17	2,0	2,2
Contenido de etileno	% en peso	14,0	13,1	16,4	23,4	48,2	8,6
iV	dl/g	2,7	2,3	1,9	3,4	2,2	2,4
Tg1	°C	-34	-36	-34	-53	-40	-29
Tg2	°C	1	1	0	2	-5	-2
G' (23 °C)	MPa	82	160	42	182	114	148
Tm	°C	149	150	154	154	152	152
Dureza Shore A		91	95	66	98	99	99
Dureza Shore D		27	34	12	37	51	46
Módulo de tracción	MPa	128	257	15	392	330	323
n.d. no determinado							

Las siguientes resinas usadas como ejemplos de referencia RE7-RE11 son poliolefinas termoplásticas (TPO) basadas

en propileno blando de última generación fabricadas en presencia de un catalizador Ziegler-Natta utilizando el proceso Catalloy patentado de LyondellBasell y están disponibles comercialmente en LyondellBasell, Italia, bajo el nombre comercial Adflex.

- 5 De forma adicional, como ejemplo de referencia RE12, se produjo una resina de copolímero de propileno heterofásico con una fase de matriz de copolímero de etileno-propileno aleatoria y una fase elastomérica de etileno-propileno de acuerdo con el ejemplo E1 del documento WO 2014/075973 A1 en presencia de un catalizador Ziegler-Natta. Para RE12, además del módulo de flexión, se determinó un módulo de tracción (TM) de 484 MPa.
- 10 Las propiedades de estas resinas se enumeran a continuación en la Tabla 5

Tabla 5: Propiedades de los Ejemplos de referencia RE7-11

	Resina	MFR <sub>2g/10</sub> min	% en peso de XCS	iV(XCS) dl/g	Módulo de flexión [MPa]	Dureza Shore D
RE7	Q100F	0,6	64,8	3,8	100	30
RE8	Q401F	0,65	n.d.	n.d.	480	49
RE9	Q200F	0,8	51,9	2,6	150	49
RE10	KS021P	0,9	n.d.	n.d.	350	38
RE11	X500F	7,5	21,9	1,50	550	46
RE12	E1 del documento WO2014/075973	1,7	33,6	1,8	470 484 (TM)	54
n.d. no determinado						

- 15 Puede verse a partir de las propiedades enumeradas anteriormente en las Tablas 4 y 5 que las composiciones de polipropileno heterofásico de acuerdo con la presente invención (IE1-4) muestran una suavidad mejorada en comparación con las composiciones de polipropileno heterofásico de los Ejemplos comparativos CE5-6, Ejemplos de referencia RE7-11 y Ejemplo de referencia RE12. Esto puede verse en que las composiciones de los ejemplos inventivos muestran una dureza Shore D más baja con el mismo módulo de tracción (módulo de flexión para RE7-11).
- 20 En comparación con el ejemplo de referencia RE12, las composiciones de los ejemplos inventivos muestran una dureza Shore D más baja junto con un módulo de tracción más bajo.

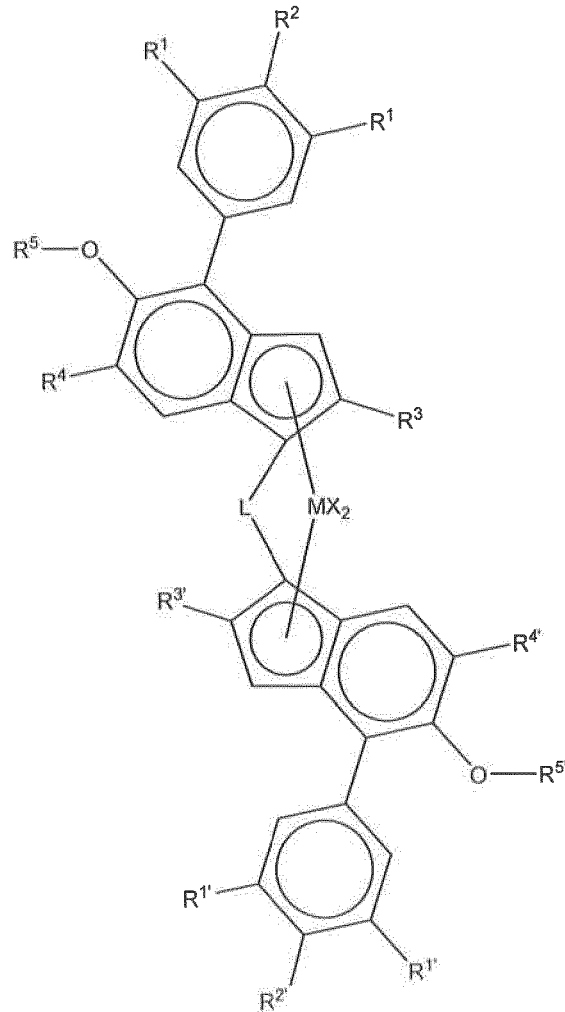
La Fig. 2 ilustra dicha blandura mejorada en un gráfico de dureza de módulo a Shore D. De este modo, para los ejemplos IE1-4 y CE5-6 se muestra el módulo de tracción y para los ejemplos RE7-11 se muestra el módulo de flexión.

- 25 De este modo, los puntos en forma de diamante muestran el módulo de tracción - dureza Shore D - relación de los ejemplos inventivos IE1-4. Los puntos cuadrados muestran el módulo de tracción - dureza Shore D - relación de los ejemplos comparativos CE5-6. Los puntos en forma de triángulo muestran la relación entre el módulo de flexión y la dureza Shore D de los ejemplos de referencia RE7-11.

## REIVINDICACIONES

1. Una composición de polipropileno heterofásico que comprende una resina base polimérica que comprende una fase de matriz y una fase elastomérica dispersa en ella, en donde la fase de matriz y la fase elastomérica se polimerizan en presencia de un catalizador de sitio único; y en donde la resina base polimérica comprende
- (A) del 20 % al 55 % en peso de una fracción cristalina (CF), medido por Crystex QC en triclorobenceno, que es una fracción de homopolímero de propileno o una fracción de copolímero de unidades de monómero de propileno y unidades de comonómero de etileno o alfa-olefinas con de 4 a 12 átomos de carbono con una cantidad de unidades de comonómero de hasta el 6,0 % en peso; y
- (B) del 45 % al 80 % en peso de una fracción soluble (SF), medido por Crystex QC en triclorobenceno, que es un copolímero de unidades de monómero de propileno y unidades de comonómero de etileno o alfa-olefinas con 4-12 átomos de carbono, con una cantidad de unidades de comonómero del 17 % al 55 % en peso y una viscosidad intrínseca iV de 1,2 a 7,0 dl/g,
- en donde la composición de polipropileno heterofásico tiene un módulo de tracción de no más de 700 MPa.
2. La composición de polipropileno heterofásico de acuerdo con la reivindicación 1 que tiene una dureza Shore D de no más de 50.
3. La composición heterofásica de polipropileno de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2 que tiene una dureza Shore A de no más de 100.
4. La composición de polipropileno heterofásico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores que tiene una cantidad total de unidades de comonómero del 6,0 % al 35,0 % en peso, basado en la cantidad total de la composición de polipropileno heterofásico.
5. La composición de polipropileno heterofásico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores que tiene una viscosidad intrínseca total iV de 1,2 a 7,0 dl/g.
6. La composición de polipropileno heterofásico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores que tiene una temperatura de fusión de 135 °C a 165 °C.
7. La composición de polipropileno heterofásico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores que tiene un índice de fluidez MFR<sub>2</sub> (230 °C, 2,16 kg) de 0,05 a 100 g/10 min.
8. La composición heterofásica de polipropileno de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la fracción cristalina (CF) tiene una viscosidad intrínseca iV de 1,0 a 7,0 dl/g.
9. La composición de polipropileno heterofásico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la fracción cristalina (CF) es una fracción de copolímero de unidades de monómero de propileno y unidades de comonómero de etileno.
10. La composición de polipropileno heterofásico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la fracción soluble (SF) es una fracción de copolímero de unidades de monómero de propileno y unidades de comonómero de etileno.
11. Un proceso para preparar la composición de polipropileno heterofásico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores que comprende las etapas de:
- a) polimerizar propileno y, opcionalmente, unidades de comonómero seleccionadas de etileno o alfa-olefinas con 4 a 12 átomos de carbono en un primer reactor de polimerización en presencia de un catalizador de sitio único para producir una primera mezcla de polimerización que comprende un primer homo o copolímero de propileno y el catalizador de sitio único;
- b) transferir la primera mezcla de polimerización a un segundo reactor de polimerización;
- c) polimerizar unidades de propileno y comonómero seleccionadas de etileno o alfa-olefinas con de 4 a 12 átomos de carbono en dicho segundo reactor de polimerización en presencia de dicho catalizador de sitio único para producir una segunda mezcla de polimerización que comprende un segundo copolímero de propileno, dicho primer homo o copolímero de propileno y el catalizador de sitio único, en donde la relación en peso de dicho primer homo o copolímero de propileno a dicho segundo copolímero de propileno está en el intervalo de 20:80 a 55:45;
- d) retirar dicha segunda mezcla de polimerización de dicho segundo reactor de polimerización; y
- e) combinar dicha segunda mezcla de polimerización opcionalmente con la adición de aditivos para formar la composición heterofásica de polipropileno.
12. El proceso de acuerdo con la reivindicación 11, en donde el catalizador de sitio único comprende

(i) un complejo de fórmula (I)



(fórmula (I))

5

en donde

M es circonio o hafnio;

cada X independientemente es un ligando donante sigma

10 L es un puente divalente seleccionado entre  $-R^1_2C-$ ,  $-R^1_2C-CR^1_2-$ ,  $-R^1_2Si-$ ,  $-R^1_2Si-SiR^1_2-$ ,  $-R^1_2Ge-$ , en donde cada  $R^1$  es independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarbilo  $C_1-C_{20}$  que contiene opcionalmente uno o más heteroátomos de los Grupos 14-16 de la tabla periódica o átomos de flúor, u opcionalmente dos grupos  $R^1$  tomados juntos pueden formar un anillo;

15  $R^1$  y  $R^{1'}$  cada uno de es independientemente hidrógeno, arilo  $C_5-C_{10}$  o un grupo  $-CH(R^x)_2$  en donde cada  $R^x$  es independientemente H o un grupo hidrocarbilo  $C_1-10$  y opcionalmente los dos  $R^x$  tomados juntos pueden formar un anillo,

$R^2$  y  $R^{2'}$  cada uno de es independientemente hidrógeno, arilo  $C_5-C_{10}$  o un grupo  $-C(R^y)_3$  en donde cada  $R^y$  es independientemente H o un grupo hidrocarbilo  $C_1-10$ , u opcionalmente dos o tres grupos  $R^y$  tomados juntos pueden formar un anillo, de modo que al menos uno de  $R^1$  o  $R^2$  y uno de  $R^{1'}$  o  $R^{2'}$  es diferente de hidrógeno y de modo que  $R^2$  junto con uno de  $R^{1'}$ , así como  $R^{2'}$  junto con uno de  $R^1$  pueden ser parte de un anillo mono o multicíclico adicional condensado en el anillo de fenilo

20  $R^3$  y  $R^{3'}$  son cada uno independientemente un grupo hidrocarbilo  $C_1$  a  $C_6$  lineal o un grupo hidrocarbilo  $C_4$  a  $C_{10}$  ramificado o cíclico, de modo que los grupos no están ramificados en la posición  $\alpha$

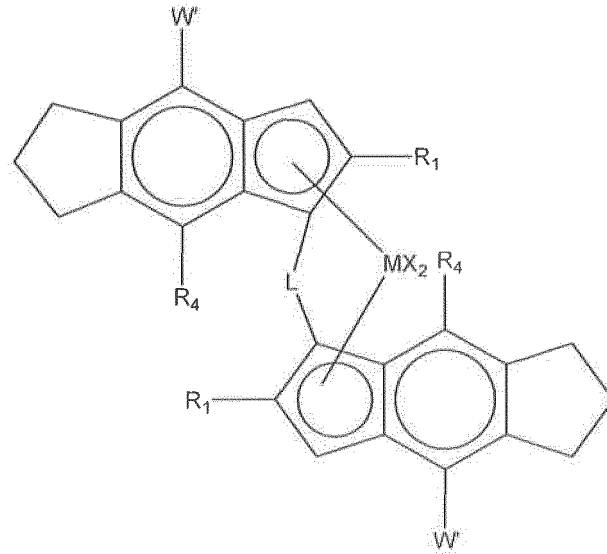
$R^4$  y  $R^{4'}$  son cada uno independientemente un grupo hidrocarbilo  $C_4$  a  $C_{10}$  terciario

25  $R^5$  y  $R^{5'}$  son cada uno independientemente un grupo alquilo  $C_1$  a  $C_{10}$  lineal o ramificado o un grupo arilo  $C_5-C_{10}$  y

(ii) un cocatalizador que comprende un compuesto de un metal del grupo 13.

13. El proceso de acuerdo con la reivindicación 11, en donde el catalizador de sitio único comprende

(i) un complejo de fórmula (II)



(fórmula (II))

5

en donde

- M es Zr o Hf;  
 cada  $R_1$  es un alquilo  $C_{1-10}$  lineal o ramificado;  
 L es etileno o  $Si(R_6)_2$ ;  
 $R_6$  es alquilo  $C_{1-10}$ , arilo  $C_{6-10}$ , alquilarilo  $C_{7-12}$  o arilalquilo  $C_{7-12}$ ;  
 cada X es un átomo de hidrógeno, alcoxi  $C_{1-6}$ , un átomo de halógeno o un grupo R;  
 R es alquilo  $C_{1-10}$   
 cada  $R_4$  es H o alquilo  $C_{1-3}$ ;  
 $W'$  es fenilo, piridilo, tiofenilo o furilo opcionalmente sustituido con hasta 2 grupos  $R_5$ ;  
 cada  $R_5$  es alquilo  $C_{1-10}$  o dos grupos  $R_5$  adyacentes tomados juntos forman un anillo condensado a  $W'$ , y

15

(ii) al menos un alumoxano o un compuesto capaz de formar un catión alquilmetaloceno.

20 14. Un artículo que comprende la composición de polipropileno heterofásico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10.

15. Uso de la composición de polipropileno heterofásico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 para la fabricación de un artículo.

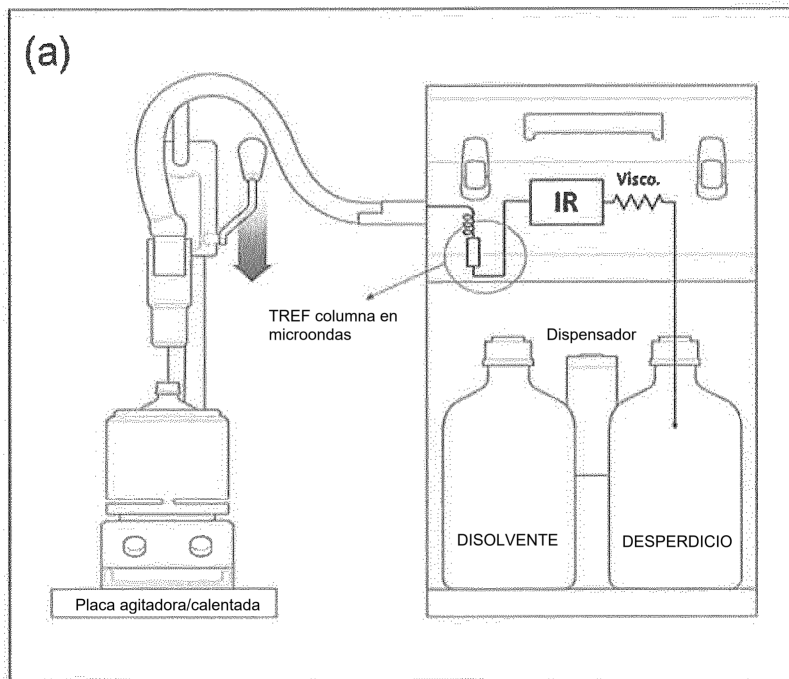


Fig 1a

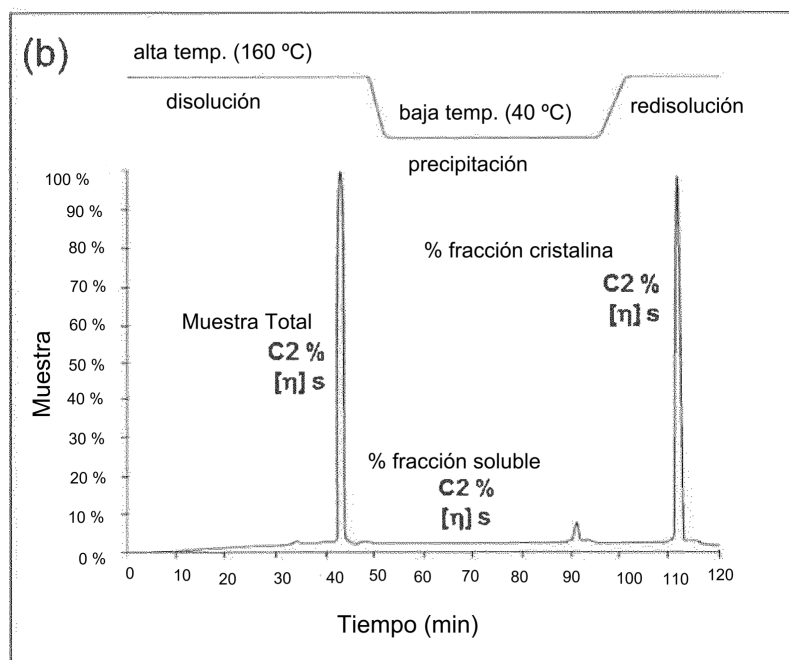


Fig. 1b

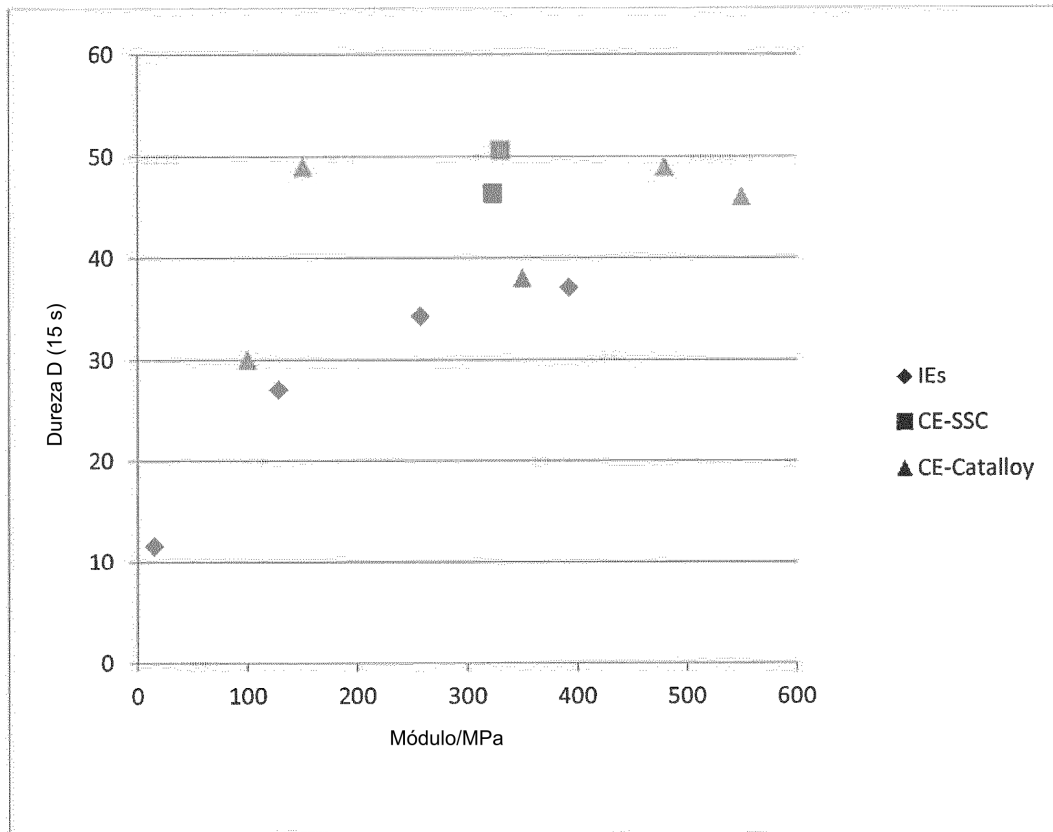


Fig. 2