



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 277 381**

51 Int. Cl.:
C08F 10/00 (2006.01)
C08F 4/64 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **98906330 .0**
86 Fecha de presentación : **06.02.1998**
87 Número de publicación de la solicitud: **0958309**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **24.11.1999**

54 Título: **Preparación de macrómeros que contienen vinilo.**

30 Prioridad: **07.02.1997 US 37323 P**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.07.2007

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.07.2007

73 Titular/es: **ExxonMobil Chemical Patents, Inc.**
5200 Bayway Drive
Baytown, Texas 77520-5200, US

72 Inventor/es: **Markel, Eric, J.**

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 277 381 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

Preparación de macrómeros que contienen vinilo.

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a un método para la preparación de macrómeros que contienen vinilo a partir de olefinas utilizando compuestos catalizadores de metales de transición con activadores cocatalizadores de tipo alumoxano.

10 **Antecedentes de la invención**

Se sabe que los polímeros con vinilo terminal, incluyendo oligómeros, homopolímeros y copolímeros para la finalidad de esta solicitud, sintetizados a partir de dos o más monómeros, son útiles para las reacciones posteriores a la polimerización (o posteriores a la oligomerización) debido a la insaturación etilénica disponible en un polímero, bien en un extremo de la cadena o en ambos. Tales reacciones incluyen reacciones de adición, tales como las usadas para injertar otros restos etilénicamente insaturados, y polimerización por inserción adicional en la que los polímeros con vinilo terminal se copolimerizan con otros monómeros tales como α -olefinas y/u otros monómeros polimerizables por inserción. En este último caso los polímeros con vinilo terminal se suelen denominar macromonómeros o macrómeros.

Trabajos previos con compuestos catalizadores metallocenos de metales de transición activados con alquilalumoxanos tales como metilalumoxano han conducido a observar que su uso en polimerización de olefinas daba lugar a grupos terminales insaturados en los polímeros producidos en un porcentaje superior que en los que se habían obtenido típicamente por polimerización por inserción utilizando los catalizadores de Ziegler-Natta previos a los de metalloceno. Véanse la patente europea EP-A-0 129 638 y su equivalente, la patente de EE.UU. 5.324.800. El trabajo posterior de Resconi, *et al.*, comunicado en *Olefin Polymerization at Bis(pentamethylcyclopentadienyl)zirconium and -hafnium centers : Chain-Transfer Mechanisms*, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 1025-1032, dio lugar a la observación de que el uso de bis(pentametilciclopentadienil) zirconoceno o hafnoceno en la oligomerización de propileno favorece la eliminación del metilo en β más que la más comunmente esperada eliminación del hidruro en β como medio para la transferencia de cadena, o la terminación de cadena polimérica. Esto se basa en la observación de que la relación de grupos terminales vinilo y grupos terminales vinilideno estaba en el intervalo de 92 a 8 para el zirconoceno y 98 a 2 para el hafnoceno.

Además de estas observaciones, la solicitud de patente internacional WO 94/07930 aborda las ventajas de incluir ramificaciones de cadena larga en el polietileno incorporando macrómeros con vinilo terminal en las cadenas de polietileno cuando los macrómeros tienen pesos moleculares críticos superiores a 3.800, o, en otras palabras contienen 250 o más átomos de carbono. Se dice que las condiciones que favorecen la formación de polímeros con vinilo terminal son temperaturas más elevadas, la ausencia de comonómeros, la ausencia de agentes de transferencia y un procedimiento sin disolución o una dispersión usando un diluyente de tipo alcano. También se dice que un aumento en la temperatura durante la polimerización da lugar al producto de eliminación del hidruro en β , por ejemplo si se añade etileno como para formar un etileno "rematado en los extremos". Este documento continúa describiendo una gran clase de metallocenos tanto mono-ciclopentadienílicos como bis-ciclopentadienílicos adecuados según la invención cuando son activados tanto por alumoxanos como por compuestos ionizantes que proporcionan aniones no coordinantes, estabilizantes. Todos los ejemplos ilustran el uso del activador ácido de Lewis tris(perfluorofenil)boro con bis(ciclopentadienil)zirconio dimetilo a una temperatura de polimerización de 90°C. La copolimerización se llevó a cabo con etileno y los dos macrómeros, respectivamente, usando los mismos sistemas catalizadores usados para formar los macrómeros.

Macrómeros de etileno ramificados se describen en la solicitud de patente internacional WO 95/11931. Según esta descripción los grupos vinilo han de ser más del 75% en moles, más preferiblemente más del 80% en moles, de los grupos insaturados totales, y se dice que el peso molecular promedio en peso está en el intervalo de 100 a 20.000. El método de fabricación de los macrómeros descritos se dice que es con un compuesto de metal de transición que contiene metales de los grupos 3 a 10, se dice que los derivados ciclopentadienílicos del grupo 4, 5 y 6 son útiles a este respecto. También se dice que estos compuestos de metal de transición son capaces de formar complejos iónicos adecuados para polimerización por reacción con compuestos iónicos, alumoxanos o ácidos de Lewis. Se dice que la relación del componente metal de transición a componente de tipo alumoxano es preferiblemente 1/10 a 1/10.000, o lo más preferiblemente 1/30 a 1/2000. Los ejemplos 1 y 7 ilustran la preparación de macrómero de etileno con relaciones entre compuesto de tipo alumoxano y compuesto de metal de transición de 240 y 2000, respectivamente.

Varias patentes abordan el uso de catalizadores metalloceno con niveles variables de cocatalizadores activadores de tipo alumoxano. Una de ellas es la patente de EE.UU. 4.752.597 en la que productos sólidos relativamente insolubles en compuestos hidrocarbonados, productos de reacción de metallocenos y alumoxano, se preparan haciendo reaccionar ambos en un disolvente adecuado estando las relaciones molares de aluminio metal a metal de transición entre 12:1 y 100:1. Después se elimina el producto de reacción sólido. Se dice que este producto de reacción sólido es útil en polimerizaciones en fase gas, en suspensión y en disolución.

Otra parte de la técnica aborda la preparación de polímeros con insaturaciones terminales con distintos metallocenos en distintas condiciones, para insaturación de tipo vinilo-, vinilideno-, vinileno- y trisustituída- como resultado

de los procesos descritos. La dificultad para determinar por métodos de caracterización estándar ($^1\text{H-NMR}$ ó $^{13}\text{C-NMR}$) el total de terminaciones de cadena saturadas ha tenido como resultado que se acepte en la técnica la caracterización de grupos terminales insaturados mediante la fracción del total de cada tipo de insaturación frente al total de terminaciones insaturadas. Sin embargo, los métodos industrialmente eficaces de producción se beneficiarían mucho de altas concentraciones de grupos terminales insaturados frente al total de grupos terminales, esto es incluyendo las terminaciones saturadas. Así, las variaciones descritas en las distribuciones de peso molecular y la incapacidad para determinar o predecir exactamente el tipo de terminaciones de cadena resultantes, o la producción menos favorecida de terminaciones de cadena insaturadas distintas de vinilo, limita la utilidad de la técnica anterior. Generalmente se acepta que las terminaciones de cadena vinílicas son más reactivas con las funcionalidades terminales y en la inserción en posteriores reacciones de polimerización que los otros tipos y son mucho más preferidas. Por consiguiente se llevó a cabo investigación adicional para mejorar el proceso de preparación de polímeros con vinilo terminal, su predictibilidad y su utilidad para usar en la preparación de polímeros ramificados.

Compendio de la invención

La invención comprende un producto de reacción de polimerización de olefinas que tiene una insaturación olefínica que es predominantemente vinilo. En estas composiciones producto de reacción la concentración molar de grupos vinilo es superior o igual al 50% de la concentración molar total de cadenas de polímero. Más específicamente, según se calcula por cromatografía de permeabilidad en gel (GPC) y medidas de diferencias de índice de refracción (DRI), la invención es una composición de producto de reacción polimérico de materia que comprende cadenas poliméricas olefínicas que tienen un peso molecular promedio en número (" M_n ") de 1500 a 50.000, una distribución de peso molecular por cromatografía de permeabilidad en gel (145°C) y una diferencia de índice de refracción de 2 a 4, una relación de grupos vinílicos a grupos olefínicos totales según la fórmula:

$$\frac{\text{grupos vinílicos}}{\text{grupos olefínicos}} \geq [\text{porcentaje en moles de comonomero} \div 0, 1]^a \times 10^a \times b \quad (1)$$

en la que, $a = -0,24$ y $b = 0,8$, y en la que el número total de grupos vinílicos por 1000 átomos de carbono es mayor o igual a $8000 \div M_n$, tomándose las medidas de grupos vinílicos por cromatografía de permeabilidad en gel (145°C) y $^1\text{H-NMR}$ (125°C), las cadenas poliméricas de etileno se pueden obtener mediante un método que implica poner en contacto uno o más monómeros de olefina con una composición disolución de catalizador que contiene un compuesto catalizador de metal de transición y un alumoxano donde la relación entre el aluminio y el metal de transición es de 10:1 a 100:1.

También incluye un método sorprendentemente, altamente eficaz para preparar polímeros que tienen elevados niveles de insaturación vinílica que comprende poner en contacto uno o más monómeros olefínicos con una composición disolución de catalizador que contiene un compuesto catalizador de metal de transición y un alumoxano en el que la relación entre aluminio y metal de transición es de 10:1 a 100:1. Puede alcanzarse un rendimiento de cadenas que contienen vinilo a niveles superiores al 70% del total de cadenas insaturadas y simultáneamente se puede lograr un mayor rendimiento de cadenas insaturadas en el total de cadenas poliméricas según se calcula por GPC y NMR. De esta manera, el uso de las condiciones de proceso de la invención permite obtener unas características de los macrómeros predecibles tanto en peso molecular como en insaturación vinílica que permiten además la preparación de polímeros ramificados que tienen características adaptadas adecuadas para aplicaciones de procesado mejoradas, por ejemplo cuando se requiere, o industrialmente se prefiere, el procesado en estado fundido, y en mezclas de polímeros en las que la elección de constituyentes monómeros o comonomeros macrómeros puede conducir a mejor compatibilidad u otras características de la mezcla de polímeros.

La invención también proporciona un polímero ramificado que comprende ramificaciones derivadas de cadenas de polímero olefínicas que tienen un M_n de 1500 a 75.000 y una relación de grupos vinilo a grupos olefínicos totales según la fórmula:

$$\frac{\text{grupos vinílicos}}{\text{grupos olefínicos}} \geq [\text{porcentaje en moles de comonomero} \div 0, 1]^a \times 10^a \times b \quad (1)$$

en la que $a = -0,24$ y $b = 0,8$ y que tiene un número total de grupos vinilo por 1000 átomos de carbono que es superior o igual a $8000 \div M_n$.

La invención también proporciona un método para producir el polímero ramificado que comprende

i) poner en contacto uno o más monómeros olefínicos con una composición disolución de catalizador que contiene un compuesto catalizador de metal de transición y un alumoxano en el que la relación entre aluminio y metal de transición es de 10:1 a 220:1 preparándose así polímeros que tienen elevados niveles de insaturación vinílica; y

ii) añadir el producto de la etapa i) en un entorno de polimerización por inserción con un compuesto catalizador capaz de incorporar monómero del volumen.

Breve descripción de los dibujos

La Fig. 1 ilustra los ejemplos 1-24 de la solicitud mostrando el rendimiento de vinilo como porcentaje de los grupos olefínicos totales en los productos poliméricos y su relación de acuerdo con la fórmula (i) siguiente. Los grupos vinilo se caracterizaron según los métodos de ^1H (NMR) como se describe en la solicitud.

Descripción detallada de la invención

Las composiciones de macrómero poliméricas relacionadas con la invención son los productos de reacción de cadena polimérica resultantes de la polimerización por inserción o coordinación de monómeros olefínicos. Se lograron de forma eficaz medios para conseguir elevadas proporciones de cadenas que contenían vinilos en relación al número total de cadenas insaturadas en los productos de reacción de polimerización, se alcanzaron niveles superiores al 80% de cadenas que contenían vinilo, e incluso superiores al 90%. Los niveles más elevados, por encima de 90% o incluso 95%, se lograron con homopolímeros de etileno. Para los copolímeros la cantidad de cadenas vínicas dependía de la relación de etileno y comonómero según se define en la ecuación (I). Las composiciones poliméricas o productos de reacción contienen cadenas con polidispersidades estrechas, 2 a 4 o incluso 2 a 3,5.

La masa molecular promedio en número (M_n) de los macrómeros poliméricos típicamente está en el intervalo desde superior o igual a 400 Daltons a inferior a 80.000 Daltons, más preferiblemente menos de 60.000 Daltons, lo más preferiblemente menos de o igual a 50.000 Daltons.

En la fórmula (I) anterior los valores de a y b se encuentran dentro de los intervalos preferidos expresados en la Tabla A.

TABLA A

a	b
-0,20	0,8
-0,18	0,83
-0,15	0,83
-0,10	0,85

El número total de grupos vinilo por 1000 átomos de carbono del producto de reacción polimérico típicamente es superior a 0,13 e inferior a 9,85.

Las composiciones poliméricas de las que trata esta memoria así descritas muestran mayor número de cadenas que contienen vinilo como producto de reacción polimérico total, incluyendo tanto cadenas poliméricas que tienen grupos saturados como aquellas con grupos insaturados. Por consiguiente, estos productos poliméricos pueden usarse de forma eficaz para posteriores reacciones en las que se necesitan grupos vinilo reactivos. Una medida de esta eficacia de los productos poliméricos de la invención se ilustra por las eficacias de reacción observadas, que producen los productos de reacción buscados en reacciones funcionalizadas o reacciones de copolimerización de macrómeros. Cuanto mayor es el contenido global de grupos vinilo, mayor es el rendimiento de polímero funcionalizado o el rendimiento de copolímeros que contienen ramificaciones de macrómero.

Un amplio intervalo de los productos de reacción poliméricos de la invención que contienen macrómeros vínicos, incluyendo homopolímeros, copolímeros y polímeros que contienen tres o más tipos de monómeros, pueden sintetizarse usando las composiciones de catalizador de la presente invención. Así, los monómeros polimerizados usando estos catalizadores incluyen, pero no se limitan a etileno, α -olefinas C_3 - C_{18} , isobutileno; olefinas cíclicas, p. ej., norborneno, metil-norborneno, ciclopenteno; estireno, dienos no conjugados y dienos cíclicos. Como sugiere esta lista, cualquier comonómero copolimerizable con etileno mediante polimerización por coordinación o inserción será adecuado según la invención. Esto incluye además: olefinas internas, tales como 1-buteno; olefinas sustituidas, tales como 3-metil-1-penteno; olefinas con sustituciones múltiples, tales como 3,3-dimetil-1-hexeno y olefinas aromáticas. La unión de monómeros en los productos de reacción poliméricos no se limita sólo a copolímeros al azar o mezclas de copolímeros al azar. Es conocido en la técnica que la secuencia de monómeros y comonómeros en las cadenas puede ser controlada para comunicar propiedades útiles utilizando distintos medios, por ejemplo, catalizadores fluxionales o procesos de polimerización secuencial.

El método para preparar el producto polimérico macrómero que contiene vinilo de la invención implica poner en contacto uno o más monómeros olefínicos con una composición disolución de catalizador que contiene un compuesto

catalizador de metal de transición y un alumoxano en una relación preferida entre aluminio y metal de transición. La preparación de disolución de catalizador típicamente comprende poner en contacto el activador de tipo alumoxano con el compuesto de metal de transición en un disolvente adecuado para formar una disolución de catalizador activado. Un disolvente preferido para la disolución de catalizador es tolueno, a la vista de la elevada solubilidad del alumoxano y de muchos de los compuestos de metal de transición que son adecuados como catalizadores cuando se activan en él. Otros disolventes capaces de solvatar en un grado significativo tanto el activador como el compuesto de metal de transición, como puede determinarse fácilmente de manera empírica, también son adecuados. Serán adecuados tanto disolventes alifáticos como aromáticos, mientras que el compuesto de metal de transición y el activador de tipo alumoxano sean sustancialmente solubles a las temperaturas de mezcla utilizadas.

El método de preparación del producto polimérico macrómero que contiene vinilo de la invención depende principalmente de la relación molar entre el aluminio del activador alquil alumoxano y el metal de transición. Preferiblemente este nivel es ≥ 20 y ≤ 175 ; más preferiblemente ≥ 20 y ≤ 140 ; y, lo más preferiblemente ≥ 20 y ≤ 100 . La temperatura, presión y tiempo de reacción dependen del proceso seleccionado pero en general están dentro de los intervalos normales para el proceso seleccionado. Así las temperaturas pueden estar en el intervalo de 20°C a 200°C, preferiblemente de 30°C a 150°C, más preferiblemente de 50°C a 140°C, y lo más preferiblemente entre 55°C y 135°C. Las presiones de la reacción generalmente pueden variar desde la atmosférica a 305×10^3 kPa, preferiblemente a 182×10^3 kPa. Para reacciones en disolución típicas, las temperaturas típicamente estarán en el intervalo desde temperatura ambiente a 250°C con presiones desde la ambiente hasta 3450 kPa. Las reacciones pueden llevarse a cabo por lotes. Las condiciones para las reacciones de tipo suspensión son similares a las condiciones en disolución excepto que las temperaturas de reacción están limitadas a la temperatura de fusión del polímero. En algunas configuraciones de reacción, se puede usar un medio fluido supercrítico con temperaturas de hasta 250°C y presiones de hasta 345×10^3 kPa. En condiciones de reacción de alta temperatura, se producen típicamente productos macrómeros con intervalos de bajos pesos moleculares.

Los tiempos de reacción por lotes pueden variar de 1 minuto a 10 horas, más preferiblemente de 5 minutos a 6 horas y lo más típicamente de 45 minutos a 90 minutos. Las reacciones también pueden llevarse a cabo de forma continua. En los procesos continuos, los tiempos de residencia medios pueden variar de forma similar de 1 minuto a 10 horas, más preferiblemente de 5 minutos a 6 horas y lo más típicamente de 45 minutos a 90 minutos.

Los catalizadores de metal de transición adecuados en el proceso de la invención para preparar los productos de reacción que contienen macrómeros de vinilo incluyen uno o más compuestos precursores de catalizadores de metal de transición que tienen tanto 1) ligandos auxiliares estabilizantes como 2) ligandos adicionales que reaccionan con los activadores de tipo alumoxano de forma que se produce un complejo activo catalizador de metal de transición. Los compuestos preferidos incluyen compuestos metaloceno que contienen al menos un anillo ciclopentadienilo ("Cp") sustituido o no sustituido auxiliar como ligando del metal de transición. En esta memoria sustituido significa que uno o más de los átomos de hidrógeno unidos a los átomos de carbono de uno o ambos anillos Cp está sustituido por uno o más radicales monovalentes capaces de formar un enlace sigma con el carbono del anillo. Ejemplos incluyen radicales hidrocarbilo $C_1 - C_{30}$ y sus homólogos en los que uno o más átomos de carbono está sustituido con otro átomo del grupo 14, p. ej., Si ó Ge. El término "sustituido" incluye tanto 1) radicales que forman unión por puente o radicales de unión que están unidos a dos ligandos Cp diferentes o a un ligando Cp y a otro ligando metal de transición tal como un ligando heteroátomo del Grupo 15 o 16, como 2) configuraciones de anillos condensados en las que dos átomos del anillo Cp están unidos covalentemente mediante sustituyentes tales como ligandos indenilo y fluorenilo, que a su vez pueden estar adicionalmente sustituidos y/o unidos por puentes. Ejemplos incluyen aquellos compuestos de los Grupos 4-6 y monociclopentadienilo y bisciclopentadienilo conocidos por los expertos en la técnica como adecuados para la polimerización de olefinas. Para compuestos de bisciclopentadienilo véanse, p. ej., las patentes de EE.UU. 5.324.800, 5.324.801, 5.441.920 y 5.502.124. Para compuestos metaloceno monociclopentadienílicos ejemplares véanse, p. ej., las patentes de EE.UU. 5.055.038, 5.264.505, y las patentes de EE.UU. en tramitación con la presente n^{os} 08/545.973, presentada el 20 de octubre de 1995 y 08/487.255 presentada el 7 de junio de 1995 y publicada como solicitud de patente internacional WO 96/00244.

Adicionalmente están incluidos en la definición de metaloceno para los propósitos de esta invención aquellos análogos de ciclopentadienilo en los uno o más átomos de carbono del anillo están sustituidos con un heteroátomo del Grupo 14 ó 15, o en los sistemas de anillos condensados, tales como indenilo y fluorenilo, en los que uno o más átomos de carbono de cualquiera de los anillos condensados está sustituido de esta manera. Un listado de metalocenos adecuados incluye esencialmente cualquiera de los que están disponibles en la bibliografía de patentes, tales como los enumerados anteriormente, y en la bibliografía académica en relación con la polimerización de olefinas, incluyendo específicamente los que tratan de homopolímeros y copolímeros amorfos, y semicristalinos y cristalinos de más de un monómero. En particular, contienen descripciones adecuadas aquellos documentos que tratan sobre polímeros y copolímeros de polietileno y los que tratan sobre olefinas superiores estereoregulares, tales como polímeros y copolímeros de polipropileno isotácticos y sindiotácticos.

También son adecuados cualquiera de los otros compuestos precursores de catalizador de polimerización de olefinas de metal de transición, particularmente aquellos metales de los Grupos 4, 5, 6, 7, 8, 9 y 10, conocidos en la técnica por ser capaces de activarse con alumoxano, véanse por ejemplo la solicitud de patente internacional WO 96/23010, las patentes de EE.UU. 5.504.049, 5.318.935, y los n^{os} de Serie de EE.UU. en tramitación con la presente 08/473.693, presentada el 7 de junio de 1995, y 60/019626, presentada el 17 de junio de 1996.

Las configuraciones de reactor adecuadas para la presente invención incluyen reactores continuos, por lotes y por semilotes. Las condiciones en fase disolución, en fase suspensión y en fase supercrítica son útiles para la polimerización de olefinas usando estos catalizadores. Adicionalmente, se contemplan explícitamente combinaciones de los tipos de reactor anteriores en múltiples series de reactores y/o múltiples condiciones de reacción y/o múltiples configuraciones del catalizador.

Los disolventes preferidos para reacciones en fase disolución se seleccionan según la solubilidad del polímero, la volatilidad y consideraciones de seguridad/sanidad. Los alcanos o compuestos aromáticos no polares son los preferidos. Para reacciones fluidas supercríticas, el medio de reacción generalmente está compuesto por polímero, monómero y comonómero con, opcionalmente, codisolventes supercríticos adecuados. Para reacciones en suspensión el diluyente puede ser un líquido inerte o un comonómero líquido masivo. Los disolventes, codisolventes y comonómeros típicamente se purifican por tratamiento con un material absorbente incluyendo alúminas y tamices moleculares. Las impurezas también se pueden desactivar mediante la adición de inactivadores adecuados bien conocidos en la técnica, incluyendo pero no limitados a metal-alquilos y alumoxanos.

Utilidad industrial

Los polímeros ramificados en los que al menos algunas de las ramificaciones se derivan del producto que contiene macrómeros de vinilo de la invención serán particularmente útiles, por ejemplo, para procesar mejor copolímeros de etileno que tienen ramificaciones derivadas del macrómero. La incorporación de un macrómero de vinilo para la preparación de polímeros ramificados se puede lograr añadiendo el producto polímero de la invención en un entorno de polimerización por inserción con un compuesto catalizador capaz de incorporar monómero del volumen. Esto incluye los compuestos catalizadores metaloceno de mono- y biscilopentadienilo unidos por puente, adecuados para polimerización por inserción de tales comonómeros en volumen como 1-octadeceno, 3-metil-1-penteno y olefinas cíclicas, tales como norborneno. Véanse, por ejemplo, las patentes de EE.UU. 5.324.801, 5.444.145, 5.475.075 y 5.635.573 y la solicitud de patente internacional WO 96/000244. Otros sistemas catalizadores adecuados incluyen, pero no se limitan a, derivados amido e imido de metales de los Grupos 4, 5, 6, 7, 8, 9 y 10 descritos en los documentos señalados anteriormente para los productos poliméricos que contienen macrómero de vinilo de la invención. También, la solicitud de patente internacional WO 94/07930, tratada en los antecedentes, describe las ventajas de la incorporación de macrómeros y medios para hacerlo.

Para la preparación tanto del producto macrómero de vinilo como del copolímero ramificado, se sabe que son posibles muchos métodos y cambios en el orden de adición de las especies macrómero y monómero al reactor, algunos más ventajosos que otros. Por ejemplo, es ampliamente conocido en la técnica que la activación previa del metaloceno con alumoxano antes de la adición a un reactor continuo en fase disolución produce actividades mayores que la adición en continuo del metaloceno y el activador en dos corrientes separadas. Además, puede ser ventajoso controlar el tiempo de contacto previo para maximizar la eficacia del catalizador, p. ej., evitando el envejecimiento excesivo de la composición de catalizador activado.

Los copolímeros ramificados preferidos de la invención son homopolímeros de etileno y copolímeros de etileno con dos o más comonómeros. Los comonómeros más fácilmente disponibles son las olefinas, especialmente propileno, 1-buteno, isobutileno, 1-hexeno y 1-octeno. Otros comonómeros adecuados incluyen pero no se limitan a: olefinas internas, olefinas cíclicas, olefinas sustituidas, olefinas con múltiples sustituciones y olefinas aromáticas, tales como las descritas anteriormente para los productos macrómero de vinilo. La selección de los comonómeros que se usan se basa en las propiedades deseadas del producto polimérico y el metaloceno empleado se seleccionará por su capacidad para incorporar la cantidad deseada de olefinas. Véanse la patente de EE.UU. 5.635.573 que describe distintos metalocenos adecuados para los copolímeros de etileno-norborneno y la solicitud de patente de EE.UU. en tramitación con la presente con número de serie 08/651.030, presentada el 21/5/96, que describe metalocenos monociclopentadienilícos adecuados para copolímeros de etileno-isobutileno.

Para un mejor rasgado de las películas de polietileno, puede preferirse un comonómero de olefina más largo, tal como 1-octeno, mejor que una olefina más corta tal como buteno. Para mejores propiedades de elasticidad o de barrera de una película de polietileno, puede preferirse un comonómero cíclico tal como norborneno frente a una olefina. Las concentraciones de comonómero en el reactor se seleccionarán para proporcionar la cantidad deseada de comonómero al polímero, lo más preferiblemente de 0 a 50 por ciento en moles.

Además, es posible hacer reaccionar dos o más cadenas poliméricas de macrómero que tienen los mismos o diferentes comonómeros y/o los mismos o diferentes pesos moleculares para derivar las nuevas composiciones de polímero con propiedades deseables. Los autores de la invención han encontrado que mezclas estadísticas de mezclas formuladas de moléculas ramificadas/en bloques derivadas de la unión de estas cadenas de macrómeros muestran propiedades útiles comercialmente. Opcionalmente, es posible usar dienos para controlar la incorporación de cadenas insaturadas en otras cadenas insaturadas.

Las reacciones de funcionalización para productos poliméricos de bajo peso molecular que contienen vinilo incluyen las basadas en adición térmica o de radicales libres, o injertado, de compuestos que contienen el grupo vinilo y compuestos etilénicamente insaturados. Un ejemplo típico, industrialmente útil son las reacciones de injertado sucesivas con ácido maleico, anhídrido maleico o ácidos vinílicos o ésteres de ácido, p. ej., ácido acrílico, acrilato de metilo, etc. La adición de estos grupos permite la funcionalización adicional mediante la amidación, imidización,

ES 2 277 381 T3

esterificación y similares. Por ejemplo, véanse, la patente de EE.UU. 5.498.809 y las solicitudes de patente internacional WO 94/19436 y WO 94/13715. Cada una de ellas aborda los polímeros de etileno-1-buteno que tienen vinilideno terminal y su funcionalización en dispersantes eficaces en composiciones de aceite lubricante. Véase también la patente europea EP 0 513 211 B1 en la que se describen copolímeros similares en composiciones eficaces que modifican cristales de cera para composiciones de combustible. Los productos poliméricos de la invención útiles en este aspecto típicamente tendrán un M_n de aproximadamente 1.500 a 10.000 M_n preferiblemente aproximadamente 2.000 a 5.000 M_n .

Es preferible usar los productos poliméricos con elevada insaturación vinílica de la invención de manera que se funcionalizen o copolimerizen en seguida después de su preparación. Los grupos vinilo muy reactivos parecen ser susceptibles a reacciones de subproductos con impurezas adventicias e, incluso, dimerización o reacciones de adición con otras cadenas poliméricas que contienen grupos insaturados. Así, el mantenimiento en un entorno enfriado, inerte en concentraciones diluidas después de su preparación y su rápido uso posterior optimizarán la eficacia del uso del producto macrómero de la invención. Un procedimiento en continuo que utiliza reactores en serie, o reactores en paralelo será así eficaz, preparándose el producto macrómero de vinilo en uno e introduciéndose continuamente en el otro.

Ejemplos

General: Todas las polimerizaciones se llevaron a cabo en un reactor Zipperclave de 1 litro equipado con una camisa de agua para controlar la temperatura. Los líquidos se midieron dentro del reactor usando mirillas calibradas. Las alimentaciones de hexano, tolueno y buteno de elevada pureza (>99,5%) se purificaron pasándolas primero por alúmina básica activada a elevada temperatura en nitrógeno, seguido por un tamiz molecular 13x activado a elevada temperatura en nitrógeno. Etileno de calidad para polimerización se suministró directamente en una línea con camisa de nitrógeno y se usó sin purificación adicional. Metilalumoxano (MAO) al 10% en tolueno, transparente se recibió de Albemarle Inc. en cilindros de acero inoxidable, divididos en recipientes de vidrio de 1 litro y se almacenó en una caja de guantes de laboratorio a temperatura ambiente. Se añadió etileno al reactor según era necesario para mantener la presión total del sistema en los niveles descritos (operación en semilotes). El caudal de etileno se controló utilizando un medidor de caudal-masa Matheson (modelo número 8272-0424). Para asegurar que el medio de reacción estaba bien mezclado se usó un agitador de palas planas rotando a 750 rpm.

Preparación del reactor: Primeramente el reactor se limpió calentándolo hasta 150°C en tolueno para disolver cualquier residuo de polímero, después se enfrió y se vació completamente. Posteriormente, el reactor se calentó usando el agua de la camisa hasta 110°C y se purgó el reactor con un flujo de nitrógeno durante un periodo de ~30 minutos. Antes de la reacción, el reactor se purgó adicionalmente usando 10 ciclos de nitrógeno a presión/aire (a 791 kPa (100 psi)) y 2 ciclos de etileno a presión/aire (a 2170 kPa (300 psi)). Los ciclos cumplen tres propósitos: (1) para penetrar completamente en todos los extremos muertos tal como manómetros y purgar contaminantes fugitivos, (2) desplazar el nitrógeno del sistema con etileno, y (3) hacer una prueba de presión al reactor.

Preparación del catalizador: Todas las preparaciones de catalizador se llevaron a cabo en una atmósfera inerte con un contenido de <1,5 ppm de H₂O. Para medir exactamente pequeñas cantidades de catalizador, a menudo menores que un miligramo, para la preparación del catalizador se emplearon métodos para reservar el catalizador recién preparado en disolución/dilución. Para maximizar la solubilidad de los metalocenos, se empleó tolueno como disolvente. Los tubos de transferencia de acero inoxidable se lavaron con MAO para eliminar impurezas, se vaciaron y se añadieron con una pipeta el activador y el catalizador, primero el MAO.

Síntesis de macrómero: Primeramente, el tubo de transferencia de catalizador se unió a una entrada del reactor con un flujo continuo de nitrógeno para purgar el aire del ambiente. Posteriormente, el reactor se purgó y se le hizo una prueba de presión como se resumió anteriormente. Después, se cargaron 600 ml de disolvente en el reactor y se calentó hasta la temperatura deseada. Después se añadió el comonomero (si era el caso), se dejó que la temperatura se equilibrara, y se registró la presión base del sistema. La presión parcial deseada de etileno se añadió por encima de la presión base del sistema. Después de dejar que el etileno saturara el sistema (como indica un flujo cero de etileno), se inyectó el catalizador en forma de pulso usando disolvente a alta presión. El progreso de la reacción se controló leyendo la absorción de etileno del medidor de caudal-masa electrónico. Cuando se había acumulado la cantidad deseada de macrómero, se cortó el flujo de etileno y se interrumpió la reacción mediante un enfriamiento rápido (~1 minuto) y la adición de un exceso de metanol para precipitar el producto polímero. La mezcla de polímero/disolvente se secó en un flujo de aire ambiente.

Caracterización del producto: Las muestras de producto polímero se analizaron mediante cromatografía de permeabilidad en gel usando un sistema Waters de alta temperatura 150°C equipado con un Detector DRI, una columna Showdex AT-806MS y haciendo funcionar el sistema a una temperatura de 145°C. El disolvente usado fue 1,2,4-triclorobenceno, con el que se prepararon disoluciones muestra de polímero de concentración 0,1 mg/ml para inyección. El caudal total de disolvente fue de 1,0 ml/minuto y el volumen inyectado de 300 microlitros. Las columnas de GPC se calibraron usando una serie de poliestirnos de distribución estrecha (obtenidos en Tosoh Corporation, Tokyo, 1989). Para el control de calidad, se usó un calibrado estándar ancho basado en las muestras de PE lineal NBS-1475. El estándar se eluyó con cada carro de 16 viales. Se inyectó dos veces, como primera muestra de cada lote. Después de la elución de las muestras de polímero, los cromatogramas resultantes se analizaron usando el programa Waters Expert Fuse para calcular la distribución de pesos moleculares y uno o más promedios de M_n , M_w y M_z . La cuantificación de

ES 2 277 381 T3

la ramificación de cadenas largas se llevó a cabo mediante el método de Randall, Rev. Macromo. Chem. Phys., C29, (2&3), p. 285-297. Se realizaron análisis de ^1H -NMR usando un modelo Varian Unity de 500 MHz funcionando a 125°C usando d_2 -tetracloroetano como disolvente. Se realizaron análisis de ^{13}C -NMR usando un modelo Varian Unity Plus de 100 MHz de frecuencia, en las mismas condiciones.

5 Ejemplo 1

10 *Preparación del catalizador.* Un tubo de adición de catalizador de acero inoxidable se preparó como se ha resumiendo anteriormente. Se añadió una alícuota de 0,25 mililitros de una disolución de metilalumoxano (MAO) al 10% en tolueno, seguido por 0,5 mililitros de una disolución de tolueno que contenía 1 miligramo de Cp_2ZrCl_2 , dicloruro de bisciclopentadienil circonio, por mililitro. El tubo sellado se sacó de la caja de guantes y se conectó a una entrada del reactor con un flujo continuo de nitrógeno. Una línea de acero inoxidable, flexible que parte del suministro múltiple del reactor se conectó al otro extremo del tubo de adición con un flujo continuo de nitrógeno.

15 *Homopolimerización.* El reactor se purgó con nitrógeno y se comprobó en cuanto a presión simultáneamente mediante dos ciclos de llenado con etileno/purga (hasta 2170 kPa (300 psig)). Después, la presión del reactor se elevó hasta ~ 377 kPa (40 psig) para mantener una presión positiva en el reactor durante las operaciones de ajuste. La temperatura de la camisa de agua se fijó a 90°C y se añadieron al reactor 600 mililitros de tolueno. El agitador se fijó a 750 rpm. Se añadió etileno adicional para mantener una presión manométrica positiva en el reactor según se absorbía etileno en fase gas en la disolución. El controlador de temperatura del reactor se fijó a 90°C y se dejó que el sistema alcanzara un estado estacionario. El regulador de presión de etileno se fijó próximo a 791 kPa (100 psig) y se añadió etileno al sistema hasta que se alcanzó un estado estacionario medido como absorción nula de etileno. El reactor se aisló y se empleó un pulso de tolueno a una presión de 2170 kPa (300 psig) para hacer pasar la disolución de catalizador desde el tubo de adición hasta el reactor. El suministro múltiple de etileno a 791 kPa (100 psig) se abrió inmediatamente al reactor para mantener una presión constante en el reactor según el etileno se consumía en la reacción. Después de 30 minutos de reacción, la disolución de reacción se enfrió rápidamente y se añadieron 200 mililitros de metanol para parar la reacción y precipitar el polímero. Se eliminó el producto en un balde abierto de 2 litros y se secó al aire ambiente, rindiendo 38 gramos de homopolietileno. En la Tabla 1 se proporciona un compendio de las condiciones de reacción del Ejemplo 1.

30 Ejemplos 2-7

35 *Preparación del catalizador.* Los catalizadores de Cp_2ZrCl_2 activados con MAO de los Ejemplos 2-7 fueron idénticos a los del Ejemplo 1 excepto en que las cantidades de disolución de catalizador (que contenían 1 miligramo de Cp_2ZrCl_2 por mililitro de tolueno) y las cantidades de disolución de MAO al 10% en tolueno usadas fueron diferentes. Estas formulaciones de catalizador se compendian en la Tabla 1.

40 *Homopolimerización.* Las condiciones de reacción usadas en los Ejemplos 2-7 implicaban sólo modificaciones secundarias de las condiciones usadas en el Ejemplo 1. Estas variaciones se compendian en la Tabla 1.

Ejemplo 8

45 *Preparación del catalizador.* Los catalizadores se prepararon de una forma análoga a la de Ejemplo 1, diferenciándose sólo en las cantidades de Cp_2ZrCl_2 y activador MAO usadas. Estas preparaciones de catalizador se compendian en la Tabla 1.

50 *Copolimerización.* El reactor se preparó como en el Ejemplo 1 excepto que se usó nitrógeno para llenar el reactor antes de la adición de líquidos. Después de la adición de tolueno, se añadieron 50 mililitros de buteno y se dejó que la temperatura del reactor se equilibrara a 90°C . Se registró una presión base de 273 kPa (25 psig). Se añadió etileno para llevar la presión total del sistema en equilibrio a 963 kPa (125 psig), o lo que se establezca alternativamente, para producir una presión parcial de etileno de 688 kPa (100 psia). 10 minutos después de la inyección de catalizador, se paró la reacción enfriando y añadiendo metanol. Se aislaron 64 gramos de copolímero etileno/buteno después del secado.

55 Ejemplos 9-10

60 *Preparación del catalizador.* Las cantidades de catalizador Cp_2ZrCl_2 y activador MAO usadas en los Ejemplos 9-10 se compendian en la Tabla 1. Los tubos de adición y las disoluciones de catalizador se prepararon usando los métodos del Ejemplo 1.

65 *Copolimerización.* Siguiendo los métodos del Ejemplo 8, se añadieron nitrógeno, disolvente y buteno al reactor y se calentó a 90°C . Se registró la presión base y el regulador de la presión de etileno se fijó para añadir etileno de manera que se elevara la presión parcial de etileno en equilibrio hasta 689 kPa (100 psia). Después de saturar el sistema con etileno (medido como absorción nula de etileno), se inyectó el catalizador. La reacción se paró mediante la adición de metanol después de que transcurrieran los tiempos de la Tabla 1.

ES 2 277 381 T3

Ejemplo 11

Preparación del catalizador. Se añadió una alícuota de 2,5 mililitros de MAO al 10% en tolueno al tubo de adición de catalizador de acero inoxidable preparado como anteriormente. Después, se añadieron al tubo de adición 2 mililitros de una disolución de tolueno que contenía 0,5 miligramos de $(C_5Me_4SiMe_2NC_{12}H_{23})TiCl_2$ dicloruro de (tetra metilciclopentadienil) dimetilsilil (ciclododecamido) titanio, por mililitro.

Homopolimerización. La polimerización se realizó usando esencialmente los mismos procedimientos que en el Ejemplo 1, excepto que se emplearon las condiciones especificadas en la Tabla 1. Después del secado, se obtuvieron 17 gramos de homopolímero.

Ejemplos 12-15

Preparación del catalizador. El catalizador y el activador se prepararon usando los procedimientos del Ejemplo 11. Sólo las cantidades de disolución de catalizador y activador MAO fueron diferentes (véase Tabla 1).

Homopolimerización. Los procedimientos usados en los Ejemplos 12-15 fueron idénticos a los del Ejemplo 11, pero con condiciones ligeramente diferentes compendiadas en la Tabla 1.

Ejemplos 16-19

Preparación del catalizador. El catalizador y el activador se prepararon usando los métodos del Ejemplo 11. Véase la Tabla 1 para las cantidades de activador y catalizador empleadas.

Copolimerización. Se añadió disolvente, seguido por 1-buteno, a un reactor lleno de nitrógeno. El reactor se calentó hasta la temperatura de reacción deseada (véase la Tabla 1) y se registró la presión. El regulador de suministro de etileno se ajustó para proporcionar etileno a una presión necesaria para mantener la presión parcial absoluta de etileno tabulada. Después se abrió el suministro de etileno al reactor hasta que se alcanzó el equilibrio, como indica un flujo nulo de etileno. Se selló el reactor y se inyectó catalizador usando disolvente a alta presión (tolueno o hexano, dependiendo del disolvente usado en la reacción). Después de los tiempos de reacción indicados, el producto se enfrió rápidamente, la reacción se detuvo usando metanol y se secó al aire ambiente.

Ejemplos 20-22

Preparación del catalizador. Disoluciones de tolueno que contenían 1 miligramo de $((CH_3)_2Si(C_9H_6)_2)HfCl_2$, dicloruro de dimetilsilil bis(indenil) hafnio, por mililitro de disolución se añadieron a disoluciones de MAO al 10% en tolueno para formular el catalizador. Las cantidades usadas se compendian en la Tabla 1.

Copolimerización. En las reacciones de copolimerización se emplearon métodos idénticos a los usados en los Ejemplos 16-19 con la excepción del ejemplo 21c en el que se añadió hidrógeno al reactor. El hidrógeno se suministró como sigue: Se añadieron tolueno y buteno a un reactor limpio que contenía nitrógeno. El reactor se calentó hasta 90°C y se registró una presión (base) de 308 kPa (30 psig). Se añadió hidrógeno de forma que la presión del sistema se elevó hasta 998 kPa (130 psig) (presión parcial de hidrógeno 689 kPa (100 psia)). Después, el regulador de etileno se fijó en 1687 kPa (230 psig), de manera que se proporcionó al sistema una presión parcial de etileno de 689 kPa (100 psia). Después, la reacción se llevó a cabo de manera análoga al Ejemplo 20.

Ejemplos 23 & 24

Preparación del catalizador. Se usaron, respectivamente, disoluciones en tolueno de Cp_2ZrCl_2 y $(C_5Me_4SiMe_2NC_{12}H_{23})TiCl_2$ descritas en los Ejemplos 1 y 11. Se añadió MAO (al 10% en tolueno) primero al tubo de adición de catalizador, seguido por una disolución de $(C_5Me_4SiMe_2NC_{12}H_{23})TiCl_2$ y posteriormente por una disolución de Cp_2ZrCl_2 .

Homopolimerización. Esencialmente se usaron los mismos procedimientos que en el Ejemplo 1. Sólo las condiciones fueron diferentes (Tabla 1).

Análisis del polímero. En la Tabla 2 se describen el peso molecular, contenido de comonomero, y distribución estructural de los grupos insaturados de los productos de reacción. Se encontró que las concentraciones de grupos insaturados (olefinas totales por 1000 átomos de carbono) así como la selectividad de los grupos vinilo aumentaron al disminuir la relación aluminio:metal, siendo iguales todos los otros factores. Las concentraciones de olefina (comonomero) pueden incrementarse adicionalmente disminuyendo la concentración de etileno en disolución (disminuyendo la presión parcial de etileno o aumentando la temperatura).

Tabla 1. Compendio de las condiciones de reacción.

Ej. n°	Catalizador*	cantidad de catalizador (mg)	Presión de etileno kPa (psi)	Temp. de reacción (°C)	de MAO** (mi)	Relación Al/Metal	Hexano (ml)	Tolueno (ml)	l-buteno (ml)	Pres. de hidrógeno kPa (psi)	Tiempo (min)	Rendimiento (g)
1c	a	0,5	791 (100)	90	0,25	172	0	600			30	38
2	a	4	791 (100)	90	0,25	21,5	0	600			30	34
3	a	8	791 (100)	90	0,5	21,5	0	600			18	58
4	a	32	239 (20)	90	2	21,5	0	600			30	
5c	a	0,5	791 (100)	90	0,25	172	600	0			30	11
6	a	8	791 (100)	90	0,5	21,5	600	0			30	19
7	a	32	204 (15)	90	2	21,5	600	0			30	2

ES 2 277 381 T3

Ej. n°	Catalizador*	cantidad de catalizador (mg)	Presión de etileno kPa (psi)	Temp. de reacción (°C)	MAO** (ml)	Relación Al/Metal	Hexano (ml)	Tolueno (ml)	1-buteno (ml)	Pres. de hidrógeno kPa (psi)	Tiempo (min)	Rendimiento (g)
8c	a	0,5	791 (100)	90	0,25	172	0	600	50		10	64
9c	a	1	791 (100)	90	0,5	172	600	0	50		30	
10	a	32	791 (100)	90	2	21,5	600	0	50		10	31
11c	b	1	791 (100)	90	2,5	1375	0	600			30	17
12c	b	8	239 (20)	90	0,5	34,4	0	600			5	
13c	b	1	170 (10)	90	2,5	1375	600	0			30	12
14	b	32	218 (17)	90	2	34,4	600	0			30	
15c	b	10	308 (30)	90	6	1375	600	0			20	

ES 2 277 381 T3

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65

Ej. n°	Catalizador*	cantidad de catalizador (mg)	Presión de etileno kPa (psi)	Temp. de reacción (°C)	MAO** (ml)	Relación Al/Metal	Hexano (ml)	Tolueno (ml)	l-buteno (ml)	Pres. de hidrógeno kPa (psi)	Tiempo (min)	Rendimiento (g)
16c	b	1	791 (100)	90	1,5	825	0	600	10		30	15
17	b	1	791 (100)	90	1,5	825	0	600	50		30	22
18	b	16	791 (100)	90	1	34,4	0	600	10		30	
19c	b	1	791 (100)	90	2,5	1375	600	0	50		30	21
20c	c	1	791 (100)	90	0,5	316	0	600	50		30	6,5
21c	c	5	998 (130)	90	1,25	158	0	600	50	791(100)	30	36
22c	c	1	791 (100)	90	0,5	316	600	0	50		30	5
23	a + b	32 + 1,5	515 (60)	90	3	31,4	600	0			60	47

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65

Ej. n°	Catalizador*	cantidad de catalizador (mg)	Presión de etileno (psi)	Temp. de reacción (°C)	MAO** (ml)	Relación Al/Metal	Hexano (ml)	Tolueno (ml)	1-buteno (ml)	Pres. de hidrógeno (kPa)	Tiempo (min)	Rendimiento (g)
24c	a + b	1+1	308 (30)	90	1	212	0	600			30	

* a - Cp_2ZrCl_2 , b - $(C_5Me_4SiMe_2NC_12H_{23})TiCl_2$ c - $((CH_3)_2(C_9H_6)_2)HfCl_2$
 ** MAO - metilalumoxano al 10% en peso en tolueno

Tabla 2. Compendio de los análisis de polímero.

Ej. n°	Mn	Mw	Mw/Mn	% de olefinas vinílico	Vinilo por 1000 C	Vinileno por 1000 C	Vinilideno por 1000 C	Trisustituídos por 1000 C	% en moles de buteno	% en peso de buteno	LCU por 1000C
1c	47184	101961	2,161	51,5	0,17	0,08	0,03	0,05			
2	25154	55516	2,207	91,4	0,32	0,03	0	0			
3	24619	54085	2,197	94,6	0,35	0,02	0	0			
4	5657	14916	2,637	88,4	2,05	0,15	0,12	0			
5c	39544	102041	2,580	76,0	0,19	0,04	0,02	0			
6	12933	46941	3,630	89,5	0,77	0,09	0	0			
7	1744	4710	2,701	85,4	10,16	0,36	0,74	0,63			
8c	10222	35513	3,474	18,5	0,17	0,08	0,02	0,65	44	85	
9c	10315	33214	3,220	36,1	0,35	0,09	0,36	0,17	2	39	
10	6964	35992	5,168	64,3	2,96	0,06	0,07	1,51	3,9	75	
11c	110000	332087	3,019								
12c	22124	125359	5,666	89,6	0,43	0,03	0,02	0			
13c	99900	288000	2,883								
14	3655	13117	3,589	86,1	2,48	0,12	0,11	0,17			
15c	14087	37966	2,695	64,3	0,36	0,10	0,05	0,05			0,21

Ej. n°	Mn	Mw	Mw/Mn	% de olefinas vinilo	Vinilo por 1000 C	Vinileno por 1000 C	Vinilideno por 1000 C	Trisustituídos por 1000 C	% en moles de buteno	% en peso de buteno	LCU por 1000C
16c	57187	134710	2,356	63,2	0,12	0,02	0,05	0			
17c	62704	153163	2,443	14,3	0,03	0,07	0,01	0,1	35,9	52,8	
18	48611	173905	3,577	84,6	0,22	0	0	0,04	5,8	10,9	
19c	190105	402985	2,120	5,9	0,01	0,02	0	0,14	31,7	48,1	
20c	81835	211882	2,589	6,7	0,02	0,09	0,05	0,14	16,8	28,7	
21c	7014	23431	3,341	56,3	0,09	0,02	0,04	0,01	12,5	22,2	
22c	63906	148475	2,323	14,6	0,06	0,11	0,06	0,18	16,1	27,7	
23	4396	17467	3,973	90,0	2,71	0,12	0,18	0			
24c	27359	56997	2,083	59,3	0,32	0,16	0,03	0,03			

ES 2 277 381 T3

Los siguientes ejemplos ilustran la preparación de macrómeros según la invención y la copolimerización de los mismos con monómeros copolimerizables para formar copolímeros ramificados de cadena larga.

5 Ejemplo I

Preparación del catalizador. Un tubo de adición de catalizador de acero inoxidable se preparó como se ha resumido anteriormente. Se añadió una alícuota de 1 mililitro de disolución de metilalumoxano (MAO) al 10% en tolueno, seguido por 16 mg de disolución de Cp_2ZrCl_2 en tolueno. El tubo sellado se sacó de la caja de guantes y se conectó a una entrada del reactor con un flujo continuo de nitrógeno. Una línea de acero inoxidable, flexible que parte del suministro múltiple del reactor se conectó al otro extremo del tubo de adición con un flujo continuo de nitrógeno.

Síntesis del macrómero. El reactor de 1 litro se purgó con nitrógeno y se comprobó en cuanto a presión simultáneamente mediante dos ciclos de llenado con etileno/purga (hasta 2170 kPa (300 psig)). Después, la presión del reactor se elevó hasta ~239 kPa (20 psig) para mantener una presión positiva en el reactor durante las operaciones de ajuste. La temperatura de la camisa de agua se fijó a 90°C y se añadieron al reactor 600 mililitros de tolueno. El agitador se fijó a 750 rpm. Se añadió etileno adicional para mantener una presión manométrica positiva en el reactor según se absorbía etileno en fase gas en la disolución. El controlador de temperatura del reactor se fijó a 90°C y se dejó que el sistema alcanzara un estado estacionario. El regulador de presión de etileno se fijó próximo a 239 kPa (20 psig) y se añadió etileno al sistema hasta que se alcanzó un estado estacionario medido como absorción nula de etileno. El reactor se aisló y se empleó un pulso de tolueno a una presión de 2170 kPa (300 psig) para hacer pasar la disolución de catalizador desde el tubo de adición hasta el reactor. El suministro múltiple de etileno a 239 kPa (20 psig) se abrió inmediatamente al reactor para mantener una presión constante en el reactor según el etileno se consumía en la reacción. Después de 8 minutos de reacción, se calentó rápidamente la disolución de reacción hasta 150°C durante 30 minutos para desactivar el catalizador, después se enfrió hasta 90°C. Se retiró una pequeña muestra de macrómero por una abertura de adición. El análisis mediante ^{13}C -NMR indicó que no había ramificaciones de cadena larga medibles presentes en el macrómero. Los pesos moleculares promedio en número y en peso del macrómero fueron 9.268 y 23.587 Daltons, respectivamente, siendo el 81,7% de olefinas vinilo.

30

Ejemplo II

Preparación de polímero ramificado. Se añadieron 25 gramos de disolución de norborneno al 80,7% en tolueno al contenido del reactor del Ejemplo I inmediatamente después de tomar muestras del macrómero. Un tubo de adición de catalizador que contenía 0,5 ml de disolución de MAO al 10% en tolueno y 1 mg de $CpCp^*ZrCl_2$ se conectó a la abertura de adición. La presión total en el reactor a 90°C se elevó a 791 kPa (100 psig) ajustando el regulador de suministro de etileno y permitiendo que el sistema alcanzara el equilibrio, como indica un flujo nulo de etileno en el reactor. El catalizador se inyectó usando un pulso de tolueno a 2170 kPa (300 psig). Después de 20 minutos de tiempo de reacción, el sistema se descargó rápidamente y se enfrió. La muestra se inactivó usando un exceso de metanol y se evaporó hasta sequedad. Se aislaron 42 gramos de producto copolímero etileno-norborneno que contenía polímeros ramificados con ramificaciones de homopolietileno y cadena principal de etileno-norborneno. El análisis con ^{13}C NMR del producto indicó que estaban presentes ramificaciones con una longitud de cadena de 0,085 por 1000 átomos de carbono.

45

Ejemplo III

Preparación del catalizador. Un tubo de adición de catalizador de acero inoxidable se preparó como se ha resumido anteriormente. Se añadió una alícuota de 2 mililitros de disolución de metilalumoxano (MAO) al 10% en tolueno, seguido por 32 mg de disolución de $(C_5Me_4SiMe_2NC_{12}H_{23})TiCl_2$ en tolueno. El tubo sellado se sacó de la caja de guantes y se conectó a una entrada del reactor con un flujo continuo de nitrógeno. Una línea de acero inoxidable, flexible que parte del suministro múltiple del reactor se conectó al otro extremo del tubo de adición con un flujo continuo de nitrógeno.

55

Síntesis del macrómero. El reactor de 2 litros se purgó con nitrógeno y se comprobó en cuanto a presión simultáneamente mediante dos ciclos de llenado con etileno/purga (hasta 2170 kPa (300 psig)). Después, la presión del reactor se elevó hasta aproximadamente 377 kPa (40 psig) para mantener una presión positiva en el reactor durante las operaciones de ajuste. La temperatura de la camisa de agua se fijó a 90°C y se añadieron al reactor 1200 mililitros de tolueno y 20 ml de buteno. El agitador se fijó a 750 rpm. Se añadió etileno adicional para mantener una presión manométrica positiva en el reactor según se absorbía etileno en fase gas en la disolución. El controlador de temperatura del reactor se fijó a 90°C y se dejó que el sistema alcanzara un estado estacionario. El regulador de presión de etileno se fijó próximo a 377 kPa (40 psig) y se añadió etileno al sistema hasta que se alcanzó un estado estacionario medido como absorción nula de etileno. El reactor se aisló y se empleó un pulso de tolueno a una presión de 2170 kPa (300 psig) para hacer pasar la disolución de catalizador desde el tubo de adición hasta el reactor. El suministro múltiple de etileno a 377 kPa (40 psig) se abrió inmediatamente al reactor para mantener una presión constante en el reactor según el etileno se consumía en la reacción. Después de 25 minutos de reacción, se calentó rápidamente la disolución de reacción hasta 147°C durante 15 minutos para desactivar el catalizador, después se enfrió hasta 90°C.

65

ES 2 277 381 T3

El sistema se descargó continuamente y se purgó con nitrógeno hasta sequedad de manera que se eliminaran tanto el disolvente como los monómeros de etileno y buteno. Después, se añadieron 1.200 ml de tolueno y se dejó que el sistema alcanzara el equilibrio a 90°C. Se retiró para analizar una muestra del macrómero de etileno-buteno por la abertura de adición. Los pesos moleculares promedio en número y en peso del macrómero fueron 22.394 y 58.119 respectivamente. El contenido de comonómero del macrómero obtenido mediante medidas de FTIR fue 6,6% en moles de buteno.

Ejemplo IV

Preparación de polímero ramificado. El contenido del reactor del Ejemplo III (a 90°C) se sometió a presión a 791 kPa (100 psig) ajustando el regulador de suministro de etileno y permitiendo que el sistema alcanzara el equilibrio, como indica un flujo nulo de etileno en el reactor. Se conectó a la abertura de adición un tubo de adición de catalizador que contenía 2 ml de disolución de MAO al 10% en tolueno y 2 mg de disolución de (C₅Me₄SiMe₂NC₁₂H₂₃) TiCl₂ en tolueno. El catalizador se inyectó usando un pulso de tolueno a 2170 kPa (300 psi). Después de 10 minutos de tiempo de reacción, la presión del sistema se elevó hasta 2170 kPa (300 psig). Después de 23 minutos de tiempo de reacción, el sistema se descargó rápidamente y se enfrió. La muestra se inactivó usando un exceso de metanol y se evaporó hasta sequedad. Se aislaron 69,5 gramos de producto y el análisis mediante FTIR dió cadenas principales de homopolietileno que tenían 56% en peso de ramificaciones del macrómero etileno-buteno del Ejemplo III.

La ramificación de las cadenas se midió separando el material ramificado de elevado peso molecular del macrómero de bajo peso molecular usando métodos GPC y después cuantificando mediante FTIR la cantidad de buteno tanto en el macrómero como en el polímero ramificado de elevado peso molecular. Así el contenido promedio de buteno en el material ramificado, de alto peso molecular fue 3,7% en moles, por contraposición al del producto macrómero con 6,6% en moles de buteno. El nivel de ramificación se calculó a partir de la siguiente ecuación:

$$\% \text{ en peso de ramificaciones} = \frac{\% \text{ de buteno en la fracción de alto MW}}{\% \text{ de buteno en la fracción de macrómero}} \times 100\%$$

(Tabla pasa a página siguiente)

Tabla 1. Compendio de las condiciones de reacción.

n° de Ref.	Catalizador*	cantidad de catalizador (mg)	Presión parcial de etileno kPa (psi)	Temp. de reacción (°C)	MAO** (ml)	Relación Al/Metal	Tolueno (ml)	1-Buteno (ml)	Norborneno (al 80,7% en tolueno)	Tiempo (min)	Rendimiento (g)
I	a	16	239 (20)	90	1	34,4	600	-	-	8	-
II	b	1	791 (100)	90	0,5	275	600	-	25 g	20	42
III	c	32	377 (40)	90	2	34,4	1200	20	-	25	-
IV	c	2	791/2170 (100/300)	90	2	550	1200	-	-	23	69,5

* a = Cp₂ZrCl₂, b = Cp((Me₅)Cp)ZrCl₂, c = (C₃Me₄SiMe₂NC₁₂H₂₃)TiCl₂

** MAO = metilalumoxano al 10% en peso en tolueno

REIVINDICACIONES

1. Una composición de materia que comprende cadenas de polímero etileno que tienen un M_n de 1.500 a 50.000, una distribución de peso molecular por cromatografía de permeabilidad en gel (145°C) y diferencias de índice de refracción de 2 a 4, una relación de grupos vinilo a grupos totales de olefina según la fórmula

$$\frac{\text{grupos vinílicos}}{\text{grupos olefínicos}} \geq [\text{porcentaje en moles de comonomero} \div 0,1]^a \times 10^a \times b \quad (1)$$

en la que, $a = -0,24$ y $b = 0,8$, y en la que el número total de grupos vinílicos por 1000 átomos de carbono es mayor o igual a $8000 \div M_n$, tomándose las medidas de grupos vinílicos por cromatografía de permeabilidad en gel (145°C) y $^1\text{H-NMR}$ (125°C), las cadenas poliméricas de etileno se pueden obtener mediante un método que implica poner en contacto uno o más monómeros de olefina con una composición disolución de catalizador que contiene un compuesto catalizador de metal de transición y un alumoxano donde la relación entre el aluminio y el metal de transición es de 10:1 a 100:1.

2. La composición de la reivindicación 1, en la que $a = -0,20$.
3. La composición de la reivindicación 1, en la que $a = -0,18$ e $b = 0,83$.
4. La composición de la reivindicación 1, en la que $a = -0,15$ e $b = 0,83$.
5. La composición de la reivindicación 1, en la que dichas cadenas de polímero etileno comprenden una o más del grupo que consiste en etileno, α -olefinas C_3 - C_{12} , isobutileno y norborneno.
6. Un método para preparar los polímeros de etileno de la reivindicación 1, que comprende poner en contacto en condiciones de polimerización en disolución por lotes, etileno y opcionalmente, uno o más comonomeros olefínicos con una composición disolución de catalizador que contiene un compuesto metaloceno catalizador y un alumoxano en donde la relación molar de aluminio a metal de transición es de 10:1 a 100:1.
7. El método de la reivindicación 6, en el que la relación de aluminio a metal de transición es de 20:1 a 100:1.
8. El método de la reivindicación 6, en el que el compuesto catalizador metaloceno es un metal del Grupo 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 que es capaz de activarse con alumoxano para polimerizar olefinas.
9. El método de la reivindicación 8, en el que el compuesto catalizador metaloceno es un compuesto bispentadienílico de metal del Grupo 4.
10. El método de la reivindicación 8, en el que el compuesto catalizador metaloceno es un compuesto monociclopentadienílico de metal del Grupo 4.
11. Un polímero ramificado que comprende ramificaciones derivadas de cadenas poliméricas olefínicas que tienen un M_n de 1.500 a 75.000, y una relación de grupos vinilo a grupos olefínicos totales de acuerdo con la fórmula

$$\frac{\text{grupos vinílicos}}{\text{grupos olefínicos}} \geq [\text{porcentaje en moles de comonomero} \div 0,1]^a \times 10^a \times b \quad (1)$$

en la que $a = -0,24$ y $b = 0,8$ y que tiene un número total de grupos vinilo por 1000 átomos de carbono que es superior o igual a $8000 \div M_n$.

12. El polímero ramificado de la reivindicación 11, en el que $a = -0,20$.
13. El polímero ramificado de la reivindicación 11, en el que $a = -0,18$ y $b = 0,83$.
14. El polímero ramificado de la reivindicación 11, en el que $a = -0,15$ y $b = 0,83$.
15. El polímero ramificado de la reivindicación 11, en el que dichas cadenas de polímero olefínicas comprenden una o más del grupo que consiste en etileno, α -olefinas C_3 - C_{12} , isobutileno y norborneno.
16. El polímero ramificado de la reivindicación 11, en el que dichas cadenas de polímero olefínicas son homopolímeros de etileno.
17. El polímero ramificado de la reivindicación 11, que es un homopolímero de etileno.

ES 2 277 381 T3

18. El polímero ramificado de la reivindicación 11, en el que el M_n de dichas cadenas de polímero olefínicas es menor o igual a 50.000 Daltons.

19. Un método para preparar el polímero ramificado de la reivindicación 11, que comprende

5

i) poner en contacto uno o más monómeros olefínicos con una composición disolución de catalizador que contiene un compuesto catalizador de metal de transición y un alumoxano en el que la relación entre aluminio y metal de transición es de 10:1 a 220:1 preparándose así polímeros que tienen elevados niveles de insaturación vinílica; y

10

ii) añadir el producto de la etapa i) en un entorno de polimerización por inserción con un compuesto catalizador capaz de incorporar monómero del volumen.

20. El método de la reivindicación 19, en el que la relación de aluminio a metal de transición es de 20:1 a 140:1.

15

21. El método de la reivindicación 19, en el que la relación de aluminio a metal de transición es de 20:1 a 100:1.

22. El método de la reivindicación 19, en el que el compuesto catalizador de metal de transición es un metal del Grupo 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 que es capaz de activarse con alumoxano para polimerizar olefinas.

20

23. El método de la reivindicación 22, en el que el compuesto catalizador de metal de transición es un compuesto bisciclopentadienílico de metal del Grupo 4.

24. El método de la reivindicación 22, en el que el compuesto catalizador de metal de transición es un compuesto monociclopentadienílico de metal del Grupo 4.

25

30

35

40

45

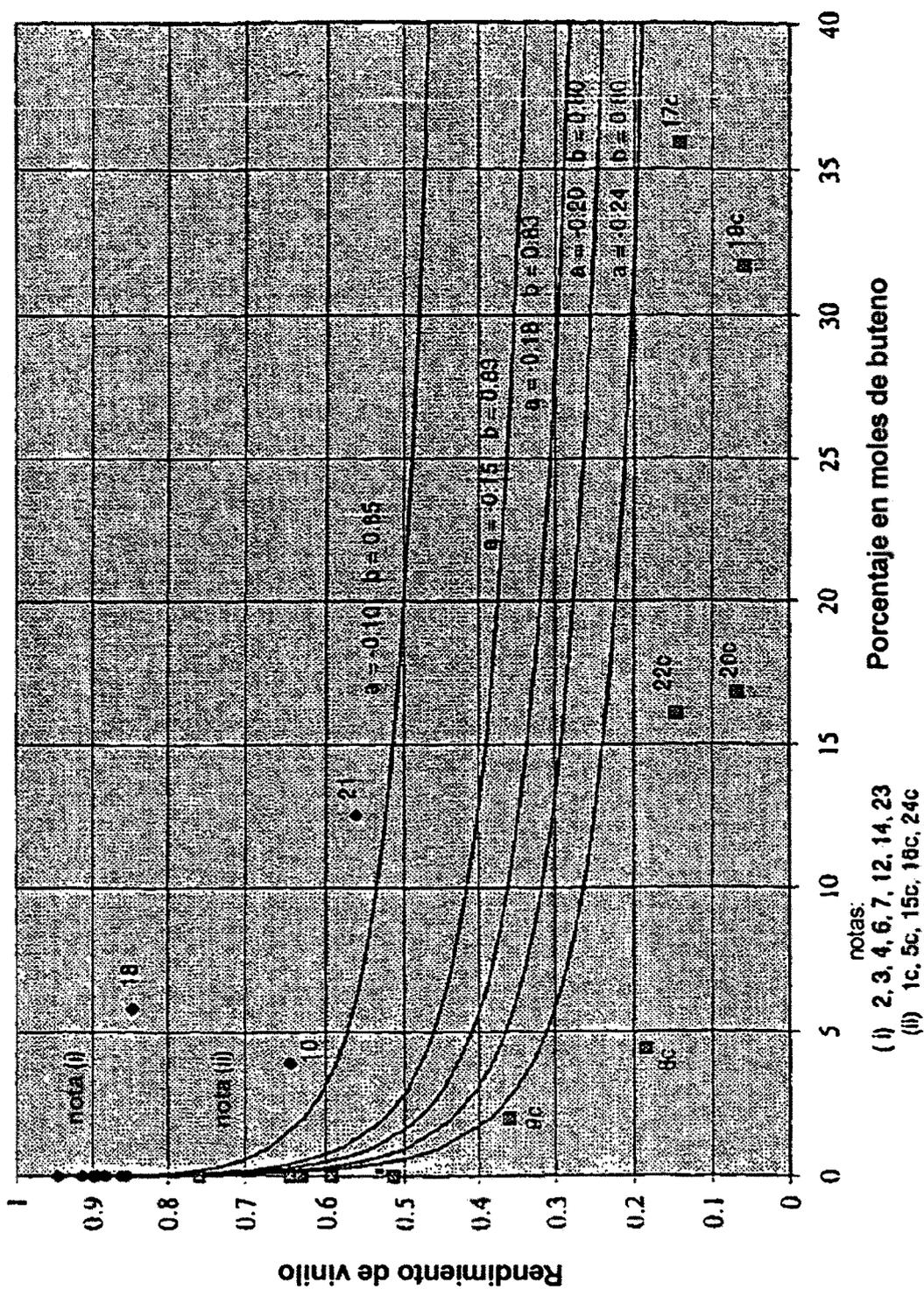
50

55

60

65

Figura 1



notas:
 (i) 2, 3, 4, 6, 7, 12, 14, 23
 (ii) 1c, 5c, 15c, 16c, 24c