

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 642 131**

51 Int. Cl.:

C08F 4/659 (2006.01)

C08F 210/16 (2006.01)

C08F 210/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.05.2005 E 15191812 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.08.2017 EP 3009459**

54 Título: **Proceso de polimerización de olefinas usando un modificador**

30 Prioridad:

16.06.2004 US 580330 P

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

15.11.2017

73 Titular/es:

**DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC (100.0%)
2040 Dow Center
Midland, Michigan 48674, US**

72 Inventor/es:

**BEIGZADEH, DARYOOSH;
CAMPBELL, JR. RICHARD E.;
DEVORE, DAVID D.;
ROMER, DUANE R.;
STEVENS, JAMES C.;
TIMMERS, FRANCIS J.;
TUINSTRA, HENDRIK E. y
VOSEJPKA, PAUL C.**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 642 131 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

Proceso de polimerización de olefinas usando un modificador

Declaración de referencias cruzadas

5 La presente solicitud reivindica el beneficio de la solicitud provisional de Estados Unidos n.º 60/580,330, presentada el 16 de junio de 2004.

Antecedentes

La presente invención se refiere al uso de determinadas composiciones de catalizador que tienen propiedades mejoradas en polimerizaciones.

10 Se han usado técnicas combinatorias y otras técnicas de alto rendimiento para pruebas de selección rápidamente grandes números de compuestos para su uso en síntesis biológica, orgánica e inorgánica y para investigación. La ciencia de materiales combinatoria se refiere generalmente a métodos para crear una colección de compuestos o materiales químicamente diversos y a métodos para probar o seleccionar rápidamente esta biblioteca de compuestos o materiales para características y propiedades de rendimiento deseables. Las áreas de aplicación de tales métodos combinatorios han incluido el descubrimiento de compuestos inorgánicos para su uso como
15 superconductores de alta temperatura, materiales magnetorresistivos, compuestos luminiscentes y catalizadores. Ejemplos incluyen las patentes de Estados Unidos 5,712,171, 5,776,359, 5,985,356, 6,004,617, 6,030,917, 6,045,671, 6,248,540, 6,326,090, 6,346,290 y 6,627,571, los documentos EP-A-978,499 y WO 00/40331.

20 Además de las referencias de patente anteriores, numerosos artículos académicos han descrito también técnicas combinatorias, incluyendo: Senkan, *Nature*, vol. 394, páginas 350-353 (23 de julio de 1998); Burgess *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1996, 35, N.º 2, páginas 220-222; Maier *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1998, 37, N.º 19, páginas 2644-2647; Reetz *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1998, 37, N.º 19, páginas 2647-2650; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1998, 37, N.º 17, páginas 2333-2336; Morken *et al.*, *Science*, vol. 280, páginas 267-270 (10 de abril de 1998); Gilbertson *et al.*, *Tetrahedron Letters*, vol. 37, n.º 36, páginas 6475-6478 (1996), y Boussie, *et al.*, *JACS*, 2003, 125, 4306-4317.

25 En el documento WO 00/40331 se describe un aparato y un método combinatorio para evaluar catalizadores para polimerización homogéneos y de coordinación homogéneos soportados que incluyen catalizadores para polimerización de olefinas que emplean un compuesto metálico formado por un metal de los Grupos 3-15 de la Tabla Periódica de los Elementos y uno o más ligandos.

30 Aunque las referencias anteriores y otras han contribuido al avance de la técnica de prueba de materiales combinatorios, todavía se desean mejoras y avances adicionales. En particular, se desean técnicas más rápidas para probar la selección de materiales candidatos. Por otro lado, aunque las técnicas combinatorias se han aplicado al descubrimiento de combinaciones de complejo de metal sencillo/cocatalizador, no se han tratado con anterioridad a las técnicas combinatorias composiciones más complejas que incluyen un modificador de polimerización. Más específicamente, existe una necesidad de aplicar técnicas combinatorias para probar rápidamente y evaluar
35 composiciones de catalizador que comprenden un modificador de polimerización. Por consiguiente, existe una necesidad de un método y un aparato combinatorios para el descubrimiento rápido y fiable y el desarrollo de composiciones que contienen un modificador de polimerización que estén particularmente adaptados al uso en polimerización de olefinas.

40 Ya se conocen en la técnica diversos complejos de metales de transición y composiciones de catalizador que los contienen, *inter alia*, en las patentes de Estados Unidos: 5,703,187, 6,013,819, 5,189,192, 5,532,394, 5,470,993, 5,486,632, 5,770,538, 5,495,036, 6,015,868, 6,153,776, 6,107,421, 5,866,704, 6,268,444, 6,034,022, 6,150,297, 6,515,155, 6,613,921, 5,972,822, 5,854,362, 5,892,076, 5,817,849, 6,084,115, 6,103,657 y 6,284,905, en las publicaciones 2003US 0204017, 2002US 0142912, WO 2000 020377, WO 2000/40331 y WO 2002 038628.

45 Igualmente, se conocen en la técnica diversos cocatalizadores, activadores y técnicas de activación para su uso en combinación con los complejos de metales anteriores. Ejemplos de referencias en las que se describen cocatalizadores incluyen la lista de patentes y publicaciones anteriores, así como las patentes de Estados Unidos 5,064,802, 5,321,106, 5,721,185, 5,372,682, 5,783,512, 5,919,983, 6,344,529, 6,395,671 y 6,214,760.

50 Compuestos conocidos que se han descrito con anterioridad para su uso en combinación con complejos de metal de transición y cocatalizadores en polimerización de olefinas incluyen alumoxanos, compuestos de alquil-aluminio y compuestos de metal alcoxi o amida, como se describe en las patentes de Estados Unidos 5,453,410, 5,721,183, 6,074,977, 6,017,842, 6,214,760 y 6,387,838.

Compendio de la invención

La presente invención proporciona un proceso para la copolimerización de etileno y 1-octeno para formar un copolímero poniendo en contacto una mezcla que comprende etileno y 1-octeno en condiciones de polimerización

con una composición de catalizador que comprende un complejo metálico, un cocatalizador y un modificador de polimerización, caracterizado por que,

el complejo metálico comprende un complejo de inden-1-ilo sustituido por 3-amino de titanio;

5 el cocatalizador comprende tris(pentafluorofenil)boro o una sal de trialkilamonio de tetraquis(pentafluorofenil)borato; y

el modificador de polimerización comprende un compuesto seleccionado de:

los productos de reacción molar 1:1 de t-butanol con triocetilaluminio;

los productos de reacción molar 1:1 de 2,6-difenilfenol, 2,6-di(t-butil)-4-metilfenol, fenol, o t-butildi(metil)hidroxisilano con triisobutilaluminio;

10 los productos de reacción molar 2:1 de di(n-pentil)amina con triisobutilaluminio;

los productos de reacción molar 2:1 de 2,6-difenilfenol o t-butildi(metil)hidroxisilano con trietilaluminio;

los productos de reacción molar 1:1 de 2,6-difenilfenol, 2,6-di(t-butil)-4-metilfenol, fenol, t-butanol, 1-dodecanol, t-butildi(metil)hidroxisilano, o p-metoxifenol con triocetilaluminio; y

15 los productos de reacción molar 2:1 de 2,6-difenilfenol, 2,6-di(t-butil)-4-metilfenol y t-butildi(metil)hidroxisilano con tri(octil)aluminio.

Preferiblemente, el complejo metálico comprende (N-1,1-dimetiletil)-1,1-dimetil-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(tetrahidro-1H-pirrol-1-il)-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N-)titanio (II) 1,3-pentadieno o (N-1,1-dimetiletil)-1,1-(4-n-butil-fenil)-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1,3-dihidro-2H-isoindol-2-il)-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N-)dimetiltitanio y el modificador de polimerización comprende (t-butildimetilsiloxi)diisobutilaluminio o bis(t-butildimetilsiloxi)octilaluminio.

20 Breve descripción de los dibujos

Las Figuras 1-5 son las estructuras químicas de los complejos metálicos (precursores de catalizador) identificados como C1, C2, C3, C4 y C5 en los Ejemplos 1-4.

Descripción detallada

25 Toda referencia a la Tabla Periódica de los Elementos en la presente memoria se refiere a la Tabla Periódica de los Elementos, publicada y protegida con derechos de autor por CRC Press, Inc., 2001. Además, toda referencia a un Grupo o Grupos será al Grupo o Grupos tal como se refleja en esta Tabla Periódica de los Elementos usando el sistema IUPAC para numeración de grupos. A no ser que se indique de otro modo, esté implícito por el contexto, o sea habitual en la técnica, todas las partes y porcentajes están basados en peso.

30 Si aparece en la presente memoria, el término "que comprende" y derivados del mismo no pretenden excluir la presencia de cualquier componente, etapa o procedimiento adicionales, se describa o no el mismo en la presente memoria. Con el fin de evitar cualquier duda, todas las composiciones reivindicadas en la presente memoria mediante el uso del término "que comprende" pueden incluir cualquier aditivo, adyuvante o compuesto adicional, a no ser que se especifique lo contrario. Como contraste, el término "que consiste esencialmente en", si aparece en la presente memoria, excluye del alcance de cualquier cita posterior cualquier otro componente, etapa o procedimiento, exceptuando aquellos que no son esenciales para la operatividad. El término "que consiste en", si se usa, excluye cualquier componente, etapa o procedimiento no delineado o enumerado de forma específica. El término "o", a no ser que se especifique de otro modo, se refiere a los miembros listados individualmente así como en cualquier combinación.

Catalizadores

40 La composición de catalizador comprende un complejo metálico, un cocatalizador y un modificador de polimerización. El complejo metálico comprende un complejo de inden-1-ilo sustituido por 3-amino de titanio.

Compuestos activadores

45 Los complejos metálicos se vuelven catalíticamente activos por combinación con un cocatalizador que forma un catión, tal como los conocidos previamente en la técnica para su uso con complejos de metales de transición para polimerización de olefinas.

En el proceso de la presente invención, el cocatalizador comprende tris(pentafluorofenil)boro o una sal de trialkilamonio de tetraquis(pentafluorofenil)borato.

Ejemplos ilustrativos de compuestos de boro que pueden usarse como un cocatalizador de activación son sales de amonio trisustituidas tales como:

trimetilamonio tetraquis(pentafluorofenil) borato,
 trietilamonio tetraquis(pentafluorofenil) borato,
 tripropilamonio tetraquis(pentafluorofenil) borato,
 tri(n-butil)amonio tetraquis(pentafluorofenil) borato,
 5 tri(sec-butil)amonio tetraquis(pentafluorofenil) borato,

Modificadores de polimerización

El modificador de polimerización (MP) para su uso en la presente invención en el sentido más general comprende el producto de reacción de al menos dos reaccionantes, tales como uno o más ácidos de Lewis con uno o más reaccionantes de protonación orgánicos.

- 10 En el proceso de la presente invención el modificador de polimerización comprende un compuesto seleccionado de:
- los productos de reacción molar 1:1 de t-butanol con trioctilaluminio;
 - los productos de reacción molar 1:1 de 2,6-difenilfenol, 2,6-di(t-butil)-4-metilfenol, fenol o t-butildi(metil)hidroxisilano con triisobutilaluminio;
 - 15 los productos de reacción molar 2:1 de di(n-pentil)amina con triisobutilaluminio;
 - los productos de reacción molar 2:1 de 2,6-difenilfenol o t-butildi(metil)-hidroxisilano con trietilaluminio;
 - los productos de reacción molar 1:1 de 2,6-difenilfenol, 2,6-di(t-butil)-4-metilfenol, fenol, t-butanol, 1-dodecanol, t-butildi(metil)hidroxisilano, o p-metoxifenol con triocetilaluminio; y
 - 20 los productos de reacción molar 2:1 de 2,6-difenilfenol, 2,6-di(t-butil)-4-metilfenol y t-butildi(metil)hidroxisilano con tri(octil)aluminio.

Usando un modificador de polimerización, se ven afectados de forma beneficiosa uno o más procesos o propiedades de producto. Ejemplos incluyen la capacidad para preparar copolímeros de etileno y 1-octeno, que tienen mayor o menor incorporación de comonomero en condiciones de polimerización equivalentes o, como alternativa, preparar copolímeros equivalentes a mayores temperaturas de polimerización o menores concentraciones de comonomero en la mezcla de reacción. Otra característica beneficiosa del uso de un modificador de polimerización puede ser mayor selectividad en la formación de producto como se determina por una distribución de peso molecular más estrecha o más ancha (Mw/Mn) de homopolímeros y copolímeros producto o una falta relativa de formación o reducción en la formación de una especie particular, tal como una fracción polimérica que tiene una cristalinidad, solubilidad, tacticidad, punto de fusión, índice de flujo en estado fundido, contenido de comonomero u otra propiedad física diferenciada. Un resultado deseable adicional del uso de un MP puede ser propiedades de proceso mejoradas tales como eficiencia en la conversión de monómero mejorada. Finalmente, en otra forma de realización, materiales MP candidatos pueden evaluarse basándose en el rendimiento bajo condiciones de reacción no convencionales. Por ejemplo, debido a reaccionantes o impurezas específicos en un reaccionante o fuente de monómero, la eficiencia de polimerización puede verse afectada de modo adverso en ausencia de un MP. Ejemplos incluyen el uso de comonomero, especialmente 1-octeno, preparado por gasificación (reacción de una mezcla de H₂/H₂O) con carbón, turba, celulosa u otra fuente de carbón y fraccionando la mezcla resultante.

En todos los ejemplos anteriores es deseable aplicar herramientas de evaluación estadística para refinar datos generados por las polimerizaciones individuales u otras reacciones. De este modo, pueden eliminarse resultados no fiables o defectuosos e identificarse más fácilmente las tendencias reales en los datos. De forma deseable, se usan datos que cumplen requerimientos estadísticamente significativos, en especial datos que satisfacen un intervalo de confianza del 95 por ciento o mayor. Además, se comprende que el rendimiento óptimo puede representarse por un valor máximo o mínimo en una propiedad o resultado dados en un intervalo dado (perfil para ajustar al máximo rendimiento) o, como alternativa, un resultado estacionario, que disminuye o que aumenta en el intervalo de variables probadas.

45 Con frecuencia, con el fin de evaluar múltiples candidatos bajo condiciones de polimerización ligeramente diferentes es necesario calcular valores de conversión bajo condiciones de reacción normalizadas basándose en un modelo de polimerización teórico o en un resultado separado o variable que puede derivarse de tales datos. Así, la variable de interés también puede seleccionarse basándose en tales resultados teóricos o calculados, o por una combinación de múltiples variables.

50 Además del modificador de polimerización, pueden emplearse aditivos convencionales en la mezcla de reacción de la presente invención para obtener uno o más resultados beneficiosos. Por ejemplo, puede emplearse un depurador para eliminar impurezas perjudiciales, si las hubiera, presentes en la mezcla de reacción. Un ejemplo de un

5 depurador adecuado es un compuesto alumoxano, empleado en una cantidad tal que es insuficiente para dar lugar a activación del complejo metálico. Alumoxanos especialmente preferidos incluyen metilalumoxano modificado con triisopropilaluminio o metilalumoxano modificado con triisobutilaluminio disponibles de forma comercial bajo la denominación comercial MMAO-IP y MMAO-3A de Akzo Nobel Corporation. De forma típica, la cantidad molar de tal depurador empleada varía de 1 a 10 moles basados en el valor de metal (aluminio) por mol de complejo metálico.

EJEMPLOS

10 Se sobreentiende que la presente invención puede operar en ausencia de cualquier componente que no se ha descrito de forma específica. Los siguientes ejemplos se proporcionan con el fin de ilustrar con más detalle la invención. A no ser que se indique lo contrario, todas las partes y porcentajes están expresados en una base en peso. El término "durante la noche", si se usa, se refiere a un tiempo de aproximadamente 16-18 horas, "temperatura ambiente", si se usa, se refiere a una temperatura de aproximadamente 20-25°C, y "alcanos mixtos" se refiere a una mezcla de oligómeros de propileno hidrogenados, en su mayor parte, isoalcanos C₆-C₁₂, disponibles comercialmente bajo la marca comercial Isopar E™ de ExxonMobil Chemicals, Inc.

Preparación de una biblioteca de composiciones de catalizador (no dentro del alcance de las reivindicaciones):

15 Se prepara una biblioteca de compuestos para probar como modificadores de polimerización mediante síntesis robótica usando un sintetizador Chemspeed™, modelo ASW 2000 (disponible de Chemspeed, Inc.) equipado con conjuntos de reactor de 16 X 13 ml. Típicamente, se instalan en una plataforma robótica cinco conjuntos de reactor de 16 X 13 ml con condensadores de reflujo, para dar un total de 80 reactores. Los reaccionantes para cada biblioteca se preparan en la cabina estanca y se transfieren a la plataforma robótica. Los viales usados en la
20 preparación y confinamiento de estos reaccionantes se secan en un horno a 150°C durante al menos 4 horas antes de usar. Todas las reacciones se llevan a cabo bajo atmósfera inerte.

25 Usando control por software, los reactores se calientan hasta 110°C durante al menos cuatro horas mientras están bajo vacío, seguido por 60 minutos a 110°C mientras están bajo una purga de argón para secar los reactores. Los reactores se enfrían a continuación hasta temperatura ambiente. La cánula y bucles de muestra se ceban con nitrógeno seco y, seguidamente, el bucle de muestra se pasiva aspirando el volumen del bucle de muestra (normalmente 10000 o 25000 µl) con AlEt₃ 1M en tolueno. Esta solución se distribuye entonces en la estación de aclarado y la cánula y el bucle de muestras se aclaran con tolueno nuevo. Usando el manipulador de líquido, se cargan los 80 reactores con las soluciones del primer reaccionante (trialquilaluminio). El mezclador vorticial se pone en funcionamiento (800 rpm) y la temperatura de la camisa de los reactores se ajusta a 25°C con los condensadores de reflujo ajustados a 5°C. Las soluciones del segundo reaccionante (aminas o alcoholes) se cargan entonces en los
30 reactores a una velocidad de adición de 5 ml/min. Después de completarse todas las adiciones, los reactores se cierran bajo argón y se calientan hasta 100°C durante cinco horas, luego se enfrían hasta 50°C antes de detener la agitación vorticial.

35 La bandeja de reaccionantes se cambia a continuación para acomodar viales de muestra de 20 ml. Usando el manipulador de líquidos, se transfiere el contenido de cada reactor a un vial de 20 ml cubierto con suero. La muestra se diluye entonces para dar una solución aproximadamente 0,1 M del modificador de polimerización deseado. Después de transferir los productos, la muestra se tapa bajo atmósfera de nitrógeno de la caja de purga del sintetizador, y a continuación, se transfiere a una cabina estanca para almacenamiento antes de usar.

40 Se hacen reaccionar con el primer reaccionante (A) uno o dos equivalentes del segundo reaccionante (B) en un diluyente hidrocarbonado, típicamente hexano o heptano, para generar una biblioteca de compuestos para su posterior prueba de selección. Los reaccionantes están en contacto inicialmente a 20-24°C seguido de calentamiento a reflujo durante varias horas. Las parejas de reaccionantes probados se identifican en la Tabla 1. Los productos son los productos de reacción estequiométrica correspondientes, excepto para (B₃)₃A₂ (un producto con 3 grupos B a 2 grupos A) que se originó de combinar dos equivalentes de B₃ con un equivalente de A₂.

45

Tabla 1

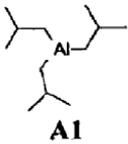
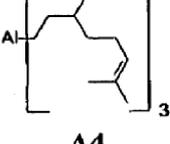
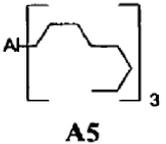
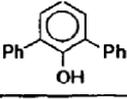
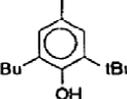
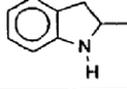
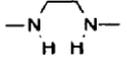
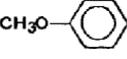
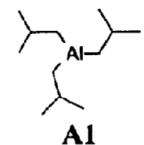
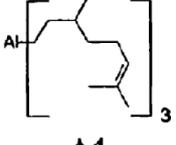
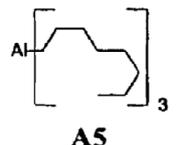
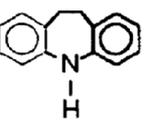
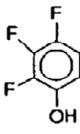
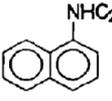
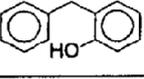
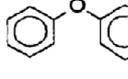
			Al(Et) ₃ A2		Al(Me) ₃ A3					
	1:1	2:1	1:1	2:1	1:1	2:1	1:1	2:1	1:1	2:1
 B1	B1A1	B1 ₂ A1	B1A2	B1 ₂ A2	B1A3	B1 ₂ A3	B1A4	B1 ₂ A4	B1A5	B1 ₂ A5
 B2	B2A1	B2 ₂ A1	B2A2	B2 ₂ A2	B2A3	B2 ₂ A3	B2A4	B2 ₂ A4	B2A5	B2 ₂ A5
Ph ₂ NH, B3	B3A1	B3 ₂ A1	B3A2	B3 ₂ A2	B3A3	B3 ₂ A3	B3A4	B3 ₂ A4	B3A5	B3 ₂ A5
 B4	B4A1	B4 ₂ A1	B4A2	B4 ₂ A2	B4A3	B4 ₂ A3	B4A4	B4 ₂ A4	B4A5	B4 ₂ A5
 B5	B5A1	B5 ₂ A1	B5A2	B5 ₂ A2	B5A3	B5 ₂ A3	B5A4	B5 ₂ A4	B5A5	B5 ₂ A5
(bencil) ₂ NH B6	B6A1	B6 ₂ A1	B6A2	B6 ₂ A2	B6A3	B6 ₂ A3	B6A4	B6 ₂ A4	B6A5	B6 ₂ A5
(i-Pr) ₂ NH B7	B7A1	B7 ₂ A1	B7A2	B7 ₂ A2	B7A3	B7 ₂ A3	B7A4	B7 ₂ A4	B7A5	B7 ₂ A5
 B8	B8A1	B8 ₂ A1	B8A2	B8 ₂ A2	B8A3	B8 ₂ A3	B8A4	B8 ₂ A4	B8A5	B8 ₂ A5
(Me ₃ Si) ₂ NH B9	B9A1	B9 ₂ A1	B9A2	B9 ₂ A2	B9A3	B9 ₂ A3	B9A4	B9 ₂ A4	B9A5	B9 ₂ A5
Ph-OH, B10	B10A1	B10 ₂ A1	B10A2	B10 ₂ A2	B10A3	B10 ₂ A3	B10A4	B10 ₂ A4	B10A5	B10 ₂ A5
t-Bu-OH, B11	B11A1	B11 ₂ A1	B11A2	B11 ₂ A2	B11A3	B11 ₂ A3	B11A4	B11 ₂ A4	B11A5	B11 ₂ A5
 B12	B12A1	B12 ₂ A1	B12A2	B12 ₂ A2	B12A3	B12 ₂ A3	B12A4	B12 ₂ A4	B12A5	B12 ₂ A5
1-dodecanol B13	B13A1	B13 ₂ A1	B13A2	B13 ₂ A2	B13A3	B13 ₂ A3	B13A4	B13 ₂ A4	B13A5	B13 ₂ A5
1-octadecanol B14	B14A1	B14 ₂ A1	B14A2	B14 ₂ A2	B14A3	B14 ₂ A3	B14A4	B14 ₂ A4	B14A5	B14 ₂ A5
(t-Bu)(Me) ₂ SiOH B15	B15A1	B15 ₂ A1	B15A2	B15 ₂ A2	B15A3	B15 ₂ A3	B15A4	B15 ₂ A4	B15A5	B15 ₂ A5
HN(n-C ₅ H ₁₁) ₂ B16	B16A1	B16 ₂ A1	B16A2	B16 ₂ A2	B16A3	B16 ₂ A3	B16A4	B16 ₂ A4	B16A5	B16 ₂ A5
 B17	B17A1	B17 ₂ A1	B17A2	B17 ₂ A2	B17A3	B17 ₂ A3	B17A4	B17 ₂ A4	B17A5	B17 ₂ A5

Tabla 1 (continuación)

	 A1		Al(Et) ₃ A2		Al(Me) ₃ A3		 A4		 A5	
	1:1	2:1	1:1	2:1	1:1	2:1	1:1	2:1	1:1	2:1
 B18	B18A1	B18 ₂ A1	B18A2	B18 ₂ A2	B18A3	B18 ₂ A3	B18A4	B18 ₂ A4	B18A5	B18 ₂ A5
 B19	B19A1	B19 ₂ A1	B19A2	B19 ₂ A2	B19A3	B19 ₂ A3	B19A4	B19 ₂ A4	B19A5	B19 ₂ A5
 B20	B20A1	B20 ₂ A1	B20A2	B20 ₂ A2	B20A3	B20 ₂ A3	B20A4	B20 ₂ A4	B20A5	B20 ₂ A5
 B21	B21A1	B21 ₂ A1	B21A2	B21 ₂ A2	B21A3	B21 ₂ A3	B21A4	B21 ₂ A4	B21A5	B21 ₂ A5
 B22	B22A1	B22 ₂ A1	B22A2	B22 ₂ A2	B22A3	B22 ₂ A3	B22A4	B22 ₂ A4	B22A5	B22 ₂ A5
 B23	B23A1	B23 ₂ A1	B23A2	B23 ₂ A2	B23A3	B23 ₂ A3	B23A4	B23 ₂ A4	B23A5	B23 ₂ A5

Ejemplo 1 (no dentro del alcance de las reivindicaciones)

- 5 La evaluación de las composiciones anteriores en la polimerización de mezclas de etileno y estireno se lleva a cabo en un reactor a presión en paralelo de 48 celdas (PPR) equipado con cromatografía de exclusión molecular rápida (HTGPC) para determinar el peso molecular del polímero. Cada celda está provista con una pieza insertada de vidrio de 16 ml para llevar a cabo la polimerización. El complejo metálico empleado en la composición de catalizador es (1H-ciclopenta[*h*]fenantreno-2-il)dimetil(t-butilamido)silano-titanio dimetilo (C1), preparado de acuerdo con las enseñanzas del documento USP 6,150,297 (100 nmol). La estructura de C1 se describe en la Figura 1. El cocatalizador es una mezcla de sales de metildi(alquilo de cadena larga (C₁₄₋₁₈)amonio de tetraquis(pentafluorofenil)borato (110 nmol). Los modificadores de polimerización (MP) candidatos se prueban a relaciones molares de MP:Ti de 5, 15, 50 y 200, temperaturas de polimerización de 120°C y una presión de 1,4 MPa (200 psi). La cantidad de estireno presente en cada reactor es 611 μl (533 mmol). Los detalles de los reaccionantes se encuentran en la Tabla 2.
- 10
- 15

Tabla 2:

Reaccionante	Cantidad	Concentración (Molar)
Tolueno (disolvente)	Variable dependiendo de la cantidad de MP	ND
Etileno	1,4 MPa (200 psig)	0,48 M
Cocatalizador 0,011 M en tolueno	100 μ l (110 nanomol)	$1,71 \times 10^{-5}$ M
Modificador de Polimerización (MP), 0,050 M en tolueno/hexano		
5:1	10 μ l (500 nanomol)	$7,75 \times 10^{-5}$ M
15:1	30 μ l (1,500 nanomol)	$23,2 \times 10^{-5}$ M
50:1	100 μ l (5,000 nanomol)	$77,5 \times 10^{-5}$ M
200:1	400 μ l (20,000 nanomol)	310×10^{-5} M
Estireno (comonómero)	611 μ l (533 mmol)	0,827 M
Catalizador, 0,010 M en tolueno	100 μ l (100 nanomol)	$1,55 \times 10^{-5}$ M
	6450 μ l de volumen total	

La masa vacía de cada uno de las piezas insertadas de vidrio de 16 ml se mide robóticamente. El tolueno (variable) se mide en cada celda de reactor. Los reactores se agitan a continuación (800 rpm) y se calientan hasta la temperatura de funcionamiento, 120°C. En este momento, todos los reactores están saturados con etileno y cada reactor individual se carga con una premezcla de cocatalizador y modificador de polimerización, seguido de estireno. La reacción de polimerización se inicia entonces mediante la adición de catalizador mientras que la temperatura se mantiene a 120°C y la presión se mantiene a 1,4 MPa (200 psi). La reacción se deja transcurrir durante 10 minutos proporcionando etileno bajo demanda. Después del tiempo de ejecución, el reactor se inactiva con 5 por ciento de CO₂ en argón. Después de inactivar todos los reactores, estos se enfrían y se ventean. Los volátiles se eliminan en una centrifuga bajo vacío durante la noche.

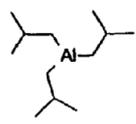
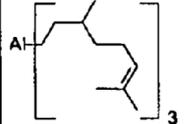
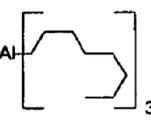
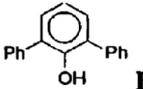
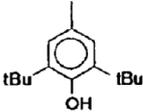
Los resultados de polimerización se evalúan basándose en tres requisitos 1) eficiencia, 2) mínima formación de fracción cristalina alta, y 3) perfil deseable de conversión de etileno en función de la relación MP/Ti. Los modificadores de polimerización que cumplen uno o más de los criterios anteriores se identifican en la Tabla 3. La eficiencia se mide frente a una composición de catalizador estándar en la que se usa como modificador de polimerización (comparativo) metilalumoxano modificado con triisobutilaluminio (MMAO-3A, disponible de Akzo-Nobel Corporation). Sin embargo, debido a resultados estadísticamente sospechosos para los contenidos de MP mínimo y máximo (relaciones de Al/Ti de 5 y 200, respectivamente) las eficiencias se prueban para su selección basándose solo en los resultados obtenidos a relaciones de Al/Ti de 15 y 50. Para su uso en la presente memoria se prefieren modificadores de polimerización que conducen a eficiencias iguales o mejores que el comparativo. En la Tabla 3, se identifican por el número 1 rendimientos de eficiencias aceptables conforme a este estándar.

Fracción cristalina alta (HCF) se refiere a un interpolímero de etileno / estireno (ESI) que tiene niveles muy bajos de incorporación de estireno y, por consiguiente, alta cristalinidad. También es por lo general de menor solubilidad en un proceso de polimerización en solución y eso implica menor operatividad del reactor. La presencia de tal polímero HCF es identificable a partir de una representación de GPC del polímero. El uso de temperaturas de polimerización mayores puede mitigar al menos parcialmente los problemas de operatividad asociados con la presencia de cantidades significativas de HCF en el polímero, sin embargo, su presencia es generalmente no deseada debido también a su efecto perjudicial sobre las propiedades del producto. Por consiguiente, se desea un modificador de polimerización que dé lugar a una mínima formación de HCF. En la Tabla 3, un HCF identificado en la representación GPC del ESI aceptable (no detectable o mínima) se identifica por el número 2.

El perfil de polimerización de etileno se refiere a una falta de conversión de etileno máxima como función de la relación molar de MP:Ti, al menos en intervalos de MP:Ti que son económicamente justificables. La presencia de tal máximo, en especial si el uso de modificador de polimerización adicional causa una rápida pérdida de eficiencia del catalizador (perfil para ajustar al máximo rendimiento) que requiere que el operador ajuste constantemente el contenido de modificador de polimerización durante la polimerización para evitar un efecto perjudicial sobre la actividad de polimerización. Un perfil de eficiencia que aumenta en el intervalo de interés o alcanza una meseta sin pérdida significativa de actividad a mayores relaciones es el más deseado. En la Tabla 3 se identifica un rendimiento de conversión aceptable (meseta o aumento) por un número 3 con perfiles de aumento observados. Solo los

segundos componentes probados que tienen al menos un MP aceptable se identifican en la Tabla 3.

Tabla 3 Resultados de polimerización ESI

	 A1		$\text{Al}(\text{Et})_3$ A2		$\text{Al}(\text{Me})_3$ A3		 A4		 A5	
	1:1	2:1	1:1	2:1	1:1	2:1	1:1	2:1	1:1	2:1
 B1	B1A1 1, 3		B1A2 1, 2	B1₂A2 1			B1A4 1, 3	B1₂A4 1	B1A5 1, 3*	B1₂A5 1, 3*
 B2						B2₂A3 1, 3	B2A4 1, 3.			
Ph₂NH, B3		B3₂A1 1, 3*		B3₃A2₂ 1, 2, 3			B3A4 1, 2, 3*			
(Me₃Si)₂NH, B9	B9A1 1					B9₂A3 1		B9₂A4 1	B9A5 1, 3*	
Ph-OH, B10									B10A5 1, 3*	
t-Bu-OH, B11										
 B12							B12A4 1, 3		B12A5 1,3*	
1-dodecanol, B13							B13A4 1, 3			
1-octadecanol, B14	B14A1 1, 3*	B14₂A 1, 3*					B14A4 1	B14₂A 1, 3*	B14A5 1, 3*	

* también presenta aumento de la conversión de etileno como función de la relación de Al/Ti para todo el intervalo probado

Los modificadores de polimerización que cumplen dos o más, preferiblemente los tres requisitos anteriores para una combinación de complejo metálico/cocatalizador dada son especialmente preferidos. Solo dos modificadores de polimerización, B3₃A2₂ y B3A4 (identificados en negrita en la Tabla 3) de los probados satisfacen los tres requerimientos de la prueba de selección anterior. Estos modificadores de polimerización se identifican como bis(N,N-difenilamida)etilaluminio y N,N-difenilamidobis(2,7-dimetil-6-octeno-1-il)aluminio.

Ejemplo 2

2a) Se repiten sustancialmente las condiciones de polimerización de Ejemplo 1 salvo porque se emplea 1-octeno en lugar de estireno y la polimerización se lleva a cabo a 135°C en disolvente de alcanos mixtos para preparar un copolímero elastomérico de etileno/1-octeno. Se prepara una nueva biblioteca de modificadores de polimerización usando solo tres reaccionantes que contienen aluminio, triisobutil aluminio (A1), trietil aluminio (A2) y trioctil aluminio (A5).

Los precursores de catalizador empleados en las composiciones de catalizador son complejos de inden-1-ilo sustituidos por 3-amino de titanio, (N-1,1-dimetiletil)-1,1-dimetil-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(tetrahydro-1H-pirrol-1-il)-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N)-titanio (II) 1,3-pentadieno (C2), preparado de acuerdo con las enseñanzas del documento USP 6,268,444, y (N-1,1-dimetiletil)-1,1-(4-n-butilfenil)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-dihidro-2H-isoidol-2-il)-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N)-dimetiltitanio (C3), preparado de acuerdo con las enseñanzas del documento US 2003/0004286. Las estructuras de C2 y C3 se describen en las Figuras 2 y 3. El cocatalizador es una mezcla de sales de metildi(alquilo de cadena larga (C₁₄₋₁₈)amonio de tetraquis(pentafluorofenil)borato. Además de un depurador, para que reaccione con impurezas en la mezcla de reacción, se emplea en todas las formulaciones metilalumoxano modificado con triisopropilaluminio (MMAO 3A, disponible de Akzo-Nobel Corporation) en una relación molar basada en Ti de 5:1.

5 Se llevan a cabo experimentos de búsqueda de intervalos para determinar cantidades satisfactorias de los diversos componentes a cada temperatura probada. Las condiciones se seleccionan de modo que la actividad podría medirse sin superar la capacidad del equipo. A 135°C, la presión de etileno se elige para que sea 1,44 MPa (194 psig), la cantidad de hexano disolvente es 6,0 µl, y la cantidad de 1-octeno empleada es 819 µl. En la Tabla 4 se proporcionan condiciones otras representativas.

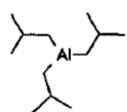
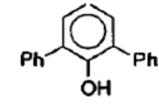
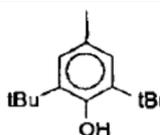
Tabla 4

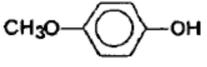
Catalizador (C2)	85 µl	17 nmol	Catalizador (C3)	100 µl	20 nmol
Cocatalizador	85 µl	20 nmol	Cocatalizador	100 µl	24 nmol
MMAO	85 µl	85 nmol	MMAO	85 µl	100 nmol
MP	85 µl	850 nmol	MP	85 µl	1000 nmol

10 En cada experimento, las celdas del reactor se cargan con disolvente, seguido de 1-octeno, MMAO y MP (para los experimentos control se omite el MP). Las celdas se calientan a continuación hasta 135°C y se presurizan con etileno gas. El catalizador y cocatalizador se mezclan previamente en un vial mediante el manipulador de líquidos y se inyectan en el reactor para iniciar la polimerización. La polimerización se detiene después de un tiempo de reacción de 10 minutos o tras una disminución en la presión hasta 0,93 MPa (120 psig) mediante inactivación con dióxido de carbono.

15 Los MP elegidos se prueban para su selección por duplicado en cada experimento en PPR. Esto posibilita 22 compuestos candidatos por biblioteca junto con cuatro reacciones control que usan MMAO en una relación molar de Al:Ti de 5:1 y sin MP candidato. La relación molar de MP:Ti para las cuatro polimerizaciones de MP es de 50:1. Se prueban para su selección siete bibliotecas para cada catalizador proporcionando un total de 154 modificadores de polimerización probados. Los resultados de polimerización se evalúan basándose en la actividad comparada con una composición de catalizador patrón en la que no está presente MP. Los 10 mejores candidatos para cada
20 catalizador y sus actividades de catalizador relativas se presentan en la Tabla 5.

Tabla 5 Resultados de la polimerización de etileno/1-octeno a 135°C

	 A1		Al(Et) ₃ A2		 A5	
	1:1	2:1	1:1	2:1	1:1	2:1
 B1	C2 (1,42)			C1 (1,81)	C1 (1,81)	C1 (1,81)
 B2	C2 (1,40)				C1 (1,81) C2 (1,37)	C2 (1,42)
Ph-OH, B10	C2 (1,84)				C2 (1,74)	
t-Bu-OH, B11					C2 (1,70)	

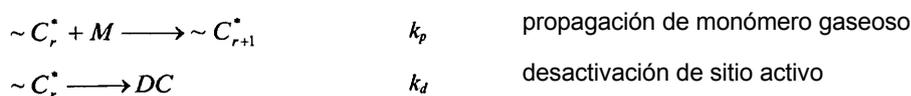
1-dodecanol B13	B13				C2 (1,74)	
1-octadecanol B14						
(t-Bu)(Me) ₂ SiOH B15	C1 (1,75) C2 (1,44)			C1 (1,75)	C1 (1,35)	C1 (1,35) C2 (1,29)
HN(n-C ₅ H ₁₁) ₂ B16		C1 (1,35)				
 B17 B17					C1 (1,60)	

A 135°C con uno o el otro de los complejos metálicos anteriores los mejores modificadores de polimerización son: el producto de reacción molar 1:1 de t-butanol con triocetilaluminio, es decir, dioctil-t-butoxialuminio; los productos de reacción molar 1:1 de 2,6-difenilfenol, 2,6-di(t-butil)-4-metilfenol, fenol y t-butildi(metil)hidroxisilano con triisobutilaluminio; los productos de reacción molar 2:1 de di(n-pentil)amina con triisobutilaluminio; el producto de reacción molar 2:1 de 2,6-difenilfenol y t-butildi(metil)hidroxisilano con trietilaluminio; los productos de reacción molar 1:1 de 2,6-difenilfenol, 2,6-di(t-butil)-4-metilfenol, fenol, t-butanol, 1-dodecanol, t-butildi(metil)hidroxisilano y p-metoxifenol con triocetilaluminio, y los productos de reacción molar 2:1 de 2,6-difenilfenol, 2,6-di(t-butil)-4-metilfenol y t-butildi(metil)hidroxisilano con tri(octil)aluminio. Estos productos de reacción comprenden principalmente los siguientes compuestos: (2,6-difenilfenoxi)di(i-butil)aluminio, (2,6-di(t-butil)-4-metilfenoxi)di(i-butil)aluminio, fenoxidi(i-butil)aluminio, (t-butildi(metil)siloxi)di(i-butil)aluminio, (di(n-pentil)amino)di(i-butil)aluminio, bis(di(2,6-fenil)fenoxi)etilaluminio, bis((t-butil)dimetilsiloxi)etilaluminio, (2,6-difenilfenoxi)dioctilaluminio, (2,6-di(t-butil)-4-metilfenoxi)dioctilaluminio, (fenoxi)dioctilaluminio, (t-butoxi)dioctilaluminio, (n-dodeciloxi)dioctilaluminio, ((t-butil)di(metil)siloxi)dioctilaluminio, (4-metoxifenoxi)dioctilaluminio, bis((2,6-difenil)fenoxi)octilaluminio, bis(2,6-di(t-butil)-4-metilfenoxi)octilaluminio y bis(t-butildi(metil)siloxi)octilaluminio. Tres de los MP anteriores dieron actividad mejorada con ambos complejos metálicos, a saber, (t-butildi(metil)-siloxi)diisobutilaluminio, (2,6-di(t-butil)-4-metilfenoxi)dioctilaluminio y bis(t-butildi(metil)siloxi)octilaluminio.

2b) A continuación, los 22 mejores MP candidatos a 135°C se vuelven a probar para determinar las propiedades de copolimerización de etileno/1-octeno con ambos complejos metálicos a 160°C. En esta serie de experimentos, se aumenta la presión de etileno hasta 1,48 MPa (200 psig) y la cantidad de 1-octeno empleada es 227 µl. Las cantidades de reaccionantes adicionales se presentan en la Tabla 6.

Catalizador (C2)	250 µl	50 nmol	Catalizador (C3)	300 µl	60 nmol
Cocatalizador	250 µl	60 nmol	Cocatalizador	300 µl	72 nmol
MMAO	250 µl	250 nmol	MMAO	300 µl	300 nmol
MP	250 µl	2500 nmol	MP	300 µl	3000 nmol

La obtención de datos de conversión se detiene después de 10 minutos de reacción o tras alcanzar una caída de presión hasta 0,93 MPa (120 psig). Con el fin de explicar mejor los resultados obtenidos cuando las reacciones se terminan antes de 10 minutos (debido a que se alcanza la presión objetivo) se evalúa la actividad basándose en la conversión calculada a los 5 minutos, usando el siguiente modelo de polimerización:



donde:

$\sim C_r^*$ es una cadena en crecimiento con longitud de cadena r

M es el monómero

DC es la cadena de polímero muerta

k_p es la constante de velocidad de propagación de monómero gaseoso, y

5 k_d es la constante de velocidad de desactivación del sitio activo;

calculada como incorporación total de monómero gaseoso frente al tiempo (t en segundos)

según la siguiente ecuación:

$$\text{incorporación} = \frac{k_p \cdot [M]_{liquid} [C]_0 [1 - \exp(-k_d \cdot t)]}{k_d} \quad \text{Ec. 1}$$

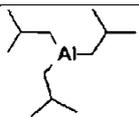
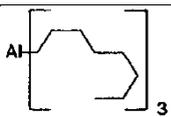
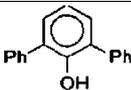
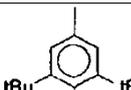
que se determina según el método de regresión no lineal de Levenberg-Marquart, donde

$[M]_{liquid}$ es la concentración de monómero gaseoso en la fase líquida, y

10 $[C]_0$ es la concentración inicial del catalizador a $t=0$.

La Ecuación 1 se usa entonces para ajustar los datos de conversión-tiempo obtenidos de cada celda de PPR. Un método de regresión no lineal de Levenberg-Marquart, sustancialmente como se describe en W.H. Press, S.A. Teukolsky, W.T. Vetterling, B.P. Flannery, "Numerical Recipes in C", Second Edition, Cambridge University Press (1997), se usa para ajustar la Ecuación a los datos y estimar las constantes cinéticas de velocidad k_p y k_d . A continuación, sustituyendo las constantes de velocidad para cada celda en la Ecuación 1, se calcula la conversión de etileno (pérdida de presión en kPa) después de 5 minutos ($t = 300$ s) y se usa para calcular la puntuación de actividad del catalizador en cada celda de PPR. Las 10 mejores puntuaciones para ambos catalizadores a 160°C se muestran en la Tabla 7. Los resultados se expresan relativos a la incorporación de monómero media a los 5 minutos obtenida sin usar MP candidato (MMAO solo) a una relación molar de Al:Ti de 5:1 para complejo metálico. (Las incorporaciones de monómero medias correspondientes a los 5 minutos usando MMAO son C2 = 541 kPa, C3 = 472 kPa.). Los superíndices 1-10 indican la puntuación 1 = el mejor, 10 = el peor. Todos los experimentos mostrados tuvieron incorporaciones de monómero a los 5 minutos al menos un 42 por ciento mayores que la obtenida usando solo MMAO (es decir, la actividad relativa = 1,42).

Tabla 7 Resultados de la incorporación de monómero de etileno/1-octeno a 160°C (kPa)

			Al(Et)3			
	1:1	2:1	1:1	2:1	1:1	2:1
 B1	C3 (1,63 ⁷)			C2 (1,44 ⁹)	C2 (1,53 ⁷)	C3 (1,51 ⁸)
 B2	C2 (1,52 ⁸) C3 (1,47 ⁹)				C2 (1,58 ⁶)	
Ph-OH, B10					C2 (1,65 ⁴) C3 (1,69 ⁶)	
t-Bu-OH, B11					C2 (1,70 ²)	
 B12						
1-dodecanol B13					C2 (1,64 ⁵) C3 (1,80 ³)	

1-octadecanol B14					
(t-Bu)(Me) ₂ SiOH B15	C2 (1,82 ¹) C3 (1,81 ¹)			C2 (1,42 ¹⁰) C3 (1,44 ¹⁰)	C2 (1,68 ³) C3 (1,69 ⁵)

Comparando las Tablas 5 y 7 se aprecia que las únicas combinaciones de catalizador/modificador de polimerización que demuestran mejora en la actividad a 135°C y mejora en la actividad calculada a los 5 minutos a 160°C para ambos complejos metálicos son el producto de reacción molar 1:1 de (t-butil)dimetilhidroxilsilano con tri(i-butil)aluminio, es decir, (t-butildimetilsiloxi)-di(isobutil)aluminio y el producto de reacción molar 1:2 de (t-butil)dimetilhidroxilsilano con tri-octilaluminio, es decir, bis(t-butildimetilsiloxi)octilaluminio.

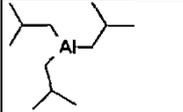
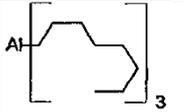
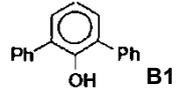
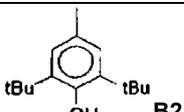
Ejemplo 3 (no dentro del alcance de las reivindicaciones)

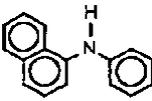
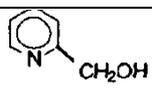
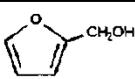
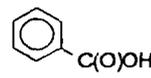
Se repiten sustancialmente las condiciones de reacción del Ejemplo 2a) salvo porque el complejo metálico empleado como precursor de catalizador es un complejo de s-indacenil silanaminato de titanio, [N-(1,1-dimetiletil)-1,1-dimetil-[1,2,3,3a,8a-n]-1,5,6,7-tetrahydro-2-metil-s-indacen-1-il]silanaminato(2-N)titanio(II) 1,3-pentadieno (C4) (preparado de acuerdo con las enseñanzas del documento USP 5,965,756). La estructura de C4 se describe en la Figura 4. El cocatalizador es una mezcla de sales de metildi(alquilo de cadena larga (C₁₄₋₁₈)amonio de tetraquis(pentafluorofenil)borato empleada en una relación molar basada en el precursor de catalizador 1,2:1. Se añade metilalumoxano modificado con triisobutil-aluminio (MMAO-3A disponible de Akzo-Nobel Corporation) (MMAO) como depurador en una relación molar basada en titanio de 5:1. La temperatura de polimerización es 135°C. Todas las polimerizaciones se llevan a cabo en disolvente de alcanos mixtos (Isopar™ E, disponible de ExxonMobil Chemicals, Inc.) a relaciones molares de MP:Ti de 50:1, 25:1 y 10:1. La presión inicial de etileno es 1,48 MPa (200 psig) y la cantidad de 1-octeno empleada es 227 µl. Los controles se llevan a cabo en ausencia de un MP candidato, permaneciendo el resto de condiciones igual. Los MP candidatos que demuestran incorporaciones de etileno mayores de 1,00 después de 10 minutos de polimerización y la relación molar de MP:Ti (en paréntesis) se muestran en la Tabla 8. Todos los MP candidatos listados son los productos de reacción molar 1:1 de los reaccionantes identificados. Los compuestos que demuestran actividad mejorada son los productos de reacción de fenilnaftilamina, trietilhidroxilsilano, n-butanol, o ácido benzoico con triisobutilaluminio; los productos de reacción de 2,6-difenilfenol, 4-metil-2,6-di(t-butil)fenol, trietilhidroxilsilano, n-butanol o 1-hidroximetilfuranano con trioctilaluminio; y los productos de reacción de fenol o 2-(hidroximetil)piridina con dibutilmagnesio. Estos compuestos que contienen metal están identificados como: (fenil(naftil)amino)diisobutilaluminio, (trietilsiloxi)diisobutilaluminio, (n-butoxi)diisobutilaluminio, diisobutilaluminio benzoato; 2,6-difenilfenoxi(dioctil)aluminio, 4-metil-2,6-dit-butilfenoxi)diocetilaluminio, (trietilsiloxi)diocetilaluminio, (n-butoxi)diocetilaluminio, (2-furanilmetoxi)diocetilaluminio; fenoxi-n-butilmagnesio y (2-piridinilmetoxi)-n-butilmagnesio.

Además, usando el reactor múltiple anterior se descubrió que un compuesto de aluminio que carece de funcionalidad de base de Lewis posee actividad relativamente buena bajo las presentes condiciones de reacción. El compuesto, hidruro de di-i-butilaluminio, poseía una actividad relativa de 1,62 a una relación molar basada en Ti de 10:1.

Los polímeros de LLDPE resultantes son todos productos de mayor densidad que los productos preparados en el Ejemplo 2 y son adecuados para su uso como resinas formadoras de películas o para moldeo por soplado.

Tabla 8 Incorporación de etileno relativa en la copolimerización de etileno/1-octeno

			(n-C ₄ H ₉) ₂ Mg
	A1	A5	A6
 B1	-	1,93 (50) 1,92 (25)	-
 B2	-	1,92(10) 1,92 (50) 1,93 (10) 1,92 (25)	-
Ph-OH B10	-	-	1,63 (10)

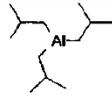
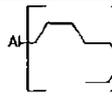
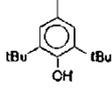
1-dodecanol	B13	-	-	-
(t-Bu)(Me) ₂ SiOH	B15	-	-	-
	B24	1,92 (50) 1,92 (10)	-	-
	B25	-	-	1,11 (10)
(C ₂ H ₅) ₃ SiOH	B26	1,97 (50) 1,55 (25)	1,50 (50) 2,02 (25)	-
n-C ₄ H ₉ OH	B27	1,57 (50)	1,02 (50) 1,82 (25)	-
	B28	-	1,84 (50) 1,72 (25)	-
	B29	1,11 (50) 1,59 (25) 1,09 (10)	-	-

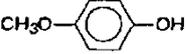
Ejemplo 4 (no dentro del alcance de las reivindicaciones)

Se emplean los reactores combinatorios del Ejemplo 1 para copolimerizar etileno y propileno (50:50 en peso) usando una diversidad de modificadores de polimerización. El complejo metálico empleado como precursor de catalizador es 2-[N-(2,6-diisopropilfenilamido)-o-isopropilfenilmetil]-6-(2-η-1-naftil)-piridil hafnio(IV) dimetilo (C5) (preparado de acuerdo con las enseñanzas del documento USSN 60/429,024, presentado el 2 de mayo de 2003). La estructura de C5 se describe en la Figura 5. El cocatalizador es una mezcla de sales de metildi(alquilo) de cadena larga (C₁₄₋₁₈)amonio de tetraquis(pentafluorofenil)borato empleada en una relación molar basada en el precursor de catalizador 1,2:1. Se añade metilalumoxano modificado con triisopropilaluminio (MMAO-IP, disponible de Akzo-Nobel Corporation) como depurador en una relación molar basada en hafnio de 30:1. Se añaden a cada celda disolvente de alcanos mixtos y depurador seguido de modificador de polimerización (50:1, basado en moles de hafnio) y cocatalizador. La cantidad de disolvente empleado (aproximadamente 2 ml) se calcula con antelación para proporcionar un volumen de mezcla de reacción de 6,0 ml. El reactor se calienta hasta la temperatura de reacción de 120°C con agitación y se presuriza (1,83 MPa, 250 psig) con la mezcla de etileno/propileno antes de la adición del complejo metálico.

Las polimerizaciones se llevan a cabo durante 10 minutos o hasta que una disminución de la presión es igual a la conversión máxima de 120 por ciento. Se prueban para su selección un total de 162 modificadores de polimerización basándose en la incorporación de monómero relativa comparada con el uso de MMAO-IP solo (relación molar a Hf = 30:1). Los resultados seleccionados se presentan en la Tabla 9. Solo 4 MP candidatos (indicados en negrita) demuestran incorporaciones de monómero relativas mayores que 1. Solo tres MP candidatos mostraron al menos 10 por ciento de mejora (incorporación de monómero relativa > 1,1).

Tabla 9 Incorporación de monómero relativa en copolimerización de etileno/propileno

			Al(Et) ₃				
	1:1	2:1	1:1	2:1	1:1	2:1	
	0,63	0,82	0,22	0,16	1,07	0,90	
(Me ₃ Si) ₂ NH	B9	0,98	0,86	0,78	0,65	1,15	0,42

Ph-OH, B10	0,99	0,10	0,09	0,04	1,13	0,09
1-dodecanol B13	0,08	0,07	0,06	0,07	1,17	0,08
(t-Bu)(Me) ₂ SiOH B15	0,95	0,96	0,98	0,84	1,00	0,91
 B17	0,09	0,09	0,05	0,03	0,98	0,05

5 Comparando los resultados de las Tablas 8 y 9, se puede apreciar que los modificadores de polimerización que tienen propiedades adecuadas para algunas polimerizaciones, tales como copolimerizaciones de etileno/1-octeno no son necesariamente adecuados para su uso como modificadores de polimerización en otras reacciones, tales como
 10 copolimerizaciones de etileno/propileno. Bajo condiciones de prueba de selección combinatoria, solo los productos de reacción 1:1 de trioctilaluminio con 1-dodecanol, bis(trimetilsilil)amina, fenol y 4-metil-2,6-di(t-butil)fenol mostraron velocidades de incorporación relativa mejorada con el complejo metálico de hafnio piridil amina, específicamente 2-[N-(2,6-diisopropilfenilamido)-o-isopropilfenilmetil]-6-(2-η-1-naftil)-piridil hafnio (IV) dimetilo y activador de borato de amonio, específicamente una mezcla de sales de metildi(alquilo de cadena larga (C₁₄₋₁₈)amonio de tetraquis(pentafluorofenil)borato con un depurador de alumoxano, específicamente metilalumoxano modificado con tri(isopropil)aluminio. Estos modificadores de polimerización están identificados como (dodeciloxi)dioctilaluminio, (bis(trimetilsilil)-amino)dioctilaluminio, fenoxidioctilaluminio y (4-metil-2,6-di-t-butilfenoxi)dioctil-aluminio.

15 Cuando las condiciones de polimerización del Ejemplo 4 se llevan a mayor escala hasta un reactor discontinuo de un litro bajo condiciones de polimerización equivalentes, los anteriores MP candidatos muestran un rendimiento superior bajo condiciones de uso reales, lo que ilustra la fiabilidad de la técnica de prueba de selección anterior para predecir con éxito el rendimiento de un modificador de polimerización. Otros modificadores de polimerización adecuados bajo
 20 condiciones de polimerización a mayor escala incluyen (t-butildimetilsiloxi)dioctilaluminio que tiene una actividad relativa de 1,0 en condiciones combinatorias (B15A5 en la Tabla 9), (bis(trimetilsilil)amino)dietilaluminio, que tiene una actividad relativa bajo condiciones combinatorias de 0,78 (B9A2 en la Tabla 9), y bis(t-butildimetilsiloxi)isopropilaluminio, que tiene una actividad relativa bajo condiciones combinatorias de 0,96 (B15₂A1 en la Tabla 9).

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para la copolimerización de etileno y 1-octeno para formar un copolímero poniendo en contacto una mezcla que comprende etileno y 1-octeno en condiciones de polimerización con una composición de catalizador que comprende un complejo metálico, un cocatalizador y un modificador de polimerización, caracterizado por que,
- 5 el complejo metálico comprende un complejo de inden-1-ilo sustituido por 3-amino de titanio;
- el cocatalizador comprende tris(pentafluorofenil)boro o una sal de trialkilamonio de tetraquis(pentafluorofenil)borato; y
- el modificador de polimerización comprende un compuesto seleccionado de:
- los productos de reacción molar 1:1 de t-butanol con trioctilaluminio;
- 10 los productos de reacción molar 1:1 de 2,6-difenilfenol, 2,6-di(t-butil)-4-metilfenol, fenol, o t-butildi(metil)hidroxisilano con triisobutilaluminio;
- los productos de reacción molar 2:1 de di(n-pentil)amina con triisobutilaluminio;
- los productos de reacción molar 2:1 de 2,6-difenilfenol o t-butildi(metil)-hidroxisilano con trietilaluminio;
- 15 los productos de reacción molar 1:1 de 2,6-difenilfenol, 2,6-di(t-butil)-4-metilfenol, fenol, t-butanol, 1-dodecanol, t-butildi(metil)hidroxisilano, o p-metoxifenol con trioctilaluminio; y
- los productos de reacción molar 2:1 de 2,6-difenilfenol, 2,6-di(t-butil)-4-metilfenol y t-butildi(metil)hidroxisilano con tri(octil)aluminio.
2. Un proceso según la reivindicación 1, donde:
- 20 el complejo metálico comprende (N-1,1-dimetiletil)-1,1-dimetil-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(tetrahydro-1H-pirrol-1-il)-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N-)-titanio (II) 1,3-pentadieno o (N-1,1-dimetiletil)-1,1-(4-n-butilfenil)-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1,3-dihidro-2H-isoindol-2-il)-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N-)-dimetiltitanio y
- el modificador de polimerización comprende (t-butildimetilsiloxi)diisobutilaluminio o bis(t-butildimetilsiloxi)-octilaluminio.

Fig. 1

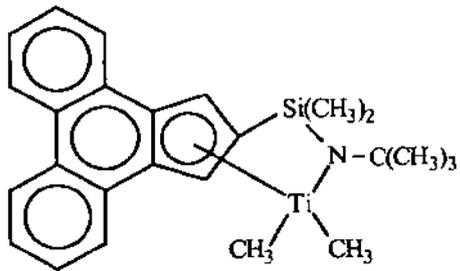


Fig. 4

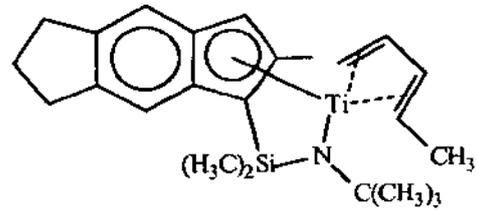


Fig. 2

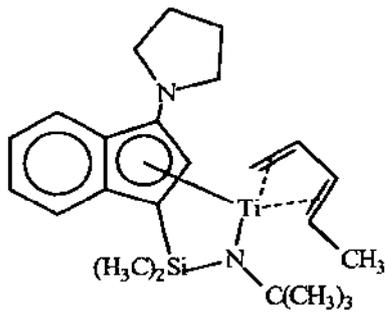


Fig. 5

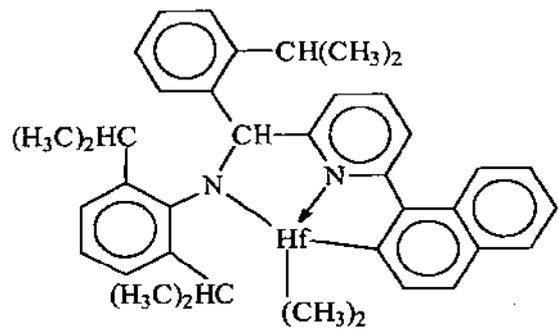


Fig. 3

