

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 671 251**

51 Int. Cl.:

C08F 210/16 (2006.01)

C08F 210/18 (2006.01)

C08F 4/68 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.11.2012 PCT/IB2012/056679**

87 Fecha y número de publicación internacional: **30.05.2013 WO13076699**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.11.2012 E 12806695 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.03.2018 EP 2782940**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de un copolímero de etileno**

30 Prioridad:

25.11.2011 IT MI20112155

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

05.06.2018

73 Titular/es:

**VERSALIS S.P.A. (100.0%)
Piazza Boldrini 1
20097 San Donato Milanese (MI), IT**

72 Inventor/es:

**VALLIERI, ANDREA y
PERRETTA, COSTANTINO**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 671 251 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

Procedimiento para la preparación de un copolímero de etileno

La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de un polímero elastomérico de etileno.

5 Más específicamente, la presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de un polímero elastomérico de etileno en presencia de un sistema catalítico que comprende una suspensión en aceite de al menos un catalizador seleccionado de compuestos que contienen vanadio, al menos un co-catalizador como tal, seleccionado de compuestos que contienen aluminio, al menos un activador como tal seleccionado de compuestos que contienen cloro.

Se conocen en la técnica procedimientos para la preparación de copolímeros elastoméricos de etileno.

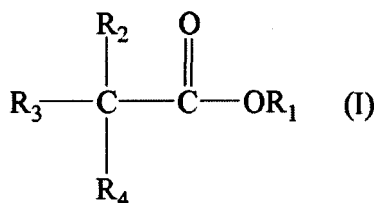
10 La patente de EE.UU. 5.919.877, por ejemplo, describe un procedimiento para la polimerización de etileno con α -olefinas que tienen de 3 a 10 átomos de carbono, preferiblemente propileno, y posiblemente con un dieno no conjugado, siendo efectuado dicho procedimiento en una suspensión de monómero líquido en presencia de un catalizador que contiene vanadio y un co-catalizador que consiste esencialmente en un compuesto orgánico de aluminio y posiblemente en presencia de un activador halogenado, caracterizado por que el catalizador anterior que
15 contiene vanadio, insoluble en el entorno de reacción, es el precipitado obtenido mezclando, en una atmósfera inerte de etileno o α -olefinas:

- (a) un compuesto de vanadio en estado de oxidación 3 a 5;
 - (b) una disolución esencialmente hidrocarbonada de un compuesto seleccionado de los que tienen la fórmula general R_nAlX_m , en donde R es un radical alquilo C_1-C_{20} , X es un halógeno, $m+n = 3$, n es un número entero que varía de 0 a 2.
- 20

Se dice que el procedimiento anterior es capaz de dar polímeros elastoméricos de etileno caracterizados por una morfología mejorada. Además, se dice que el procedimiento anterior se caracteriza por una ausencia sustancial o en cualquier caso una considerable reducción en el atascamiento del reactor de polimerización.

25 La solicitud de patente europea EP 967 231 describe un procedimiento para la preparación de un polímero olefínico, en particular, un polímero de etileno-propileno-dieno (EPDM), que tiene una ramificación de cadena larga, que comprende la etapa de polimerizar un monómero olefínico en presencia de un sistema catalítico que comprende:

- un catalizador que comprende un compuesto que contiene vanadio, a condición de que dicho compuesto no comprende un halógeno unido directamente al vanadio;
 - un co-catalizador seleccionado de compuestos orgánicos que contienen aluminio, que tienen una relación molar entre halógeno y aluminio que varía de aproximadamente 1 a aproximadamente 2;
 - un activador que tiene la fórmula (I):
- 30



en donde:

- R_1 se selecciona del grupo que comprende: grupos alquilo C_1-C_{10} , sustituidos o no sustituidos; grupos arilo C_5-C_{20} , sustituidos o no sustituidos; grupos cicloalquilo C_3-C_{20} , sustituidos o no sustituidos; a condición de que el grupo $-C(O)OR_1$ puede estar sustituido con un derivado de ácido carbónico, un grupo ceto o un grupo nitrilo;
 - R_2 , R_3 y R_4 , iguales a o diferentes unos de otros, se seleccionan de uno de los siguientes grupos: (a) R_1 ; (b) halógeno; y (c) hidrógeno, un grupo alquilo C_1-C_{10} , sustituido o no sustituido; un grupo arilo C_5-C_{20} , sustituido o no sustituido; un grupo alcoxilo C_1-C_{10} , sustituido o no sustituido; un grupo ariloxilo C_5-C_{20} , sustituido o no sustituido, o un grupo $-C(O)OR_7$, en donde R_7 es un grupo hidrocarbonado C_1-C_{20} ; a condición de que:
 - (i) al menos uno de R_2 , R_3 y R_4 se selecciona del grupo (b), y
 - (ii) en el activador que tiene la fórmula (I), todas las siguientes condiciones no se satisfacen: R_1 es un grupo alquilo C_1-C_6 , R_2 es un grupo alquilo C_1-C_6 o un grupo alcoxilo C_1-C_6 , R_3 es cloro, bromo o hidrógeno, y R_4 es cloro o bromo.
- 35
- 40

En el procedimiento anterior, se utilizan disoluciones en disolventes orgánicos del catalizador, co-catalizador y activador. En particular, se describe el uso de una disolución en ciclohexano de un compuesto orgánico de aluminio (co-catalizador) [cloruro de dietilaluminio (DEAC) o sesquicloruro de etilaluminio (EASC)] y una disolución en tolueno del catalizador (trietilacetato de vanadio [V(acac)₃] y el activador [tricloraacetato de etilo (ETA) o acetato de diclorofeniletilo (DCPAE)].

Se dice que el procedimiento anterior es capaz de dar polímeros olefínicos, en particular polímeros de etileno-propileno-dieno (EPDM), que tienen un alto grado de ramificación con una cadena larga, en particular cuando se utiliza sesquicloruro de etilaluminio (EASC) como co-catalizador.

Los procedimientos anteriores tienen sin embargo diversos inconvenientes.

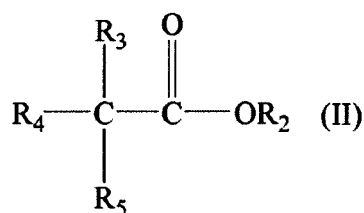
El catalizador prepolimerizado, por ejemplo, puede tener una actividad catalítica más baja y en cualquier caso requerir una etapa de procedimiento adicional con tiempos de producción prolongados y costes de producción consiguientes más altos.

Además, en particular cuando se efectúa una polimerización en suspensión ("polimerización en suspensión"), puede haber la formación de geles, y por consiguiente la producción de polímeros elastoméricos que no pueden utilizarse en muchas aplicaciones.

El uso de disoluciones en disolventes orgánicos del catalizador, co-catalizador y activador, además, puede implicar otros inconvenientes tales como, por ejemplo, una selección específica de los disolventes orgánicos a ser utilizados que deben ser anhidros ya que, en la mayoría de los casos, los co-catalizadores [por ejemplo, cloruro de dietilaluminio (DEAC)] pueden descomponerse fácilmente en presencia de humedad y pueden inflamarse fácilmente; por lo tanto estos disolventes orgánicos deben ser separados del polímero obtenido y recuperados al final del procedimiento. Además, para permanecer dentro de los límites de la ley previstos para emisiones contaminantes, la recuperación de dichos disolventes orgánicos requiere a menudo técnicas complicadas y costosas que, sin embargo, no siempre permiten obtener los resultados deseados.

El Solicitante ha considerado por lo tanto el problema de encontrar un procedimiento para la preparación de polímeros elastoméricos de etileno, en suspensión, capaces de vencer los inconvenientes anteriores. En particular, el Solicitante ha considerado el problema de encontrar un procedimiento para la preparación de polímeros elastoméricos de etileno, en suspensión, capaz de ser efectuado sin disoluciones en disolventes orgánicos del catalizador, co-catalizador y activador, y reducir la formación de geles.

El Solicitante ha encontrado ahora que la producción de polímeros elastoméricos de etileno en suspensión puede efectuarse ventajosamente utilizando un sistema catalítico en el que no hay disolventes orgánicos presentes que comprende una suspensión en aceite de al menos un catalizador seleccionado de compuestos que contienen vanadio, al menos un co-catalizador utilizado en ausencia de disolvente, seleccionado de compuestos que contienen aluminio, al menos un activador utilizado en ausencia de disolvente orgánico, seleccionado de compuestos que contienen cloro que tienen la fórmula general (II):



en donde:

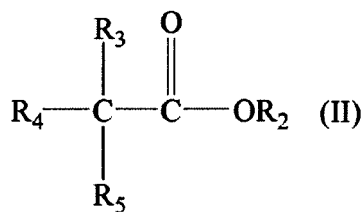
- R₂ representa un grupo alquilo C₁-C₂₀ lineal o ramificado, opcionalmente sustituido; un grupo arilo C₅-C₂₀, opcionalmente sustituido; un grupo cicloalquilo C₃-C₂₀, opcionalmente sustituido; a condición de que el grupo -C(O)OR₂ puede estar sustituido con un derivado de ácido carbónico, un grupo ceto o un grupo nitrilo;
- R₃, R₄ y R₅, iguales o diferentes, se seleccionan de: (a) R₂; (b) halógenos tales como cloro, bromo, flúor, yodo; (c) hidrógeno; (d) grupos alquilo C₁-C₂₀ lineales o ramificados, opcionalmente sustituidos; (e) grupos cicloalquilo C₃-C₂₀, opcionalmente sustituidos; (f) grupos arilo C₅-C₂₀, opcionalmente sustituidos; (g) grupos alquiloxilo C₁-C₂₀, opcionalmente sustituidos; (h) grupos ariloxilo C₅-C₂₀, opcionalmente sustituidos; (i) grupos -C(O)OR₆, en donde R₆ es un grupo hidrocarbonado C₁-C₂₀; a condición de que:
 - (i) al menos uno de R₃, R₄ y R₅ se selecciona de halógenos (b), y
 - (ii) en el activador que tiene la fórmula (II), todas las siguientes condiciones no se satisfacen: R₂ es un grupo alquilo C₁-C₆, R₃ es un grupo alquilo C₁-C₆ o un grupo alcoxilo C₁-C₆, R₄ es cloro, bromo o hidrógeno, R₅ es cloro o bromo.

El uso de dicho sistema catalítico permite obtener polímeros elastoméricos, que tienen un contenido de geles reducido. Dichos polímeros elastoméricos de etileno pueden utilizarse ventajosamente en la producción de productos finales extruidos y/o expandidos. Además, el uso de dicho sistema catalítico en el que no hay disolventes orgánicos presentes permite obtener las siguientes ventajas:

- 5
- evita problemas de toxicidad tanto para el medio ambiente como para la salud de los operadores;
 - evita la etapa de separación de dichos disolventes del polímero elastomérico obtenido al final del procedimiento y la etapa de recuperación consiguiente, que implican un alargamiento de los tiempos de producción y por consiguiente unos costes de producción más altos.

10 Un objeto de la presente invención se refiere por lo tanto a un procedimiento para la preparación de un polímero elastomérico de etileno que comprende polimerizar, en suspensión, una mezcla de monómeros que comprende etileno, al menos una α -olefina que tiene de 3 a 12 átomos de carbono, posiblemente al menos un dieno no conjugado que tiene de 4 a 20 átomos de carbono, en presencia de un sistema catalítico en el que no hay disolventes orgánicos presentes, que comprende:

- una suspensión en aceite de al menos un catalizador seleccionado de compuestos que contienen vanadio;
- 15 - al menos un co-catalizador, utilizado en ausencia de disolvente orgánico, seleccionado de compuestos que contienen aluminio;
- al menos un activador, utilizado en ausencia de disolvente orgánico, seleccionado de compuestos que contienen cloro que tienen la fórmula general (II):



20 en donde:

- R₂ representa un grupo alquilo C₁-C₂₀ lineal o ramificado, opcionalmente sustituido; un grupo arilo C₅-C₂₀, opcionalmente sustituido; un grupo cicloalquilo C₃-C₂₀, opcionalmente sustituido; a condición de que el grupo -C(O)OR₂ puede estar sustituido con un derivado de ácido carbónico, un grupo ceto o un grupo nitrilo;
- R₃, R₄ y R₅, iguales o diferentes, se seleccionan de: (a) R₂; (b) halógenos tales como cloro, bromo, flúor, yodo;
- 25 (c) hidrógeno; (d) grupos alquilo C₁-C₂₀ lineales o ramificados, opcionalmente sustituidos; (e) grupos cicloalquilo C₃-C₂₀, opcionalmente sustituidos; (f) grupos arilo C₅-C₂₀, opcionalmente sustituidos; (g) grupos alquioxilo C₁-C₂₀, opcionalmente sustituidos; (h) grupos ariloxilo C₅-C₂₀, opcionalmente sustituidos; (i) grupos -C(O)OR₆, en donde R₆ es un grupo hidrocarbonado C₁-C₂₀; a condición de que:
 - (ii) al menos uno de R₃, R₄ y R₅ se selecciona de halógenos (b), y
 - 30 (iii) en el activador que tiene la fórmula (II), todas las siguientes condiciones no se satisfacen: R₂ es un grupo alquilo C₁-C₆, R₃ es un grupo alquilo C₁-C₆ o un grupo alcoxilo C₁-C₆, R₄ es cloro, bromo o hidrógeno, R₅ es cloro o bromo.

Para los fines de la presente descripción y las siguientes reivindicaciones, las definiciones de los intervalos numéricos siempre comprenden los extremos, a menos que se especifique lo contrario.

35 Según una realización preferida de la presente invención, dicha α -olefina que tiene de 3 a 12 átomos de carbono puede seleccionarse, por ejemplo, de: propileno, 1-buteno, iso-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, estireno, α -metilestireno; o mezclas de los mismos. Se prefiere el propileno.

Según una realización preferida de la presente invención, dicho dieno no conjugado que tiene de 4 a 20 átomos de carbono puede seleccionarse, por ejemplo, de: dienos no conjugados lineales tales como, por ejemplo, 1,4-hexadieno, 1,6-octadieno, o mezclas de los mismos, dienos no conjugados ramificados tales como, por ejemplo, 5-metilhexa-1,4-dieno, 7-metilocta-1,6-dieno, 7-metilocta-1,7-dieno, o mezclas de los mismos; dienos no conjugados que contienen un anillo alicíclico tales como, por ejemplo, 1,4-ciclohexadieno, 1,5-ciclooctadieno, o mezclas de los mismos; dienos no conjugados que contienen varios anillos alicíclicos, condensados o unidos por puente tales como, por ejemplo, tetrahidroindeno, dicitlopentadieno (DCPD), 5-etiliden-2-norborneno (ENB), 5-viniliden-2-norborneno (VNB), 5-isopropiliden-2-norborneno, o mezclas de los mismos, o mezclas de los mismos. Se prefiere el 5-etiliden-2-norborneno (ENB).

40

45

Según una realización preferida de la presente invención, dicho polímero elastomérico de etileno comprende:

- (a) de 40% en peso a 80% en peso, preferiblemente de 48% en peso a 77% en peso, de etileno;
- (b) de 20% en peso a 60% en peso, preferiblemente de 25% en peso a 52% en peso, de al menos una α -olefina;
- (c) de 0% en peso a 15% en peso, preferiblemente de 0% en peso a 12% en peso, de al menos un dieno no conjugado;

siendo la suma de (a) + (b) + (c) igual a 100.

Según una realización preferida de la presente invención, dicho aceite puede seleccionarse de: aceite parafínico, aceites de nafteno, aceites a base de polibuteno, aceites a base de polipropileno, o mezclas de los mismos. Se prefieren los aceites parafínicos.

- 10 Según una realización preferida de la presente invención, dicho catalizador puede estar presente en dicha suspensión en aceite en una cantidad que varía de 3% en peso a 20% en peso, preferiblemente de 5% en peso a 15% en peso, con respecto al peso total de dicha suspensión en aceite.

15 Según una realización preferida de la presente invención, dicho catalizador puede seleccionarse de compuestos de vanadio en estado de oxidación +3 a +5, tales como, por ejemplo, haluros de vanadio, tales como, por ejemplo, tetracloruro de vanadio (VCl_4), tricloruro de vanadio (VCl_3), o mezclas de los mismos; alcohaluros de vanadilo o alcóxidos de vanadilo que tienen la fórmula $\text{VOCl}_x(\text{OR})_{3-x}$, en donde R representa un grupo alquilo C_1 - C_{20} lineal o ramificado y x es un número entero que varía de 0 a 3, tales como, por ejemplo, tricloruro de vanadilo (VOCl_3), trietoxilvanadilo [$\text{VO}(\text{OEt})_3$], diclorobutoxilvanadilo [$\text{VOCl}_2(\text{OBu})$], o mezclas de los mismos; acetilacetatos de vanadio o de vanadilo, tales como, por ejemplo, triacetilacetato de vanadio [$\text{V}(\text{acac})_3$], acetilacetato de vanadilo [$\text{VO}(\text{acac})_2$], dicloroacetilacetato de vanadilo [$\text{VCl}_2\text{O}(\text{acac})$], o mezclas de los mismos; complejos entre haluros de vanadio y bases de Lewis, tales como, por ejemplo, $\text{VCl}_3 \cdot 2\text{THF}$, en donde THF es tetrahidrofurano; o mezclas de los mismos. Se prefieren el triacetilacetato de vanadio [$\text{V}(\text{acac})_3$], acetilacetato de vanadilo [$\text{VO}(\text{acac})_2$].

Según una realización preferida de la presente invención, dicho co-catalizador puede seleccionarse de compuestos que contienen aluminio que tienen la fórmula general (I):



en donde:

- R_1 representa un grupo alquilo C_1 - C_{20} lineal o ramificado;
- Y representa un átomo de halógeno tales como, por ejemplo, cloro, bromo, flúor, yodo, preferiblemente cloro; o un grupo alcohalquilo C_1 - C_{20} lineal o ramificado;
- 30 - n representa un número entero que varía de 0 a 2.

Los ejemplos específicos de compuestos de aluminio que tienen la fórmula general (I) que pueden utilizarse ventajosamente para los fines de la presente invención son: trimetilaluminio, trietilaluminio (TEA), triisobutilaluminio, tridecilaaluminio, trioctilaluminio, tridodecilaaluminio, metóxido de dietilaluminio, etóxido de dietilaluminio, fenóxido de etilaluminio, cloruro de dietilaluminio (DEAC), dicloruro de etilaluminio, sesquicloruro de etilaluminio (EASC), metildietoxialuminio, o mezclas de los mismos. Se prefiere el cloruro de dietilaluminio (DEAC).

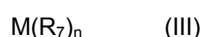
Según una realización preferida de la presente invención, la relación molar entre el aluminio presente en el co-catalizador y el vanadio presente en el catalizador puede variar de 1 a 200, preferiblemente de 2 a 150.

40 Los ejemplos específicos de compuestos que contienen cloro que tienen la fórmula general (II) que pueden utilizarse ventajosamente para los fines de la presente invención son: tricloro-acetato de etilo (ETA), acetato de diclorofeniletilo (DCPAE), acetato de monoclorofeniletilo (MCPAE), dicloromalonato de dietilo, o mezclas de los mismos. Se prefieren el tricloro-acetato de etilo (ETA), acetato de diclorofeniletilo (DCPAE).

Según una realización preferida de la presente invención, la relación molar entre el activador y el vanadio presente en el catalizador puede variar de 0,5 a 10, preferiblemente de 1 a 8.

45 A fin de regular el peso molecular del polímero elastomérico, dicho procedimiento puede llevarse a cabo en presencia de un regulador del peso molecular.

Según una realización preferida de la presente invención, dicho procedimiento puede llevarse a cabo en presencia de al menos un regulador del peso molecular seleccionado, por ejemplo, de hidrógeno, preferiblemente hidrógeno gaseoso; o de compuestos que tienen la fórmula general (III):



en donde:

- M representa un metal seleccionado del grupo 2 o el grupo 12 de la Tabla Periódica de los Elementos, tales como, por ejemplo, berilio, magnesio, calcio, estroncio, bario, cinc, cadmio, mercurio, preferiblemente cinc;
- 5 - R₇ representa un grupo alquilo C₁-C₁₂ lineal o ramificado, tales como, por ejemplo, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, t-butilo, n-hexilo, n-octilo, preferiblemente etilo;
- n representa el número de valencia del metal M.

Los reguladores del peso molecular preferidos son hidrógeno gaseoso, dietilcinc.

Dicho regulador del peso molecular puede utilizarse en una cantidad y en condiciones operativas conocidas en la técnica.

- 10 Debe apuntarse que para los fines de la presente invención y las siguientes reivindicaciones, el término "Tabla Periódica de los Elementos" se refiere a la "IUPAC Periodic Table of the Elements", versión de fecha 21 de enero de 2011, indicada en el siguiente sitio de internet: www.iupac.org/reports/periodic_table.

Según una realización preferida de la presente invención, dicho procedimiento puede llevarse a cabo a una temperatura que varía de 0°C a 100°C, preferiblemente de 10°C a 50°C.

- 15 Según una realización preferida de la presente invención, dicho procedimiento puede llevarse a cabo a una presión que varía de 0 (10⁵ Pa) (bar) a 50 (10⁵ Pa) (bar), preferiblemente que varía de 5 (10⁵ Pa) (bar) a 30 (10⁵ Pa) (bar).

Según una realización preferida de la presente invención, dicho procedimiento puede llevarse a cabo durante un tiempo que varía de 10 minutos a 4 horas, preferiblemente que varía de 20 minutos a 2 horas.

- 20 El procedimiento anterior en suspensión puede llevarse a cabo utilizando un diluyente inerte como medio de reacción, con la función de agente de suspensión, en el que el polímero elastomérico de etileno es sustancialmente insoluble.

- 25 Según una realización preferida de la presente invención, el procedimiento anterior puede llevarse a cabo en un medio de reacción que comprende predominantemente al menos una α -olefina que tiene de 3 a 12 átomos de carbono, seleccionada de las indicadas anteriormente, preferiblemente propileno, y al menos un diluyente inerte tal como, por ejemplo, propano, butano, pentano, o sus isómeros, o mezclas de los mismos, preferiblemente propano.

La cantidad de polímero elastomérico presente en dicho medio de reacción durante la polimerización (es decir, el contenido total de sólidos) varía preferiblemente de 0% en peso a 35% en peso, preferiblemente de 10% en peso a 25% en peso, con respecto al peso total del medio de reacción.

- 30 El polímero elastomérico obtenido puede recuperarse operando según las técnicas conocidas en la técnica. Dicho polímero elastomérico, por ejemplo, puede recuperarse por medio de la "Tecnología Tradicional" que proporciona una primera sección de depuración con vapor (purificación por vapor) y una segunda sección de retirada de agua y secado, con el uso de uno o más extrusores como se describe, por ejemplo, en las patentes de EE.UU. 3.337.422, 3.462.487 o 4.278.506.

- 35 Se proporcionan algunos ejemplos ilustrativos y no limitantes para un mejor entendimiento de la presente invención y para su realización.

Ejemplos

Se usaron la caracterización y las técnicas de análisis enumeradas a continuación:

Composición del polímero elastomérico

- 40 La composición del polímero elastomérico se determinó por medio de espectroscopía infrarroja FTIR ("Infrarrojo por Transformada de Fourier"), usando un método basado en el estándar ASTM D3900. Para este fin, se preparó una película del polímero elastomérico por prensado a 150°C y se registraron los espectros relativos.

El contenido de propileno (% en peso) se determinó por integración de los picos de absorción a 720 cm⁻¹ y a 1.155 cm⁻¹, y efectuando el cálculo utilizando relaciones obtenidas empíricamente.

- 45 El contenido de 5-etiliden-2-norborneno (ENB) (% en peso) se determinó por medio de espectroscopía infrarroja FTIR ("Infrarrojo por Transformada de Fourier"), utilizando un método basado en el estándar ASTM D6047.

Viscosidad del polímero

La viscosidad Mooney (ML 1 + 4 a 125°C) se determinó según el estándar ASTM D1646.

Ejemplos 1-4

Se prepararon dos polímeros de etileno-propileno y dos polímeros de propileno-5-etiliden-2-norborneno (ENB), operando como se describe a continuación.

5 La reacción de polimerización en suspensión se llevó a cabo, en continuo, en un reactor de 40 l, equipado con cuchillas rotatorias, un raspador de tipo ancla, y descarga desde el fondo.

Dicho reactor se alimentó con:

- propano líquido (diluyente inerte) (Lyondelbasell);
- propileno líquido (monómero) (Polimeri Europa); etileno gaseoso (monómero) (Polimeri Europa); 5-etiliden-2-norborneno líquido (ENB) (monómero) (Ineos); hidrógeno gaseoso (regulador del peso molecular) (Sapio);
- 10 - una suspensión de acetilacetato de vanadio $V(acac)_3$ (Reactana) en aceite parafínico (8% en peso de acetilacetato de vanadio con respecto al peso total de la suspensión) (catalizador);
- cloruro de dietilaluminio (DEAC) (como tal; grado de pureza 98,5%; relación molar Al/Cl: 1; Albemarle) (co-catalizador);
- acetato de diclorofeniletilo (DCPAE) (como tal; grado de pureza 97%; Chem Solutions) (activador).

15 La Tabla 1 indica las condiciones operativas utilizadas: alimentación de los compuestos al reactor, temperatura y presión.

El tiempo de residencia medio de los compuestos en el reactor fue 1,5 horas. La suspensión de polímero elastomérico obtenido se descargó desde el fondo del reactor y se envió, en continuo, a los purificadores llenos de agua a 120°C, a los que se envió también vapor, obteniendo así la evaporación del hidrógeno, propano y monómeros no reaccionados (propileno y etileno).

20 El cloruro de dietilaluminio (DEAC) y acetato de diclorofeniletilo (DCPAE) no reaccionados también fueron neutralizados y descompuestos en los purificadores anteriores, con una disolución de hidróxido de sodio (NaOH) y con la formación consiguiente de hidróxido de aluminio/óxido de aluminio $[Al(OH)_3/(Al_2O_3)]$, ácido acético/anhidrido acético $[CH_3COOH/(CH_3CO)_2O]$ y cloruro de sodio (NaCl).

25 El agua que sale de los purificadores, que también contiene trazas de vanadio no reaccionado, se recogió y se envió para tratamiento de agua.

El polímero elastomérico obtenido se sometió a las caracterizaciones descritas anteriormente, y los resultados obtenidos se indican en la Tabla 1.

Tabla 1

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4
Temperatura (°C)	20,0	22,5	18,0	24,0
Presión (10^5 Pa) (bar)	10,0	10,0	9,5	10,5
Propileno ⁽¹⁾ (kg/h)	6,4	11,2	5,6	10,8
Propano ⁽²⁾ (kg/h)	12,5	6,3	11,0	9,0
Etileno ⁽³⁾ (kg/h)	0,80	0,35	0,60	0,50
ENB ⁽⁴⁾ (ml/h)	-	-	250,0	180,0
Hidrógeno ⁽⁵⁾ (g/h)	2,80	0,20	2,34	0,02
Purga ⁽⁶⁾ (kg/h)	1,60	1,60	1,60	1,60
$V(acac)_3$ ⁽⁷⁾ (mmol/h)	0,083	0,181	0,107	0,259
DEAC ⁽⁸⁾ (mmol/h)	7,45	10,85	9,65	7,75
Relación molar Al/V ⁽⁹⁾	90	60	90	30

ES 2 671 251 T3

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4
DCPAE ⁽¹⁰⁾ (mmol/h)	0,50	1,0	0,53	1,53
Relación molar DCPAE/V ⁽¹²⁾	6	6	5	5
Contenido de propileno (% en peso)	29,5	49,0	35,0	40,0
Contenido de ENB (% en peso)	-	-	2,1	4,1
Viscosidad Mooney	60,0	77,0	58,0	75,0

⁽¹⁾: propileno líquido (monómero);

⁽²⁾: propano líquido (diluyente inerte);

⁽³⁾: etileno gaseoso (monómero);

5 ⁽⁴⁾: 5-etiliden-2-norborneno líquido (monómero);

⁽⁵⁾: hidrógeno gaseoso (regulador del peso molecular);

⁽⁶⁾: purga de la fase gaseosa;

⁽⁷⁾: suspensión de acetilacetato de vanadio V(acac)₃ en aceite parafínico (8% en peso de acetilacetato de vanadio con respecto al peso total de la suspensión) (catalizador);

10 ⁽⁸⁾: cloruro de dietilaluminio (como tal; grado de pureza 98,5%) (co-catalizador);

⁽⁹⁾: relación molar entre el aluminio presente en el co-catalizador y el vanadio presente en el catalizador;

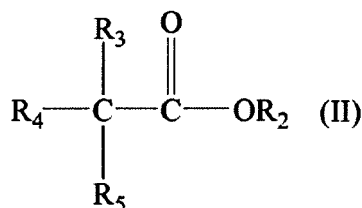
⁽¹⁰⁾: acetato de diclorofeniletilo (como tal; grado de pureza 97%) (activador);

⁽¹¹⁾: relación molar entre el activador y el vanadio presente en el catalizador.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la preparación de un polímero elastomérico de etileno, que comprende polimerizar, en suspensión, una mezcla de monómeros que comprende etileno, al menos una α -olefina que tiene de 3 a 12 átomos de carbono, posiblemente al menos un dieno no conjugado que tiene de 4 a 20 átomos de carbono, en presencia de un sistema catalítico en el que no hay disolventes orgánicos presentes, que comprende:

- 5 - una suspensión en aceite de al menos un catalizador seleccionado de compuestos que contienen vanadio;
- al menos un co-catalizador, utilizado en ausencia de disolvente orgánico, seleccionado de compuestos que contienen aluminio;
- 10 - al menos un activador, utilizado en ausencia de disolvente orgánico, seleccionado de compuestos que contienen cloro que tienen la fórmula general (II):



en donde:

- 15 - R_2 representa un grupo alquilo C_1 - C_{20} lineal o ramificado, opcionalmente sustituido; un grupo arilo C_5 - C_{20} , opcionalmente sustituido; un grupo cicloalquilo C_3 - C_{20} , opcionalmente sustituido; a condición de que el grupo $-\text{C}(\text{O})\text{OR}_2$ puede estar sustituido con un derivado de ácido carbónico, un grupo ceto o un grupo nitrilo;
- R_3 , R_4 y R_5 , iguales o diferentes, se seleccionan de: (a) R_2 ; (b) halógenos tales como cloro, bromo, flúor, yodo; (c) hidrógeno; (d) grupos alquilo C_1 - C_{20} lineales o ramificados, opcionalmente sustituidos; (e) grupos cicloalquilo C_3 - C_{20} , opcionalmente sustituidos; (f) grupos arilo C_5 - C_{20} , opcionalmente sustituidos; (g) grupos alquilo C_1 - C_{20} , opcionalmente sustituidos; (h) grupos arilo C_5 - C_{20} , opcionalmente sustituidos; (i) grupos $-\text{C}(\text{O})\text{OR}_6$, en donde R_6 es un grupo hidrocarbonado C_1 - C_{20} ; a condición de que:
- 20 (ii) al menos uno de R_3 , R_4 y R_5 se selecciona de halógenos (b), y
- (iii) en el activador que tiene la fórmula (II), todas las siguientes condiciones no se satisfacen: R_2 es un grupo alquilo C_1 - C_6 , R_3 es un grupo alquilo C_1 - C_6 o un grupo alcoxilo C_1 - C_6 , R_4 es cloro, bromo o hidrógeno, R_5 es cloro o bromo.

25 2. El procedimiento para la preparación de un polímero elastomérico de etileno según la reivindicación 1, en donde dicha α -olefina que tiene de 3 a 12 átomos de carbono se selecciona de: propileno, 1-buteno, iso-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, estireno, α -metilestireno; o mezclas de los mismos.

30 3. El procedimiento para la preparación de un polímero elastomérico de etileno según la reivindicación 1 o 2, en donde dicho dieno no conjugado que tiene de 4 a 20 átomos de carbono se selecciona de: dienos no conjugados lineales tales como 1,4-hexadieno, 1,6-octadieno, o mezclas de los mismos; dienos no conjugados ramificados tales como 5-metilhexa-1,4-dieno, 7-metilocta-1,6-dieno, 7-metilocta-1,7-dieno, o mezclas de los mismos; dienos no conjugados que contienen un anillo alicíclico tales como 1,4-ciclohexadieno, 1,5-ciclooctadieno, o mezclas de los mismos; dienos no conjugados que contienen varios anillos alicíclicos, condensados o unidos por puente tales como tetrahidroindeno, dicitopentadieno (DCPD), 5-etiliden-2-norborneno (ENB), 5-viniliden-2-norborneno (VNB), 5-isopropiliden-2-norborneno, o mezclas de los mismos, o mezclas de los mismos.

4. El procedimiento para la preparación de un polímero elastomérico de etileno según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde dicho polímero elastomérico comprende:

- (a) de 40% en peso a 80% en peso de etileno;
- (b) de 20% en peso a 60% en peso de al menos una α -olefina;
- 40 (c) de 0% en peso a 15% en peso de al menos un dieno no conjugado;

siendo la suma de (a) + (b) + (c) igual a 100.

5. El procedimiento para la preparación de un polímero elastomérico de etileno según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde dicho aceite se selecciona de: aceite parafínico, aceites de nafteno, aceites a base de polibuteno, aceites a base de polipileno, o mezclas de los mismos.

6. El procedimiento para la preparación de un polímero elastomérico de etileno según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde dicho catalizador está presente en dicha suspensión en aceite en una cantidad que varía de 3% en peso a 20% en peso con respecto al peso total de dicha suspensión en aceite.

5 7. El procedimiento para la preparación de un polímero elastomérico de etileno según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde dicho catalizador se selecciona de compuestos de vanadio en estado de oxidación +3 a +5, tales como haluros de vanadio, tales como tetracloruro de vanadio (VCl_4), tricloruro de vanadio (VCl_3), o mezclas de los mismos; alcohaluros de vanadilo o alcóxidos de vanadilo que tienen la fórmula $VOCl_x(OR)_{3-x}$, en donde R representa un grupo alquilo C_1 - C_{20} lineal o ramificado y x es un número entero que varía de 0 a 3, tales como tricloruro de vanadilo ($VOCl_3$), trietoxilvanadilo [$VO(OEt)_3$], diclorobutoxilvanadilo [$VOCl_2(OBu)$],
10 o mezclas de los mismos; acetilacetatos de vanadio o de vanadilo, tales como triacetilacetato de vanadio [$V(acac)_3$], acetilacetato de vanadilo [$VO(acac)_2$], dicloroacetilacetato de vanadilo [$VCl_2O(acac)$], o mezclas de los mismos; complejos entre haluros de vanadio y bases de Lewis, tales como, por ejemplo, $VCl_3 \cdot 2THF$, en donde THF es tetrahidrofurano; o mezclas de los mismos.

15 8. El procedimiento para la preparación de un polímero elastomérico de etileno según la reivindicación 7, en donde dicho catalizador se selecciona de triacetilacetato de vanadio [$V(acac)_3$], acetilacetato de vanadilo [$VO(acac)_2$].

9. El procedimiento para la preparación de un polímero elastomérico de etileno según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde dicho co-catalizador se selecciona de compuestos que contienen aluminio que tienen la fórmula general (I):



20 en donde:

- R_1 representa un grupo alquilo C_1 - C_{20} lineal o ramificado;
- Y representa un átomo de halógeno tales como cloro, bromo, flúor, yodo; o un grupo alcohalquilo C_1 - C_{20} lineal o ramificado;
- n representa un número entero que varía de 0 a 2.

25 10. El procedimiento para la preparación de un polímero elastomérico de etileno según la reivindicación 9, en donde dicho co-catalizador es cloruro de dietilaluminio (DEAC).

11. El procedimiento para la preparación de un polímero elastomérico de etileno según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la relación molar entre el aluminio presente en el co-catalizador y el vanadio presente en el catalizador varía de 1 a 200.

30 12. El procedimiento para la preparación de un polímero elastomérico de etileno según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde dicho activador es acetato de tricloroetileno (ETA), acetato de diclorofeniletano (DCPAE).

35 13. El procedimiento para la preparación de un polímero elastomérico de etileno según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la relación molar entre el activador y el vanadio presente en el catalizador varía de 0,5 a 10.

14. El procedimiento para la preparación de un polímero elastomérico de etileno según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde dicho procedimiento se lleva a cabo en presencia de al menos un regulador del peso molecular seleccionado de hidrógeno, o de compuestos que tienen la fórmula general (III):



40 en donde:

- M representa un metal seleccionado del grupo 2 o el grupo 12 de la Tabla Periódica de los Elementos, tales como berilio, magnesio, calcio, estroncio, bario, cinc, cadmio, mercurio;
- R_7 representa un grupo alquilo C_1 - C_{12} lineal o ramificado, tales como metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, t-butilo, n-hexilo, n-octilo;
- n representa el número de valencia del metal M.

45 15. El procedimiento para la preparación de un polímero elastomérico de etileno según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde dicho procedimiento se lleva a cabo a una temperatura que varía de $0^\circ C$ a $100^\circ C$.

50 16. El procedimiento para la preparación de un polímero elastomérico de etileno según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde dicho procedimiento se lleva a cabo a una presión que varía de 0 (10^5 Pa)

(bar) a 50 (10^5 Pa) (bar).

17. El procedimiento para la preparación de un polímero elastomérico de etileno según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde dicho procedimiento se lleva a cabo durante un tiempo que varía de 10 minutos a 4 horas.
- 5 18. El procedimiento para la preparación de un polímero elastomérico de etileno según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde dicho procedimiento se lleva a cabo en un medio de reacción que comprende predominantemente al menos una α -olefina que tiene de 3 a 12 átomos de carbono, seleccionada de las acordes con la reivindicación 2, y al menos un diluyente inerte tal como propano, butano, pentano, o sus isómeros, o mezclas de los mismos.