

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 684 566**

51 Int. Cl.:

C08F 210/16 (2006.01)

C08F 4/6592 (2006.01)

C08F 4/65 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.10.2009 PCT/KR2009/006024**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **14.05.2010 WO10053264**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.10.2009 E 09824947 (7)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.08.2018 EP 2344552**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de copolímeros elastómeros de etileno y alfa-olefinas**

30 Prioridad:

05.11.2008 KR 20080109174
02.09.2009 KR 20090082288

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
03.10.2018

73 Titular/es:

SABIC SK NEXLENE COMPANY PTE. LTD.
(100.0%)
1 Marina Boulevard, 28-00
Singapore 018989, SG

72 Inventor/es:

OK, MYUNGahn;
SHIN, DAEHO;
KWON, SEUNGBUM;
HAHN, JONGSOK;
LEE, HOSEONG;
SHIM, CHOONSIK;
HAM, HYEONGTAEK;
JEONG, JISU y
CHAE, SUNGSEOK

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

Observaciones:

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

ES 2 684 566 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 copolímeros elastómeros de etileno y α -olefinas.

Campo de la técnica

- 5 La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar copolímeros elastómeros del etileno con α -olefina. Más específicamente, se refiere a un sistema catalítico que comprende un catalizador de un metal de transición del Grupo 4 y cocatalizador de aluminóxano o cocatalizador de compuesto de boro, o un procedimiento para la preparación de copolímeros elastómeros de etileno con α -olefina utilizando el sistema.

Antecedentes de la técnica

- 10 Convencionalmente, los denominados catalizadores Ziegler-Natta, que generalmente consisten en un compuesto de titanio o vanadio como un componente principal del catalizador y un compuesto alquilaluminio como un componente cocatalizador se han empleado habitualmente para preparar copolímeros de etileno con α -olefinas. Aunque un sistema catalítico de Ziegler-Natta exhibe alta actividad en la homo-polimerización del etileno, el sistema catalítico es desventajoso (debido a su irregular punto de activación del catalizador) en que una gran cantidad de comonómero de α -olefina se debe utilizar para preparar copolímero elastómero de etileno con α -olefina, que tiene la densidad de
15 0,910 g/cm³ o menos, debido a su escasa reactividad de copolimerización con α -olefina superior. En esta situación, la actividad del catalizador se hace más baja. Además, los copolímeros preparados mediante el uso de dicho catalizador muestran una distribución muy irregular de la composición y una amplia distribución del peso molecular, por lo que no son aptos como elastómeros.

- 20 Recientemente, se han desarrollado sistemas catalíticos de metalloceno que consisten en un compuesto metalloceno de metal de transición del Grupo 4 de la Tabla Periódica de los Elementos, tal como titanio, circonio y hafnio, y metil-aluminóxano como cocatalizador. Puesto que el sistema catalítico de metalloceno es un catalizador homogéneo que tiene un punto de activación mono-modal del catalizador, puede proporcionar copolímeros de etileno y α -olefina, con una estrecha distribución del peso molecular y la distribución homogénea de la composición en comparación con el catalizador convencional Ziegler-Natta.

- 25 Por ejemplo, las publicaciones de patentes europeas N.º 320.762 y 3.726.325; las patentes japonesas, abiertas a consulta por el público, N.º Sho 63-092621, Hei 02-84405 y Hei 03-2347 informaron que etileno y α -olefina pueden ser copolimerizados con alta actividad activando los compuestos metalloceno tales como Cp₂TiCl₂, Cp₂ZrCl₂, Cp₂ZrMeCl, Cp₂ZrMe₂, etileno(IndH₄)₂ZrCl₂ mediante el uso de metil-aluminóxano como cocatalizador, para proporcionar copolímero de etileno con α -olefina que tiene la distribución del peso molecular (Mw/Mn) en el intervalo
30 de 1,5 a 2,0. Sin embargo, el sistema catalítico es desventajoso, cuando se aplica a la polimerización en solución llevada a cabo a una alta temperatura de 80 °C o superior, en que se debe emplear una gran cantidad de α -olefina superior (como en el caso de usar catalizador de Ziegler-Natta) para preparar elastómeros que tienen la densidad de 0,910 g/cm³ o menos, debido al impedimento estérico del propio catalizador. El procedimiento no es conveniente para preparar el polímero de alto peso molecular con el peso molecular medio ponderado (Mw) de no menos que
35 30.000 porque la β -deshidrogenación aparece, preferentemente, en esta situación.

- Paralelamente, se describieron los catalizadores de tipo no metalloceno denominados geo-restrictivos, en donde los metales de la transición se enlazan en la forma de un anillo, como catalizadores para preparar polímeros de alto peso molecular con alta actividad catalítica en copolimerización de etileno con α -olefina en condiciones de polimerización en solución. Las patentes europeas N.º 0416815 y 0420436 sugerían los ejemplos en donde los grupos amida están enlazados en la forma de un anillo con un ligando ciclopentadieno, mientras que la patente europea N.º 0842939 mostró catalizadores ejemplares en donde ligandos fenólicos (como donantes de electrones) se enlazan con ligando ciclopentadieno en la forma de un anillo. El catalizador geo-restrictivo podía proporcionar una mejora manifiesta en reactividad con α -olefinas superiores, debido a un impedimento estérico reducido del propio catalizador. Sin embargo, hay muchas dificultades para realizar un procedimiento económico y eficaz para la
40 preparación de copolímeros de etileno con α -olefina, que tiene la densidad no mayor de 0,910 g/cm³, ya que el procedimiento de síntesis del catalizador es complicado, y el rendimiento del procedimiento de formación del anillo entre los ligandos y los compuestos de metal de la transición es muy bajo.

- Por otra parte, ejemplos de catalizadores no metalloceno que no son geo-restrictivos pueden encontrarse en la patente de EE.UU. N.º 6.329.478 y en la patente coreana, abierta a consulta por el público, N.º 2001-0074722. Se encuentra que el catalizador de un solo punto de activación, que emplea al menos el compuesto o compuestos fosfin-imina como un ligando o ligandos, mostró alta transformación de etileno en la copolimerización de etileno con α -olefina en condiciones de polimerización en solución a una alta temperatura de 140 °C o más. Sin embargo, esos catalizadores mostraron baja reactividad con α -olefina superior, siendo similar al catalizador de metalloceno, de modo que no es adecuado para la preparación de elastómeros de etileno con α -olefina superior.

- 55 El documento WO 2008/047957 A1 describe un sistema de catalizador arilfenoxi para producir un homopolímero de etileno o copolímeros de etileno y α -olefinas, y un procedimiento para producir un homopolímero de etileno o copolímeros de etileno y α -olefinas con un alto peso molecular en condiciones de polimerización en solución a alta temperatura usando el mismo. El sistema de catalizador incluye un catalizador de metal de transición del grupo 4

basado en arilfenoxi y un cocatalizador aluminoxano o un cocatalizador compuesto de boro. En el catalizador de metal de transición, un derivado ciclopentadieno y arilfenóxido como ligandos fijos están situados alrededor del metal de transición del grupo 4, el arilfenóxido es sustituido con al menos un derivado arilo y al menos un compuesto halogenado, y está situado en la posición orto del mismo, y los ligandos no se entrecruzan entre sí. El catalizador incluye las materias primas respetuosas con el medio ambiente, la síntesis del catalizador es rentable, y la estabilidad térmica del catalizador es excelente. Es útil para producir un homopolímero de etileno o copolímeros de etileno y α -olefinas con diversas propiedades físicas en procedimientos de polimerización comerciales.

El documento KR 2009 0095403 A describe un procedimiento para la fabricación de una película de copolímero de etileno, y una película de copolímero de etileno preparada por el procedimiento, que se proporcionan para mejorar las propiedades físicas y la procesabilidad mediante la extrusión de un copolímero de etileno que tiene una distribución multimodal del peso molecular. Un procedimiento para fabricar una película de copolímero de etileno comprende las etapas de copolimerizar etileno y al menos un comonómero de alfa-olefina C_3-C_{18} en presencia de una composición de catalizador que contiene un compuesto de metal de transición; polimerizar etileno y al menos un comonómero de alfa-olefinas C_3-C_{18} junto con el polímero preparado a temperatura superior a la temperatura de reacción de la primera etapa en presencia de la misma composición de catalizador de la primera etapa; polimerizar etileno y al menos un comonómero alfa-olefina C_3-C_{18} junto con el polímero preparado a temperatura superior a la temperatura de reacción de la etapa previa en presencia de un catalizador de Ziegler-Natta, para preparar un copolímero de etileno; y extruir el copolímero de etileno a 150-300 °C para preparar una película.

El documento KR 2008 0070989 A describe un procedimiento para preparar un copolímero de poliolefina de ultra baja densidad, y un copolímero de poliolefina de ultra baja densidad preparado por el procedimiento, que se proporciona para obtener un copolímero de poliolefina con una baja densidad a una alta temperatura de polimerización. Un procedimiento para la preparación de un copolímero de poliolefina de ultra baja densidad comprende la etapa de polimerizar una olefina utilizando una composición de catalizador que contiene un compuesto de metal de transición a una temperatura de polimerización de 160-210 °C.

El KR 2007 0104845 A describe un sistema catalizador de metal de transición que contiene bis-ariloxi para producir un homopolímero o copolímero de etileno, que se proporciona para obtener un sistema catalizador deseado que tiene alta actividad catalítica y excelente estabilidad térmica a partir de materiales de partida fácilmente manejables y respetuosos con el medio ambiente. Un sistema catalizador de metal de transición que contiene bis-ariloxi para producir un homopolímero o copolímero de etileno comprende un derivado ciclopentadieno y dos ligandos de arilóxido sustituidos por un derivado arilo en la posición orto, y no tiene ningún entrecruzamiento de los ligandos.

El documento KR 100 639696 B1 describe un catalizador de metal de transición basado en arilfenoxi que se puede tratar fácilmente, tiene un alto rendimiento y excelente estabilidad térmica, el sistema catalizador de arilfenoxi para preparar un homopolímero de etileno o un copolímero de etileno y alfa-olefina, y un procedimiento para preparar un homopolímero de etileno o un copolímero de etileno y alfa-olefina mediante el uso del catalizador.

Kotohiro Nomura y col. (MACROMOLECULES (2002), vol. 35, páginas 5388-5395) describen la copolimerización del etileno/estireno por varios sistemas catalizadores de complejos (ciclopentadienil)(ariloxi)titanio(IV)-MAO.

Divulgación

Problema técnico

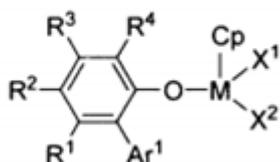
Con el fin de superar los problemas de las técnicas convencionales, los autores de la presente invención realizaron amplios estudios, y encontraron que el catalizador, que comprende un derivado ciclopentadieno, y al menos un ligando o ligandos aniónicos que contienen grupo ariloxi con el sustituyente arilo en posición orto, o el sistema catalítico del catalizador con compuesto aluminoxano o boro o aluminio como activador es conveniente para preparar el copolímero elástico de etileno con α -olefina, que tiene una estrecha distribución del peso molecular y la densidad no mayor de 0,910 g/cm³ junto con distribución uniforme de la densidad. Basándose en el descubrimiento, los autores de la invención completaron la presente invención.

Así, un objeto de la invención es proporcionar compuestos de metal de transición que sean útiles como catalizadores para la preparación de copolímeros de etileno con α -olefina, que tienen la densidad no mayor de 0,910 g/cm³ y puedan utilizarse para varias aplicaciones tales como película, materiales blandos para envases, productos de moldeo, cables eléctricos, agentes reforzantes resistentes a impacto y adhesivos de fusión en caliente; la composición de catalizador que comprende el catalizador; y un procedimiento para la preparación de copolímeros de etileno con α -olefina, con densidad no mayor de 0,910 g/cm³, utilizando el mismo. Además, la invención es proporcionar un catalizador de un solo punto de activación que muestra una excelente reactividad con α -olefina superior con alta actividad en la copolimerización de etileno y α -olefina (teniendo el copolímero densidad no mayor de 0,910 g/cm³), y un procedimiento industrial rentable para la preparación de copolímeros de etileno con α -olefina, con una estrecha distribución del peso molecular y distribución de la composición con peso molecular medio ponderado no menor que 30.000, mediante el uso del componente catalizador.

Solución técnica

La invención proporciona el procedimiento de la reivindicación 1 y el copolímero de etileno con α -olefina preparado según ese procedimiento. La presente invención también proporciona un procedimiento para preparar copolímeros de etileno con α -olefina, teniendo la densidad de 0,850-0,910 g/cm³, al copolimerizar, en un solo reactor o reactores continuos duales conectados en serie o en paralelo, etileno y uno o más comonómeros de α -olefina (C3-C18) en presencia de la composición de catalizador definida en la reivindicación 1, que comprende alrededor del metal de transición del grupo 4 un derivado ciclopentadieno y al menos un ligando o ligandos aniónicos que contienen grupo ariloxi con sustituyente arilo en posición orto, y compuesto de aluminoxano o de boro o de aluminio como un activador. Los catalizadores utilizados según la invención son realizaciones específicas de los compuestos de la Fórmula Química (1) siguiente, que se describe en el presente documento; sin embargo, solo el uso de la composición de catalizador definida en la reivindicación 1 es según la invención.

Fórmula Química 1



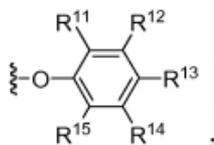
En la fórmula, M representa metal de transición del Grupo 4 en la Tabla Periódica de los Elementos;

Cp representa anillo de ciclopentadienilo que es η^5 -enlazable al núcleo metálico M, o un anillo condensado que contiene un anillo ciclopentadienilo, y el anillo de ciclopentadienilo o el anillo condensado que contienen un anillo de ciclopentadienilo puede ser además sustituido por uno o más sustituyentes seleccionados de alquilo(C1-C20), arilo(C6-C30), alqueno(C2-C20) y ar(C6-C30)alquilo(C1-C20);

R¹ a R⁴ representan, de forma independiente, átomo de hidrógeno, átomo de halógeno, alquilo(C1-C20), cicloalquilo(C3-C20), arilo(C6-C30), ar(C6-C30)alquilo(C1-C10), alcoxi(C1-C20), alquil(C3-C20)siloxi, aril(C3-C20)siloxi, alquil(C1-C20)amino, aril(C6-C30)amino, alquil(C1-C20)tio, aril(C6-C30)tio o nitro, o cada uno de R¹ a R⁴ puede estar enlazado a un sustituyente adyacente mediante alquileno(C3-C12) o alquenileno(C3-C12) con o sin que contenga un anillo condensado para formar un anillo alicíclico, o un anillo aromático monocíclico o policíclico;

Ar¹ representa arilo(C6-C30) o heteroarilo(C3-C30) que contiene uno o más heteroátomos seleccionados de N, O y S;

X¹ y X² representan, de forma independiente, átomo del halógeno, alquilo(C1-C20), cicloalquilo(C3-C20), ar(C6-C30)alquilo(C1-C20), alcoxi(C1-C20), alquil(C3-C20)siloxi, aril(C3-C20)siloxi, alquil(C1-C20)amino, aril(C6-C30)amino,



alquil(C1-C20)tio, aril(C6-C30)tio, o

R¹¹ a R¹⁵ representan, de forma independiente, átomo de hidrógeno, átomo de halógeno, alquilo(C1-C20), cicloalquilo(C3-C20), arilo(C6-C30), ar(C6-C30)alquilo(C1-C10), alcoxi(C1-C20), alquil(C3-C20)siloxi, aril(C3-C20)siloxi, alquil(C1-C20)amino, aril(C6-C30)amino, alquil(C1-C20)tio, aril(C6-C30)tio o nitro, o cada uno de R¹¹ a R¹⁵ se puede enlazar con un sustituyente adyacente a través de alquileno(C3-C12) o alquenileno(C3-C12) con o sin que contenga un anillo condensado para formar un anillo alicíclico, o un anillo aromático monocíclico o policíclico; y

el alquilo, arilo, cicloalquilo, aralquilo, alcoxi, alquilsiloxi, arilsiloxi, alquilamino, arilamino, alquiltio o ariltio de R¹ a R⁴, R¹¹ a R¹⁵, X¹ y X²; el anillo formado por el acoplamiento de cada uno de R¹ a R⁴ o de R¹¹ a R¹⁵ a un sustituyente adyacente a través de alquileno o alquenileno; o el arilo o heteroarilo de Ar¹ y Ar¹¹ puede ser sustituido por uno o más sustituyentes seleccionados de átomo del halógeno, alquilo(C1-C20), cicloalquilo(C3-C20), arilo(C6-C30), ar(C6-C30)alquilo(C1-C10), alcoxi(C1-C20), alquil(C3-C20)siloxi, aril(C3-C20)siloxi, alquil(C1-C20)amino, aril(C6-C30)amino, alquil(C1-C20)tio, aril(C6-C30)tio, nitro e hidroxilo.

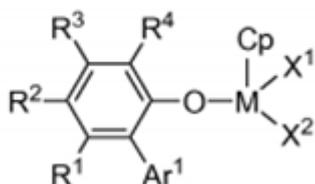
A continuación, la presente invención se describe con mayor detalle.

Según la presente invención, se utiliza una composición de catalizador que comprende el catalizador de metal de transición definido en la reivindicación 1 y opcionalmente un cocatalizador. El cocatalizador puede ser seleccionado

a partir de compuestos de boro y compuestos de aluminio, y mezclas de los mismos.

En primer lugar, el compuesto de Fórmula Química (1) es catalizador de metal de transición del Grupo 4 que comprende alrededor del metal de transición un derivado ciclopentadieno y al menos un ligando o ligandos de óxido de arilo que contiene un derivado de arilo en la posición orto, y ningún entrecruzamiento entre los ligandos (como se indicó anteriormente, sólo el uso de la composición del catalizador definido en la reivindicación 1 es según la invención.)

Fórmula Química 1



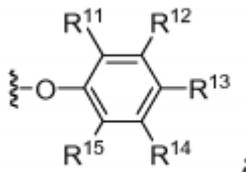
En la Fórmula Química (1), el núcleo metálico M representa un metal de transición del Grupo 4 de la Tabla Periódica de los Elementos, preferiblemente titanio, circonio o hafnio.

- 10 El grupo Cp representa el anillo ciclopentadienilo que es η^5 -enlazable al núcleo metálico M, o un anillo condensado que contiene un anillo ciclopentadienilo, y el anillo ciclopentadienilo o el anillo condensado que contiene un anillo de ciclopentadienilo pueden estar además sustituidos por uno o más sustituyentes seleccionados de alquilo(C1-C20), arilo(C6-C30), alqueno(C2-C20) y ar(C6-C30)alquilo(C1-C20). Ejemplos específicos de Cp incluyen
- 15 ciclopentadienilo, metilciclopentadienilo, dimetilciclopentadienilo, tetrametilciclopentadienilo, pentametilciclopentadienilo, butilciclopentadienilo, sec-butilciclopentadienilo, ter-butilmetilciclopentadienilo, trimetilsililciclopentadienilo, indenilo, metilindenilo, dimetilindenilo, etilindenilo, isopropilindenilo, fluorenilo, metilfluorenilo, dimetilfluorenilo, etilfluorenilo, isopropilfluorenilo, y así sucesivamente.

- El grupo R¹ a R⁴ en el ligando arilfenóxido de Fórmula Química (1) representan, de forma independiente, átomo de hidrógeno, átomo de halógeno, alquilo(C1-C20), cicloalquilo(C3-C20), arilo(C6-C30), ar(C6-C30)alquilo(C1-C10),
- 20 alcóxi(C1-C20), alquil(C3-C20)siloxi, aril(C3-C20)siloxi, alquil(C1-C20)amino, aril(C6-C30)amino, alquil(C1-C20)tio o nitro, o cada uno de R¹ a R⁴ pueden estar enlazados a un sustituyente adyacente mediante alqueno(C3-C12) o alquenileno(C3-C12) con o sin que contenga un anillo condensado para formar un anillo alicíclico, o un anillo aromático monocíclico o policíclico;

- Ar¹ representa arilo(C6-C30) o heteroarilo(C3-C30) que contienen uno o más heteroátomos seleccionados de N, O y
- 25 S;

X¹ y X² representan, de forma independiente, átomo de halógeno, alquilo(C1-C20), cicloalquilo(C3-C20), ar(C6-C30)alquilo(C1-C20), alcóxi(C1-C20), alquil(C3-C20)siloxi, aril(C3-C20)siloxi, alquil(C1-C20)amino,



aril(C6-C30)amino, alquil(C1-C20)tio, aril(C6-C30)tio, o

- R¹¹ a R¹⁵ representan, de forma independiente, átomo de hidrógeno, átomo de halógeno, alquilo(C1-C20),
- 30 cicloalquilo(C3-C20), arilo(C6-C30), ar(C6-C30)alquilo(C1-C10), alcóxi(C1-C20), alquil(C3-C20)siloxi, aril(C3-C20)siloxi, alquil(C1-C20)amino, aril(C6-C30)amino, alquil(C1-C20)tio, aril(C6-C30)tio o nitro, o cada uno de R¹¹ a R¹⁵ pueden estar enlazados a un sustituyente adyacente a través de alqueno(C3-C12) o alquenileno(C3-C12) con o sin que contenga un anillo condensado para formar un anillo alicíclico, o un anillo aromático monocíclico o policíclico;
- y

- 35 el alquilo, arilo, cicloalquilo, aralquilo, alcóxi, alquilsiloxi, arilsiloxi, alquilamino, arilamino, alquiltio o ariltio de R¹ a R⁴, R¹¹ a R¹⁵, X¹ y X²; el anillo formado por el acoplamiento de cada uno de R¹ a R⁴ o de R¹¹ a R¹⁵ a un sustituyente adyacente a través de alqueno o alquenileno; o el arilo o heteroarilo de Ar¹ y de Ar¹¹ pueden estar sustituidos además por uno o más sustituyentes seleccionados de átomo del halógeno, alquilo(C1-C20), cicloalquilo(C3-C20), arilo(C6-C30), ar(C6-C30)alquilo(C1-C10), alcóxi(C1-C20), alquil(C3-C20)siloxi, aril(C3-C20)siloxi, alquil(C1-C20)amino, aril(C6-C30)amino, alquil(C1-C20)tio, aril(C6-C30)tio, nitro e hidroxilo.
- 40

Ejemplos de átomos de halógeno incluyen los átomos de flúor, cloro, bromo y yodo.

Ejemplos de alquilo(C1-C20) o cicloalquilo(C3-C20) incluyen metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, ter-butilo, n-pentilo, neopentilo, n-hexilo, n-octilo, n-decilo, n-dodecilo, n-pentadecilo y n-eicosilo; entre ellos, se prefieren metilo, etilo, isopropilo y el ter-butilo.

Ejemplos de arilo(C6-C30) incluyen fenilo, naftilo, antraceno y fluorenilo.

- 5 Ejemplos de grupo ar(C6-C30)alquilo(C1-C20) incluyen bencilo, (2-metilfenil)metilo, (3-metilfenil)metilo, (4-metilfenil)metilo, (2,3-dimetilfenil)metilo, (2,4-dimetilfenil)metilo, (2,5-dimetilfenil)metilo, (2,6-dimetilfenil)metilo, (3,4-dimetilfenil)metilo, (4,6-dimetilfenil)metilo, (2,3,4-trimetilfenil)metilo, (2,3,5-trimetilfenil)metilo, (2,3,6-trimetilfenil)metilo, (3,4,5-trimetilfenil)metilo, (2,4,6-trimetilfenil)metilo, (2,3,4,5-tetrametilfenil)metilo, (2,3,4,6-tetrametilfenil)metilo, (2,3,5,6-tetrametilfenil)metilo, (pentametilfenil)metilo, (etilfenil)metilo, (n-propilfenil)metilo, (isopropilfenil)metilo, (n-butilfenil)metilo, (sec-butilfenil)metilo, (n-tetradecilfenil)metilo, trifenilmetilo, naftilmetilo y antracencilmetilo; entre ellos, se prefieren bencilo y trifenilmetilo.

Ejemplos de alcoxi(C1-C20) incluyen metoxi, etoxi, n-propoxi, isopropoxi, n-butoxi, sec-butoxi, ter-butoxi, n-pentoxi, neopentoxi, n-hexoxi, n-octoxi, n-dodecoci, n-pentadecoci y n-eicosoxi; entre ellos, se prefieren metoxi, etoxi, isopropoxi y ter-butoxi.

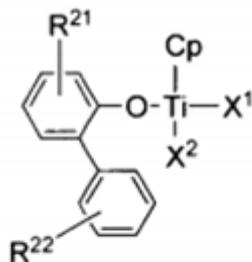
- 15 Ejemplos de alquil(C3-C20)siloxi o aril(C3-C20)siloxi incluyen trimetilsiloxi, trietilsiloxi, tri-n-propilsiloxi, triisopropilsiloxi, tri-n-butilsiloxi, tri-sec-butilsiloxi, tri-ter-butilsiloxi, tri-isobutilsiloxi, ter-butildimetilsiloxi, tri-n-pentilsiloxi, tri-n-hexilsiloxi y triciclohexilsiloxi, fenilsiloxi, difenilsiloxi y naftilsiloxi; entre ellos, se prefieren trimetilsiloxi, ter-butildimetilsiloxi y fenilsiloxi.

- 20 Ejemplos de alquil(C1-C20)amino o aril(C6-C30)amino incluyen dimetilamino, dietilamino, di-n-propilamino, diisopropilamino, di-n-butilamino, di-sec-butilamino, di-ter-butilamino, diisobutilamino, ter-butilisopropilamino, di-n-hexilamino, di-n-octilamino, di-n-decilamino, difenilamino, dibencilamino, metiletilamino, metilfenilamino y bencilhexilamino; entre ellos, se prefieren dimetilamino, dietilamino y difenilamino.

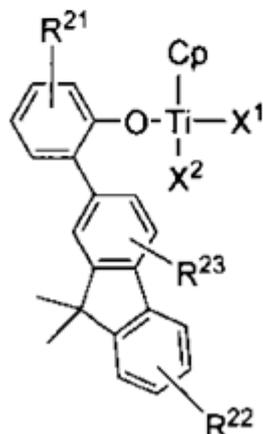
Ejemplos de alquil(C1-C20)tio o aril(C6-C30)tio incluyen metiltio, etiltio, isopropiltio, feniltio y naftiltio.

- 25 Específicamente, el compuesto representado por la Fórmula Química (1) se puede seleccionar de los representados por una de las siguientes Fórmulas Químicas, siendo conformes con la invención solamente las fórmulas 1-2, 1-5, 1-7, 1-8, 1-10 y 1-11:

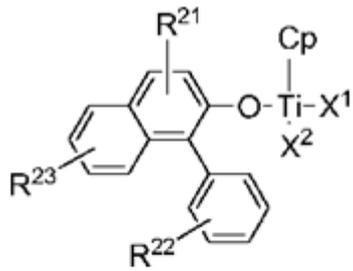
Fórmula Química 1-1



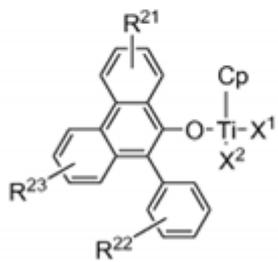
Fórmula Química 1-2



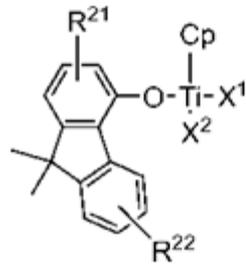
Fórmula Química 1-3



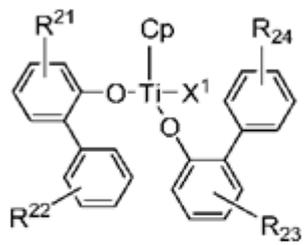
Fórmula Química 1-4



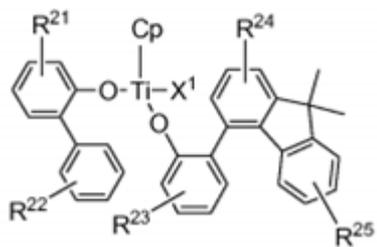
Fórmula Química 1-5



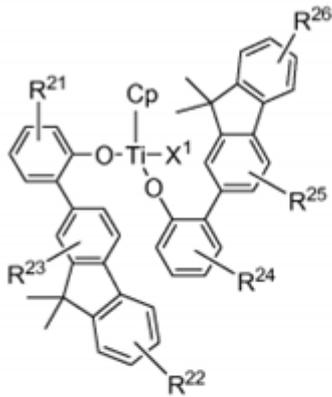
Fórmula Química 1-6



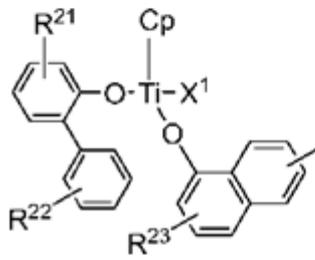
Fórmula Química 1-7



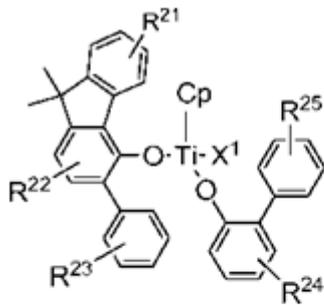
Fórmula Química 1-8



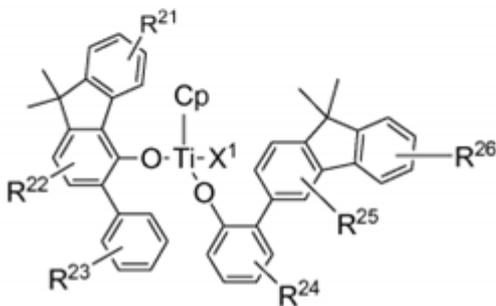
Fórmula Química 1-9



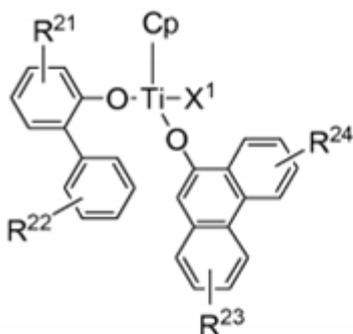
Fórmula Química 1-10



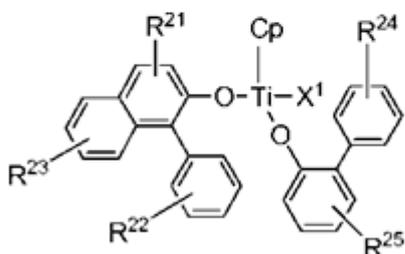
Fórmula Química 1-11



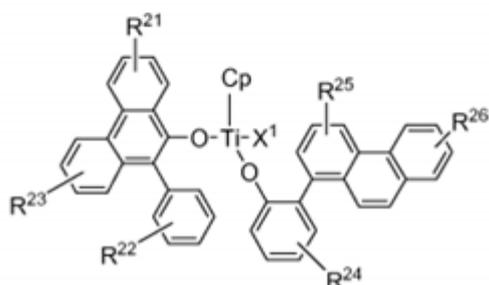
Fórmula Química 1-12



Fórmula Química 1-13



Fórmula Química 1-14



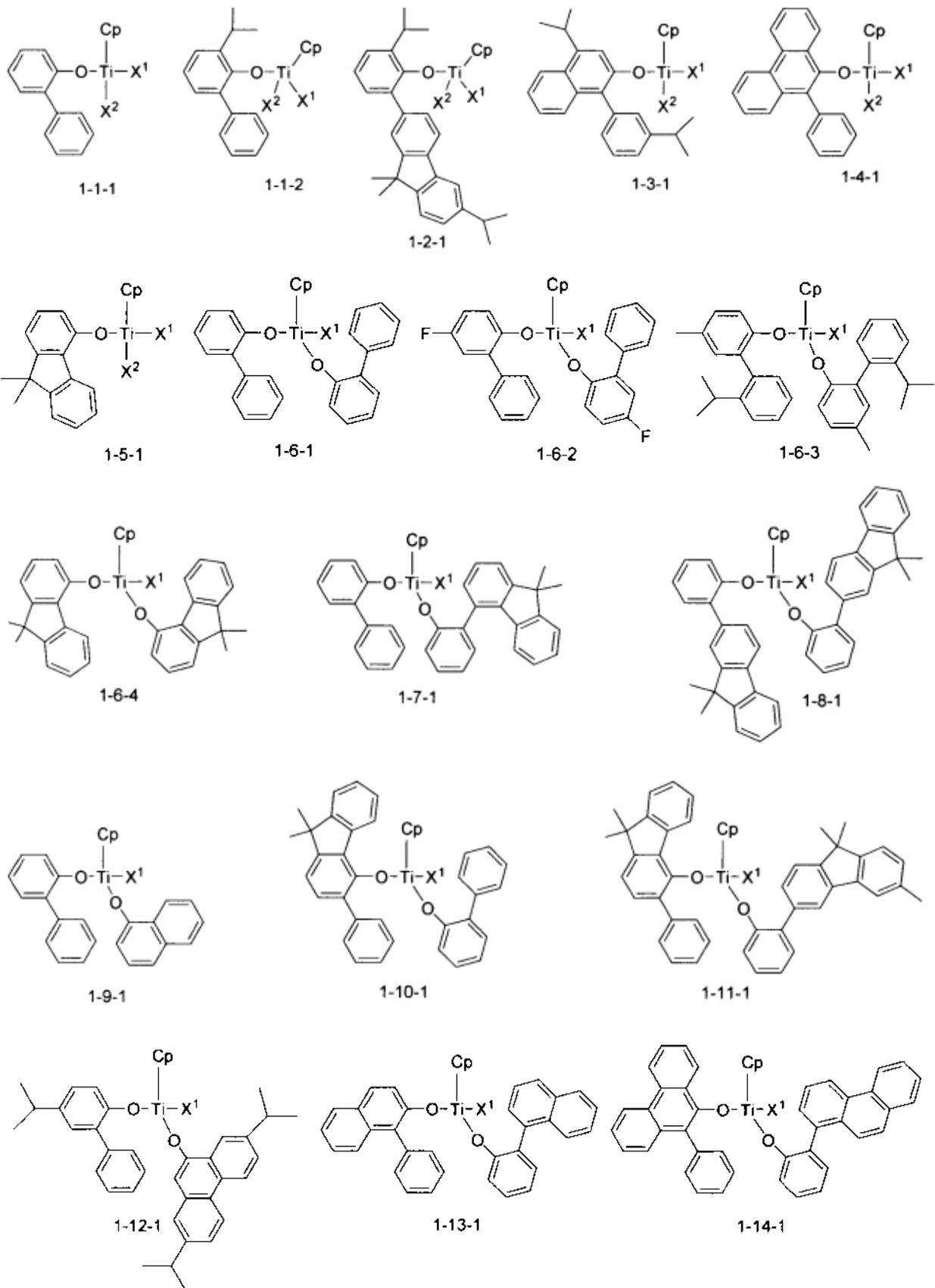
en donde,

- 5 R^{21} a R^{26} representan, de forma independiente, átomo de hidrógeno, átomo de halógeno, alquilo(C1-C20), cicloalquilo(C3-C20), arilo(C6-C30), ar(C6-C30)alquilo(C1-C10), alcoxi(C1-C20), alquil(C3-C20)siloxi, aril(C6-C30)siloxi, alquil(C1-C20)amino, aril(C6-C30)amino, alquil(C1-C20)tio, aril(C6-C30)tio o nitro, o cada uno de R^{21} a R^{26} pueden estar enlazados a un sustituyente adyacente a través de alquileno(C3-C12) o alquenileno(C3-C12) con o sin que contenga un anillo condensado para formar un anillo alicíclico, o un anillo aromático monocíclico o policíclico; alquilo, arilo, cicloalquilo, aralquilo, alcoxi, alquilsiloxi, arilsiloxi, alquilamino, arilamino, alquiltio o ariltio de R^{21} a R^{26} pueden estar además sustituidos por uno o más sustituyentes seleccionados de átomo de halógeno, alquilo(C1-C20), cicloalquilo(C3-C20), arilo(C6-C30), ar(C6-C30)alquilo(C1-C10), alcoxi(C1-C20), alquil(C3-C20)siloxi, aril(C6-C30)siloxi, alquil(C1-C20)amino, aril(C6-C30)amino, alquil(C1-C20)tio, aril(C6-C30)tio, nitro e hidroxilo;

10 Cp representa un anillo ciclopentadienilo que es η^5 -enlazable al núcleo metálico M, o un anillo condensado que contiene un anillo ciclopentadienilo, y el anillo ciclopentadienilo o el anillo condensado que contiene un anillo ciclopentadienilo pueden estar sustituidos además por uno o más sustituyentes seleccionados de alquilo(C1-C20), arilo(C6-C30), alqueno(C2-C20) y ar(C6-C30)alquilo(C1-C20); y

- 15 X^1 y X^2 representan, de forma independiente, metilo o Cl.

Más concretamente, el procedimiento para la preparación del copolímero de etileno emplea el catalizador de metal de transición seleccionado de los compuestos representados por una de las siguientes Fórmulas Químicas, siendo conformes con la invención solamente las Fórmulas 1-2-1, 1-5-1, 1-7-1, 1-8-1, 1-10-1 y 1-11-1:



en donde, Cp representa, de forma independiente, anillo de ciclopentadienilo que es η^5 -enlazable al núcleo metálico M, o un anillo condensado que contiene un anillo ciclopentadienilo, y el anillo condensado que contiene un anillo de ciclopentadienilo puede estar sustituido además por uno o más sustituyentes seleccionados de alquilo(C1-C20),

arilo(C6-C30), alqueno(C2-C20) y ar(C6-C30)alquilo(C1-C20); y

X¹ y X² representan, de forma independiente, metilo o Cl.

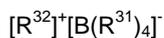
Paralelamente, para proporcionar que el componente activo del catalizador se utilice en la polimerización de olefinas, el catalizador del metal de transición se puede emplear preferiblemente con el compuesto aluminoxano o el compuesto de boro, o una mezcla de los mismos como cocatalizador, que puede extraer ligando X del compuesto de metal de transición para cationizar el núcleo metálico y actuar como un contraion (es decir, un anión) que tenga una débil fuerza de enlace. Aunque el compuesto orgánico de aluminio empleado en el presente documento tiene como objetivo eliminar una cantidad traza de sustancias polares (que actúan como veneno del catalizador en el disolvente de la reacción), puede también servir como agente alquilante cuando el ligando de X es halógeno.

Los compuestos de boro que pueden utilizarse como cocatalizador según la presente invención se divulgan en la patente de EE.UU. N.º 5.198.401, y se pueden seleccionar de los compuestos representados por una de las Fórmulas Químicas (2) a (4):

Fórmula Química 2



Fórmula Química 3



Fórmula Química 4

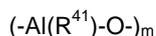


en donde, B representa el átomo de boro; R³¹ representa fenilo, que pueden estar sustituido además por tres a cinco sustituyentes seleccionados de flúor, alquilo(C1-C20) con o sin sustituyentes de flúor y alcoxi(C1-C20) con o sin sustituyentes de flúor; R³² representa radical cicloalquilo(C5-C7) o radical alquil(C1-C20)arilo(C6-C20), radical ar(C6-C30)alquilo(C1-C20) como radical trifenilmetilo; Z representa átomo de nitrógeno o fósforo; R³³ representa radical alquilo(C1-C20), o radical anilinio que tiene dos sustituyentes alquilo(C1-C4) con átomo del nitrógeno; y q es un número entero de 2 o 3.

Ejemplos preferibles del cocatalizador que contiene boro incluyen tris(pentafluorofenil)borano, tris(2,3,5,6-tetrafluorofenil)borano, tris(2,3,4,5-tetrafluorofenil)borano, tris(3,4,5-trifluorofenil)borano, tris(2,3,4-trifluorofenil)borano, fenilbis(pentafluorofenil)borano, tetrakis(pentafluorofenil)borato, tetrakis(2,3,5,6-tetrafluorofenil)borato, tetrakis(2,3,4,5-tetrafluorofenil)borato, tetrakis(3,4,5-trifluorofenil)borato, tetrakis(2,2,4-trifluorofenil)borato, fenil-bis(pentafluorofenil)borato y tetrakis(3,5-bistrifluorometilfenil)borato. Las mezclas específicas de los mismos incluyen tetrakis(pentafluorofenil)borato de ferrocenio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de 1,1'-dimetilferrocenio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de plata, tetrakis(pentafluorofenil)borato de trifenilmetilo, tetrakis(3,5-bistrifluorometilfenil)borato de trifenilmetilo, tetrakis(pentafluorofenil)borato de trietilamonio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de tripropilamonio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de tri(n-butil)amonio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de N,N-dietilanilinio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de N,N-2,4,6-pentametililanilinio, tetrakis(3,5-bistrifluorometilfenil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de diisopropilamonio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de dicitlohexilamonio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de trifenilfosfonio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de tri(metilfenil)fosfonio y tetrakis(pentafluorofenil)borato de tri(dimetilfenil)fosfonio. Entre ellos, los más preferibles son tetrakis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de trifenilmetilanilinio y tris(pentafluorofenil)borano. La relación molar de núcleo metálico M: átomo de boro es, preferiblemente, 1:0,1-50, más preferiblemente 1:0,5-15.

Los compuestos de aluminio que se usan en la presente invención incluyen compuestos aluminoxano representados por la Fórmula Química (5) o (6), compuestos organoaluminio representados por la Fórmula Química (7), o compuestos de hidrocarbiloóxido de aluminio orgánico representados por la Fórmula Química (8) o (9):

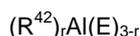
Fórmula Química 5



Fórmula Química 6



Fórmula Química 7



Fórmula Química 8



Fórmula Química 9



5 en donde, R^{41} representa alquilo(C1-C20) lineal o no lineal, preferiblemente, metilo o isobutilo; m y p, de forma independiente, son números enteros de 5 a 20; R^{42} y R^{43} representan, de forma independiente, alquilo(C1-C20); E representa átomo de hidrógeno o halógeno; r es un número entero de 1 a 3; y R^{44} representa alquilo(C1-C20) o arilo(C6-C30).

10 Ejemplos específicos de los compuestos de aluminio incluyen compuestos de aluminóxano tal como metilaluminóxano, metilaluminóxano modificado y tetraisobutilaluminóxano; compuestos orgánicos de aluminio que incluye trialquilaluminio tales como trimetilaluminio, trietilaluminio, tripropilaluminio, triisobutilaluminio y trihexilaluminio; cloruro de dialquilaluminio tal como cloruro de dimetilaluminio, cloruro de dietilaluminio, cloruro de dipropilaluminio, cloruro de diisobutilaluminio y cloruro de dihexilaluminio; dicloruro de alquilaluminio como dicloruro de metilaluminio, dicloruro de etilaluminio, dicloruro de propilaluminio, dicloruro de isobutilaluminio y dicloruro de hexilaluminio; e hidruro de dialquilaluminio como hidruro de dimetilaluminio, hidruro de dietilaluminio, hidruro de dipropilaluminio, hidruro de diisobutilaluminio e hidruro de dihexilaluminio. Entre ellos, el preferido es trialquilaluminio, y más preferidos trietilaluminio y triisobutilaluminio. La relación molar de núcleo metálico M:átomo de aluminio es preferiblemente de 1:1 a 1:2.000, más preferiblemente de 1:5 a 1:1.000.

20 Además, la relación núcleo metálico M:átomo de boro:átomo de aluminio es preferiblemente 1:0,1~50:1~1.000, más preferiblemente 1:0,5~15:5~500.

25 El procedimiento de preparación de copolímeros de etileno con α -olefina, con una densidad no mayor de $0,910 \text{ g/cm}^3$, que emplea la composición de catalizador de metal de transición conforme con la presente invención se lleva a cabo en solución poniendo en contacto catalizador de metal de transición, cocatalizador, etileno y comonómero de α -olefina, en presencia de disolvente orgánico apropiado. El reactor puede ser uno o más reactores continuos de tipo de tanque agitado o tubular. Cuando se utilizan dos o más reactores en serie o en paralelo, se pueden preparar diferentes copolímeros (que tienen peso molecular y/o densidad diferentes) para cada fracción de reacción en diferentes condiciones en cada reactor, de modo que los copolímeros se pueden preparar en mezclas fisicoquímicas.

30 Los disolventes orgánicos preferibles que se emplearán en el procedimiento para la preparación incluyen hidrocarburo(C3-C20), específicamente, butano, isobutano, pentano, hexano, heptano, octano, isooctano, nonano, decano, dodecano, ciclohexano, metilciclohexano, benceno, tolueno y xileno. Si se desea, puede utilizarse la mezcla de esos disolventes.

35 Como comonómero, puede usarse α -olefina (C3-C18), que se selecciona preferiblemente de un grupo que consiste en propileno, 1-buteno, 1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno, 1-dodeceno, 1-hexadeceno y 1-octadeceno, más preferiblemente de 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno y 1-deceno.

La polimerización se lleva a cabo en condiciones (de temperatura y presión) en donde los reactivos en el reactor pueden estar presentes en solución. La presión preferible en el reactor de polimerización es de 10 a 200 atm, preferiblemente de 20 a 150 atm, y la temperatura de polimerización es de 60 a 250 °C, preferiblemente de 80 a 170 °C.

40 Los copolímeros preparados según el procedimiento de la presente invención comprenden 40~90 % en peso de etileno, preferiblemente 50~85 %, más preferiblemente 55~80 % en peso de etileno. La densidad varía de $0,850$ a $0,910 \text{ g/cm}^3$, preferiblemente de $0,855$ a $0,905 \text{ g/cm}^3$, más preferiblemente de $0,860$ a $0,900 \text{ g/cm}^3$.

45 Al preparar los copolímeros según la invención, se puede emplear hidrógeno como modificador del peso molecular para ajustar el peso molecular. El peso molecular medio ponderado (M_w) de los polímeros producidos es generalmente de 30.000 a 500.000, con la distribución de pesos moleculares de 1,5 a 3,0.

50 Siendo diferente de los copolímeros preparados usando el catalizador convencional de Ziegler-Natta (en donde aparecen menos ramas de α -olefina en la sección de alto peso molecular, pero la mayor parte de las ramas existen en la sección de bajo peso molecular), los copolímeros del etileno con α -olefina según la invención comprenden uniformemente ramas de α -olefina incluso en la sección de alto peso molecular, pero apenas comprende componentes de bajo peso molecular con cantidad significativa de ramas de α -olefinas que son extraíbles en hexano o similar. Así, los copolímeros proporcionarían características físicas importantes como elastómero, y una higiene muy mejorada de los productos finales.

Resultados ventajosos

En virtud de la composición de catalizador de metal de transición de la actividad catalítica y de la reactividad de la

copolimerización con α -olefinas superiores según la invención, y el procedimiento para preparar copolímeros de etileno y α -olefina usando el mismo, pueden obtenerse copolímeros elásticos con mayor peso molecular con densidad de 0,850~0,910 g/cm³ con un mayor rendimiento, en comparación con el procedimiento que emplea conocidos catalizadores de activación única de metaloceno y no metaloceno.

- 5 Al ser un catalizador de un solo punto de activación sin entrecruzamiento, el procedimiento sintético para preparar el catalizador es simple con alto rendimiento sintético. Así, la invención proporciona un procedimiento económico puesto que el catalizador se puede fabricar con bajo coste, y el procedimiento para preparar el copolímero se lleva a cabo usando menos cantidad de comonomero de α -olefina.

- 10 Así, la composición de catalizador de metal de transición y el procedimiento según la presente invención pueden ser útiles para la preparación de copolímeros de etileno con comonomeros de α -olefina, que tienen diferentes propiedades físicas y elasticidad.

Descripción de los dibujos

El anterior y otros objetivos, características y ventajas de la presente invención serán evidentes de la siguiente descripción de las realizaciones preferidas dadas junto con los dibujos que se adjuntan:

- 15 La Fig. 1 es el espectro ¹³C-RMN del copolímero de etileno con α -olefina según el Ejemplo 11 de la presente invención.

La Fig. 2 es la curva de distribución de pesos moleculares obtenida a partir de la cromatografía en gel del copolímero de etileno con α -olefina según el Ejemplo 11 de la presente invención.

Mejor modo

- 20 En lo sucesivo, las realizaciones de la presente invención se describirán en detalle con referencia a los Ejemplos que se adjuntan, que no pretenden restringir el alcance de la invención. Los Ejemplos siguientes 1-5, 10 y 11 no son según la invención y se describen por referencia y/o comparación solamente.

- 25 A menos que se indique lo contrario, todos los experimentos para sintetizar los ligandos y catalizadores se llevaron a cabo en atmósfera de nitrógeno con la técnica estándar de Schlenk o de caja de guantes, y los disolventes orgánicos se utilizaron después de que se hubieran secado a reflujo sobre sodio metálico y benzofenona, y luego destilados inmediatamente antes de su uso. Los análisis ¹H-RMN de los ligandos y catalizadores sintetizados se realizaron utilizando Varian Oxford 300 MHz a temperatura ambiente.

- 30 Como disolvente en la polimerización, se usó ciclohexano después de pasar a través de un tubo relleno con catalizador Q-5 (de BASF), gel de sílice y alúmina activada, y de ser burbujeadado mediante nitrógeno de gran pureza para eliminar suficientemente la humedad, el oxígeno y otros venenos del catalizador.

Los polímeros así obtenidos fueron analizados por los procedimientos descritos a continuación.

1. Índice de fluidez (MFI)

El MFI se midió según la norma ASTM D 2839.

2. Densidad

- 35 La densidad se midió utilizando el tubo de gradiente de densidad, según la norma ASTM D 1505.

3. Análisis de la temperatura de fusión (Tf)

La Tf se midió bajo la 2ª condición de calentamiento a una velocidad de 10 °C/min en presencia de atmósfera de nitrógeno, por medio de DSC 2910 de DuPont.

4. Peso molecular y distribución de pesos moleculares

- 40 El peso molecular se midió a 135 °C a una velocidad de 1,0 ml/min en presencia de disolvente 1,2,3-triclorobenceno utilizando GPC PL210 GPC provista de PL Mixto-BX2+preCol. El peso molecular se calibró usando patrones PL de poliestireno.

5. Contenido de α -olefina (% en peso) en copolímero

- 45 El contenido de α -olefina se midió por medio del espectroscopio de RMN DRX500 de Bruker a 125 MHz usando disolvente mixto 1,2,4-triclorobenceno/C₆D₆ (7/3 en peso) a 120 °C en el modo de ¹³C-RMN (referencia: Randal, J. C. *JMS-Rev. Macromol. Chem. Phys.* 1980, C29, 201).

Ejemplo de Preparación 1.

Síntesis de cloruro de bis(2-fenilfenoxi)(pentametilciclopentadienil)titanio(IV)

En un frasco seco, se disolvió 2-fenilfenol (1,72 g, 10,1 mmol, Aldrich 99 %) en tolueno (40 ml). Con cuidadosa agitación, la solución se enfrió hasta 0 °C. Después de añadir n-butil-litio (4,8 ml, 2,5 M en hexano, Aldrich) a la solución, lentamente, gota a gota, la temperatura se mantuvo durante 1 hora. Después, a ello se agregó, lentamente, gota a gota, solución de tricloruro de pentametilciclopentadieniltitanio (1,64 g, 5,5 mmol) en tolueno (10 ml). Después de mantener la temperatura durante 1 hora, la mezcla se calentó a temperatura ambiente, y se agitó durante una hora adicional. La temperatura del reactor se elevó hasta 90 °C, y la reacción se llevó a cabo durante 12 horas. La mezcla de la reacción se filtró, entonces, y se evaporó para eliminar volátiles. La recristalización en el seno de mezcla de tolueno/hexano a -35 °C dio un sólido de color naranja (2,3 g).

Rendimiento 75 %

¹H-RMN (C₆D₆) δ = 1,54 (s, 15H), 6,74-7,16 (m, 9H) ppm

Ejemplo de Preparación 2.

Síntesis de (dicloro)(pentametilciclopentadienil)(2-(9',9"-dimetilfluoren-2'-il)fenoxi)titanio(IV)

15 Síntesis de 2-bromo-9,9'-dimetilfluoreno

Un matraz de fondo redondo de 1.000 ml, de tres bocas, se cargó con 2-bromofluoreno (25 g, 102,0 mmol), yodometano (43,4 g, 306,0mmol) y DMSO (300 ml), y la mezcla se agitó en atmósfera de nitrógeno para obtener la completa disolución. A ello se agregó, lentamente, gota a gota, solución de ter-butóxido de potasio (32,1 g, 285,6 mmol) disuelto en DMSO (400 ml). La mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 12 horas, y a 80 °C durante 1 hora, y después se volvió a enfriar a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se mezcló con agua (1.000 ml), y la mezcla resultante se extrajo con n-hexano. La capa orgánica se lavó tres veces con agua destilada, se secó sobre sulfato de magnesio (MgSO₄), y se evaporó usando un evaporador rotatorio para eliminar el disolvente. La purificación mediante cromatografía de columna con gel de sílice (eluyente: n-hexano), y de nuevo recristalización en el seno de n-hexano dio 2-bromo-9,9'-dimetilfluoreno (27,0 g, rendimiento: 96,9 %) como sólido blanco.

25 ¹H-RMN (CDCl₃) δ = 1,65 (s, 6H), 7,35-7,39 (m, 2H), 7,44-7,50 (m, 2H), 7,58-7,62 (m, 2H), 7,72-7,73 (m, 1H) ppm

Síntesis de 2-(2"-metoxifenil)-9,9'-dimetilfluoreno

A un matraz cargado con 2-bromo-9,9'-dimetilfluoreno (27,0 g, 98,8 mmol), ácido 2-metoxifenilborónico (18,0 g, 118,6 mmol), acetato del paladio (0,13 g, 0,6 mmol), trifenilfosfina (0,94 g, 3,6 mmol) y fosfato del potasio (40,9 g, 177,9 mmol), se agregó mezcla de agua (70 ml) y dimetoxietano (150 ml), y la mezcla resultante se calentó a reflujo durante 6 horas. Después de enfriar la mezcla a temperatura ambiente, a ella se inyectó una solución acuosa de cloruro de amonio (150 ml) y éter dietílico (200 ml). La capa orgánica se aisló, y el residuo se extrajo con éter dietílico. La capa orgánica combinada se secó sobre sulfato de magnesio y se evaporó para eliminar las sustancias volátiles. La purificación mediante cromatografía de columna con gel de sílice (eluyente: hexano) dio 2-(2"-metoxifenil)-9,9'-dimetilfluoreno (28,0 g, rendimiento: 94,0 %) como sólido.

35 ¹H-RMN (CDCl₃) δ = 1,56 (s, 6H), 3,88 (s, 3H), 7,04-7,06 (d, 1H), 7,08-7,11 (t, 1H), 7,33-7,39 (m, 3H), 7,43-7,45 (d, 1H), 7,47-7,48 (d, 1H), 7,56-7,58 (d, 1H), 7,63 (s, 1H), 7,76-7,840 (t, 2H) ppm

Síntesis de 2-(9',9"-dimetilfluoren-2'-il)fenol

A solución de 2-(2"-metoxifenil)-9,9'-dimetilfluoreno (25,0 g, 83,2 mmol) en cloruro de metileno (400 ml), se agregó gota a gota solución de tribromuro de boro (100 ml) (1 M en cloruro de metileno) a -78 °C, y la mezcla se dejó reaccionar durante tres horas, mientras se elevaba lentamente la temperatura hasta la temperatura ambiente. Después, a ello se agregó mezcla de hielo (150 g) y éter dietílico (300 ml). La capa orgánica se aisló, y la capa acuosa se extrajo con éter dietílico. La capa orgánica combinada se secó sobre sulfato de magnesio y se evaporó para eliminar las sustancias volátiles. La purificación mediante cromatografía de columna con gel de sílice (eluyente: mezcla de hexano y cloruro de metileno) dio 2-(9',9"-dimetilfluoren-2'-il)fenol (18,0 g, rendimiento: 75,5 %) como sólido blanco.

45 ¹H-RMN (CDCl₃) δ = 1,55 (s, 6H), 7,04-7,07 (m, 2H), 7,30-7,40 (m, 4H), 7,47-7,50 (m, 2H), 7,55 (s, 1H), 7,78-7,80 (d, 1H), 7,85-7,87 (d, 1H) ppm

Síntesis de (dicloro)(pentametilciclopentadienil)(2-(9',9"-dimetilfluoren-2'-il)fenoxi)titanio(IV)

50 A solución de 2-(9',9"-dimetilfluoren-2'-il)fenol (5,0 g, 17,1 mmol) en tolueno (200 ml), se inyectó lentamente n-butil-litio (2,5 M en hexano, 6,9 ml) a -78 °C, y la mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 12 horas. Después de enfriar la mezcla de reacción a -78 °C, se agregó lentamente solución de tricloruro de (pentametilciclopentadienil)titanio(IV) (4,7 g, 16,3 mmol) en tolueno (100 ml), y la reacción se llevó a cabo a

temperatura ambiente durante 12 horas. Cuando se terminó la reacción, la mezcla de reacción se filtró a través de un filtro Celite, y de allí se eliminó el disolvente. La recrystalización se llevó a cabo en el seno de tolueno y hexano purificados a -35 °C. El sólido se filtró y se secó a presión reducida para obtener (dicloro)(pentametilciclopentadienil)(2-(9',9"-dimetilfluoren-2-yl)fenoxi)titanio(IV) (5,6 g, rendimiento: 63,9 %) como sólido rojo.

RMN con ^1H (C_6D_6) $\delta = 1,61$ (s, 6H), 1,77 (s, 15H), 7,03-7,05 (t, 1H), 7,16-7,19 (t, 1H), 7,32-7,34 (m, 2H), 7,37-7,39 (d, 1H), 7,42-7,44 (d, 1H), 7,46-7,47 (d, 1H), 7,71-7,77 (m, 3H), 7,82-7,84 (d, 1H) ppm

Masa (modo APCI, m/z): 539,4

Ejemplo 1

En un reactor de polimerización por lotes, se llevó a cabo la copolimerización de etileno con 1-octeno como se describe a continuación.

En un reactor de acero inoxidable de 2.000 ml, que había sido suficientemente secado y purgado con nitrógeno, se cargó ciclohexano (1.140 ml) y 1-octeno (150 ml). A continuación, a ello se agregó una solución de 54,2 mM (11,1 ml) de metilaluminoxano-7 modificado (MAO-7 modificado, 7 % en peso de solución Isopar de Al, de Akzo Nobel) en tolueno. Luego, la temperatura del reactor se elevó a 140 °C, y a ello se agregaron secuencialmente cloruro de bis(2-fenilfenoxi)(pentametilciclopentadienil)titanio(IV) (solución de 5 mM en tolueno) (0,4 ml) que había sido sintetizado a partir del Ejemplo de Preparación 1 y solución 10 mM de tetrakis(pentafluorofenil)borato de trifenilmetilaminio (99 %, Boulder Scientific) en tolueno (0,6 ml). Por medio de etileno, la presión en el reactor se reconstituyó entonces a 30 kg/cm², con el suministro continuo del mismo para realizar la polimerización. En un minuto de la reacción, se alcanzó la temperatura máxima de 165,0 °C. Después de 1 minuto, para enfriar la polimerización se agregaron 100 ml de etanol que contenían 10 % en vol. de ácido hidroclicórico acuoso para enfriar la polimerización. Después, la mezcla se agitó con 1,5 l de etanol durante 1 hora, y el producto de reacción se filtró y se aisló. El producto de reacción así recogido se secó en una estufa de vacío a 60 °C durante 8 horas para obtener 40 g de polímero. El polímero tuvo un índice de fluidez de 11,3 y una densidad de 0,8821 g/cm³. Como resultado del análisis mediante cromatografía en gel, el polímero tuvo un peso molecular medio ponderado (Mw) de 42.000 g/mol, distribución de pesos moleculares (Mw/Mn) de 2,10, y contenido de 1-octeno de 26,5 % en peso.

Ejemplo 2

La copolimerización de etileno con 1-octeno se llevó a cabo según el mismo procedimiento descrito en el Ejemplo 1, pero utilizando 230 ml de 1-octeno.

La temperatura máxima alcanzada fue de 167,5 °C, y finalmente se obtuvieron 44,0 g del polímero. El polímero tuvo un índice de fluidez de 15,3 y densidad de 0,8678 g/cm³. Como resultado del análisis mediante cromatografía en gel, el polímero tuvo un peso molecular medio ponderado (Mw) de 31.000 g/mol, una distribución de pesos moleculares (Mw/Mn) de 2,05, y un contenido de 1-octeno de 34,4 % en peso.

Ejemplo 3

La copolimerización de etileno con 1-deceno se llevó a cabo según el mismo procedimiento descrito en el Ejemplo 1, pero utilizando 150 ml de 1-deceno en vez de 1-octeno.

La temperatura máxima alcanzada fue de 175 °C, y finalmente se obtuvieron 53,0 g del polímero. El polímero tuvo un índice de fluidez de 12,0 y una densidad de 0,8887 g/cm³. Como resultado del análisis mediante cromatografía en gel, el polímero tuvo un peso molecular medio ponderado (Mw) de 37.000 g/mol, y una distribución de pesos moleculares (Mw/Mn) de 2,41.

Ejemplo 4

La copolimerización de etileno con 1-deceno se llevó a cabo según el mismo procedimiento descrito en el Ejemplo 1, pero utilizando 230 ml de 1-deceno en vez de 1-octeno.

La temperatura máxima alcanzada fue de 169 °C, y finalmente se obtuvieron 50,0 g del polímero. El polímero tuvo un índice de fluidez de 16,1 y una densidad de 0,8786 g/cm³. Como resultado del análisis mediante cromatografía en gel, el polímero tuvo un peso molecular medio ponderado (Mw) de 34.000 g/mol, y una distribución de pesos moleculares (Mw/Mn) de 2,25.

Ejemplo 5

La copolimerización de etileno con 1-deceno se llevó a cabo según el mismo procedimiento descrito en el Ejemplo 1, pero elevando la temperatura de la reacción a 80 °C antes de alimentar el catalizador y usando 150 ml de 1-deceno.

La temperatura máxima alcanzada fue de 156,0 °C, y finalmente se obtuvieron 100,0 g del polímero. El polímero tuvo un índice de fluidez de 8,0 y una densidad de 0,8815 g/cm³. Como resultado del análisis mediante

cromatografía en gel, el polímero tuvo un peso molecular medio ponderado (Mw) de 65.000 g/mol y una distribución de pesos moleculares (Mw/Mn) de 2,30.

Ejemplo 6

5 La copolimerización de etileno con 1-octeno se llevó a cabo según el mismo procedimiento descrito en el Ejemplo 1, pero utilizando (dicloro)(pentametilciclopentadienil)(2-(9',9"-dimetilfluoren-2'-il)fenoxi)titanio(IV) preparado a partir del Ejemplo de Preparación 2 como catalizador.

10 La temperatura máxima alcanzada fue de 175 °C, y finalmente se obtuvieron 48 g de polímero. El polímero tuvo un índice de fluidez de 5,5 y una densidad de 0,8840 g/cm³. Como resultado del análisis mediante cromatografía en gel, el polímero tuvo un peso molecular medio ponderado (Mw) de 82.000 g/mol, una distribución de pesos moleculares (Mw/Mn) de 2,25, y un contenido de 1-octeno de 25,5 % en peso.

Ejemplo 7

La copolimerización de etileno con 1-octeno se llevó a cabo según el mismo procedimiento descrito en el Ejemplo 6, pero utilizando 60 ml de 1-octeno.

15 La temperatura máxima alcanzada fue de 176,0 °C, y finalmente se obtuvieron 46 g del polímero. El polímero tuvo una temperatura de fusión de 91,5 °C, un índice de fluidez de 4,0 y una densidad de 0,8979 g/cm³. Como resultado del análisis de cromatografía en gel, el polímero tuvo un peso molecular medio ponderado (Mw) de 86.000 g/mol, una distribución de pesos moleculares (Mw/Mn) de 2,17 y un contenido de 1-octeno de 17,9 % en peso.

Ejemplo 8

20 La copolimerización de etileno con 1-octeno se llevó a cabo según el mismo procedimiento descrito en el Ejemplo 6, pero utilizando 230 ml de 1-octeno.

La temperatura máxima alcanzada fue de 170 °C, y finalmente se obtuvieron 42 g de polímero. El polímero tuvo un índice de fluidez de 13,0 y una densidad de 0,8680 g/cm³. Como resultado del análisis mediante cromatografía en gel, el polímero tuvo un peso molecular medio ponderado (Mw) de 37.000 g/mol, una distribución de pesos moleculares (Mw/Mn) de 2,21 y un contenido de 1-octeno de 32,0 % en peso.

Ejemplo 9

La copolimerización del etileno con 1-octeno se llevó a cabo según el mismo procedimiento descrito en el Ejemplo 8, pero elevando la temperatura de reacción a 80 °C antes de alimentar el catalizador.

30 La temperatura máxima alcanzada fue de 149 °C, y finalmente se obtuvieron 95 g de polímero. El polímero tuvo un índice de fluidez de 4,1 y una densidad de 0,8710 g/cm³. Como el resultado del análisis mediante cromatografía en gel, el polímero tuvo un peso molecular medio ponderado (Mw) de 83.000 g/mol, una distribución de pesos moleculares (Mw/Mn) de 2,09, y un contenido de 1-octeno de 30,5 % en peso.

Ejemplos 10 a 12

En un reactor de polimerización en continuo, se llevó a cabo la copolimerización de etileno con 1-octeno como se describe a continuación.

35 Todas las sustancias de la reacción incluidos catalizador, disolvente de reacción y monómeros se inyectaron de forma continua en un reactor de 420 ml usando una bomba cuantitativa, y la retirada de los monómeros no reaccionados y disolvente y la recuperación del polímero a partir de la mezcla de reacción polimerizada se llevó a cabo de forma continua. Como disolvente de polimerización se utilizó ciclohexano, y el caudal de las sustancias individuales y las principales condiciones de reacción se muestran en la Tabla 1.

40 A la mezcla de reacción que sale del reactor, se agregó ácido pelargónico a un caudal de 5,2 mmol/h para inactivar el catalizador. Los monómeros no reaccionados y el disolvente se retiraron de allí para obtener el polímero. Para los ejemplos 10 y 11, se utilizó cloruro de bis(2-fenilfenoxi)(pentametilciclopentadienil)titanio(IV) preparado a partir del Ejemplo de Preparación 1 como catalizador, mientras que para el Ejemplo 12, (dicloro)(pentametilciclopentadienil)(2-(9',9"-dimetilfluoren-2'-il)fenoxi)titanio(IV) preparado a partir del Ejemplo de Preparación 2. La cantidad de catalizador se muestra en la Tabla 1.

45 Ti representa el catalizador de un único punto de activación, Al representa triisobutilaluminio como cocatalizador, y B representa tetrakis(pentafluorofenil)borato de trifenilmetilaniilinio. El catalizador se inyectó después de ser disuelto en tolueno en una concentración de 0,2 g/l. La síntesis se realizó usando 1-octeno como comonómero. La transformación en el reactor se determinó mediante análisis de cromatografía de gases de la corriente del procedimiento al final del reactor, en condiciones individuales de reacción. La Tabla 2 muestra los resultados analíticos de copolímeros de etileno con 1-octeno, preparados a partir de los Ejemplos 10 y 11.

Tabla 1

	Ej. 10	Ej. 11	Ej. 12
Caudal de la solución global (kg/h)	4,5	4,5	5
Caudal de etileno (kg/h)	0,41	0,36	0,50
Proporción de 1-octeno (1-octeno/etileno)	0,5	0,9	0,3
Cantidad de Ti ($\mu\text{mol/h}$)	6,7	5,4	20,0
Relación molar Al/Ti	30	35	44
Relación molar B/Ti	3	3	3
Temperatura de reacción ($^{\circ}\text{C}$)	93,0	90,0	152,0
Transformación (%)	82,0	70,0	92,4
MFI (g/10 min)	1,3	6,1	10,12
Densidad (g/cm^3)	0,8876	0,8701	0,8872

- Ti: Ti en el catalizador
- Al: Triisobutilaluminio como cocatalizador
- 5 - B: Tetrakis(pentafluorofenil)borato de trifenilmetilaniolinio como cocatalizador

Tabla 2

	Ejemplo 10	Ejemplo 11
MFI	1,3	6,1
Densidad	0,8872	0,8701
Contenido de 1-octeno (% en peso)	23,5	32,7
Tf ($^{\circ}\text{C}$)	78,7	60,1
Mw	94.700	71.500
Mw/Mn	2,07	2,1
Resistencia a la flexión (kg/cm^2)	435	185
Dureza (shore A)	78,3	62,6
Desplazamiento al pico (mm)	46,2	37,5

10 Como se puede ver en los ejemplos, los copolímeros de etileno con la α -olefina, que tienen una densidad no mayor que $0,910 \text{ g/cm}^3$ y alto peso molecular no menor que 30.000 con estrecha distribución de pesos moleculares no mayor de 3 se podrían producir satisfactoriamente en condiciones de reacción por lotes o en continuo empleando la composición del catalizador y el procedimiento para la preparación según la invención.

15 La Fig. 1 es un espectro de ^{13}C -RMN del copolímero de etileno con α -olefina preparado a partir del Ejemplo 11, que muestra el espectro del típico copolímero al azar. El contenido de α -olefina en el polímero puede determinarse según un procedimiento divulgado por Randal, J. C. (*JMS-Rev. Macromol. Chem. Phys.* 1980, C29, 201), que se incorpora en el presente documento como referencia.

La Fig. 2 es la curva de distribución de pesos moleculares obtenida de la cromatografía en gel del copolímero de etileno con α -olefina preparado a partir del Ejemplo 11. Haciendo referencia a la Fig. 2, se puede confirmar la distribución de pesos moleculares del copolímero preparado a partir del Ejemplo 11, en vista del intervalo de la curva de distribución de pesos moleculares mostrada en la Tabla 2.

Aplicabilidad industrial

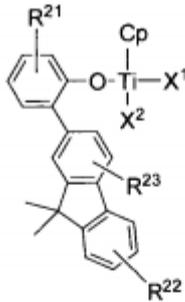
Los copolímeros de etileno con α -olefina preparados según la presente invención son aplicables para agente de refuerzo de la resistencia al impacto para polímeros cristalinos, película, materiales blandos para envases, productos de moldeo, revestimientos para cables, adhesivos termofusibles, y similares.

- 5 Puesto que la composición del catalizador sugerida por la presente invención existe de forma homogénea en el reactor de polimerización, se aplica preferiblemente al procedimiento de polimerización en solución llevado a cabo a una temperatura mayor que la temperatura de fusión del polímero correspondiente. Sin embargo, el catalizador o cocatalizador de metal de la transición puede ser soportado sobre portador poroso de óxido metálico y empleado para la polimerización en suspensión o procedimiento de polimerización en fase gaseosa como composición de
- 10 catalizador heterogéneo.

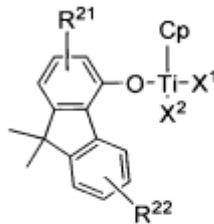
REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la preparación de copolímeros de etileno con α -olefina, con una densidad de 0,850-0,910 g/cm³ copolimerizando etileno con α -olefina (C3-C18) en presencia de la composición de catalizador que comprende catalizador de compuesto de metal de transición representado por una de las siguientes Fórmulas Químicas en un único reactor o reactores en continuo conectados en serie o en paralelo para reacción en 2 etapas.

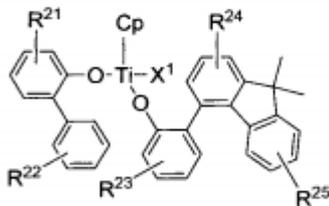
Fórmula Química 1-2



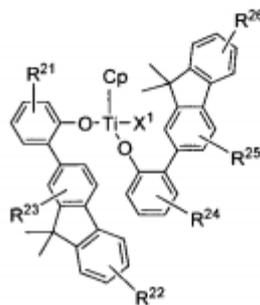
Fórmula Química 1-5



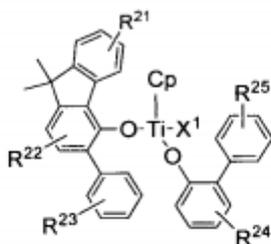
Fórmula Química 1-7



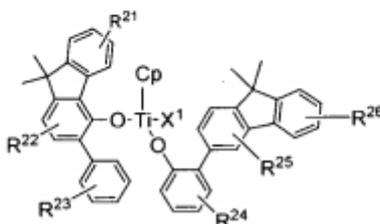
Fórmula Química 1-8



Fórmula Química 1-10



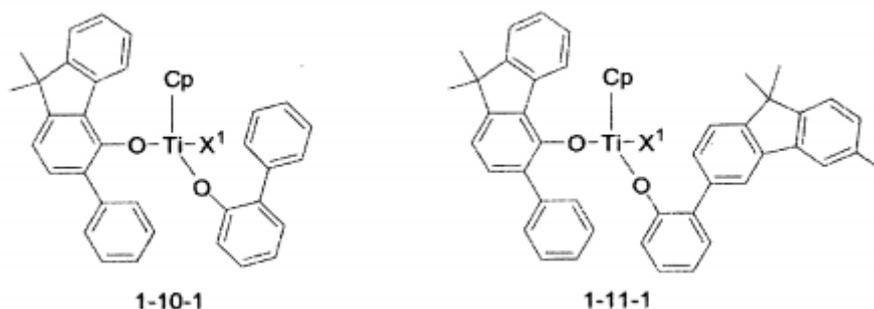
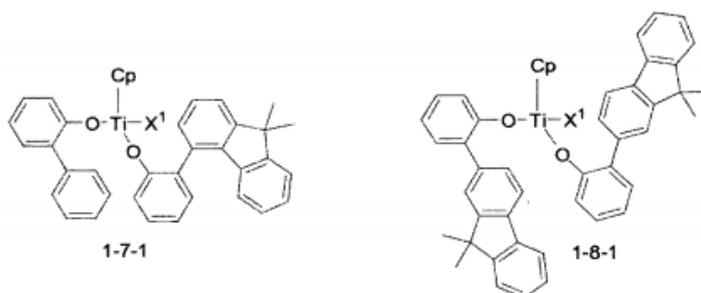
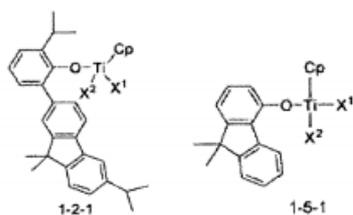
Fórmula Química 1-11



- en donde, R²¹ a R²⁶ representan, de forma independiente, átomo de hidrógeno, átomo de halógeno, alquilo(C1-C20), cicloalquilo(C3-C20), arilo(C6-C30), ar(C6-C30)alquilo(C1-C10), alcoxi(C1-C20), alquil(C3-C20)siloxi, aril(C6-C30)siloxi, alquil(C1-C20)amino, aril(C6-C30)amino, alquil(C1-C20)tio, aril(C6-C30)tio o nitro, o cada uno de R²¹ a R²⁶ se puede enlazar con un sustituyente adyacente a través de alquileno(C3-C12) o alquilenilo(C3-C12) con o sin que contenga un anillo condensado para formar un anillo alicíclico, o un anillo aromático monocíclico o policíclico; el alquilo, arilo, cicloalquilo, aralquilo, alcoxi, alquilsiloxi, arilsiloxi, alquilamino, arilamino, alquiltio o ariltio de R²¹ a R²⁶ pueden estar sustituidos además por uno o más sustituyentes seleccionados de átomo de halógeno, alquilo(C1-C20), cicloalquilo(C3-C20), arilo(C6-C30), ar(C6-C30)alquilo(C1-C10), alcoxi(C1-C20), alquil(C3-C20)siloxi, aril(C6-C30)siloxi, alquil(C1-C20)amino, aril(C6-C30)amino, alquil(C1-C20)tio, aril(C6-C30)tio, nitro e hidroxilo;

- Cp representa un anillo ciclopentadienilo que es η⁵-enlazable al núcleo metálico M, o un anillo condensado que contiene un anillo ciclopentadienilo, y el anillo ciclopentadienilo o el anillo condensado que contiene un anillo ciclopentadienilo puede ser sustituido además por uno o más sustituyentes seleccionados de alquilo(C1-C20), arilo(C6-C30), alquilenilo(C2-C20) y ar(C6-C30)alquilo(C1-C20); y
- X¹ y X² representan, de forma independiente, metilo o Cl.

2. El procedimiento para la preparación de copolímeros de etileno con α-olefina según la reivindicación 1, en donde el catalizador de metal de transición se selecciona de los representados por una de las siguientes Fórmulas Químicas:



en donde, Cp representa, de forma independiente, el anillo ciclopentadienilo que es η^5 -enlazable al núcleo metálico Ti, o un anillo condensado que contiene un anillo ciclopentadienilo, y el anillo condensado que contiene un anillo ciclopentadienilo se puede substituir además por uno o más sustituyentes seleccionados de alquilo(C1-C20), arilo(C6-C30), alquenilo(C2-C20) y ar(C6-C30)alquilo(C1-C20); y

X^1 y X^2 representan, de forma independiente, metilo o Cl.

3. El procedimiento para la preparación de copolímeros de etileno con α -olefina según la reivindicación 1, en donde la composición del catalizador comprende el catalizador de metal de transición de la Fórmula Química (1), y cocatalizador seleccionado de compuestos aluminoxano, compuestos alquilaluminio, compuestos de boro y mezclas de los mismos.

4. El procedimiento para la preparación de copolímeros de etileno con α -olefina según la reivindicación 3, en donde la relación del catalizador de metal de transición frente a cocatalizador es 1:0,5-50:1-1.000 sobre la base de la relación molar de metal de transición M:átomo de boro:átomo de aluminio.

5. El procedimiento para la preparación de copolímeros del etileno con la α -olefina según la reivindicación 3, en donde el cocatalizador del compuesto del boro es seleccionado de tetrakis-pentafluorofenilborato de N,N-dimetilanilinio y tetrakis-pentafluorofenilborato de trifenilmetilanilinio, y sus mezclas.

6. El procedimiento de preparación de copolímeros de etileno con α -olefina según la reivindicación 1, en donde la α -olefina (C3-C18) se selecciona de propileno, 1-buteno, 1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno, 1-dodeceno, y sus mezclas.

7. El procedimiento para la preparación de copolímeros de etileno con α -olefina según la reivindicación 1, en donde el contenido de α -olefina (C3-C18) es de 10 % en peso a 60 % en peso de copolímero.

8. El procedimiento para la de preparación de copolímeros de etileno con α -olefina según la reivindicación 7, en donde el contenido del comonómero de α -olefina es de 20 % en peso a 45 % en peso de copolímero.

9. El procedimiento para la preparación de copolímeros de etileno con α -olefina según la reivindicación 1, en donde

ES 2 684 566 T3

la densidad del copolímero es de 0,855 a 0,905 g/cm³.

10. El procedimiento para la preparación de copolímeros de etileno con α -olefina según la reivindicación 9, en donde la densidad del copolímero es de 0,860 a 0,900 g/cm³.

5 11. El procedimiento para la preparación de copolímeros de etileno con α -olefina según la reivindicación 1, en donde el peso molecular medio ponderado del copolímero es de 30.000 a 500.000, y la distribución de pesos moleculares (Mw/Mn) del copolímero es de 1,5 a 3,0.

12. El procedimiento para la preparación de copolímeros de etileno con α -olefina según la reivindicación 1, en donde la presión en el reactor para el procedimiento es de 10 a 150 atm, y la temperatura para la copolimerización es de 80 a 250 °C.

10 13. El copolímero de etileno con α -olefina, preparado según el procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12.

Fig. 1

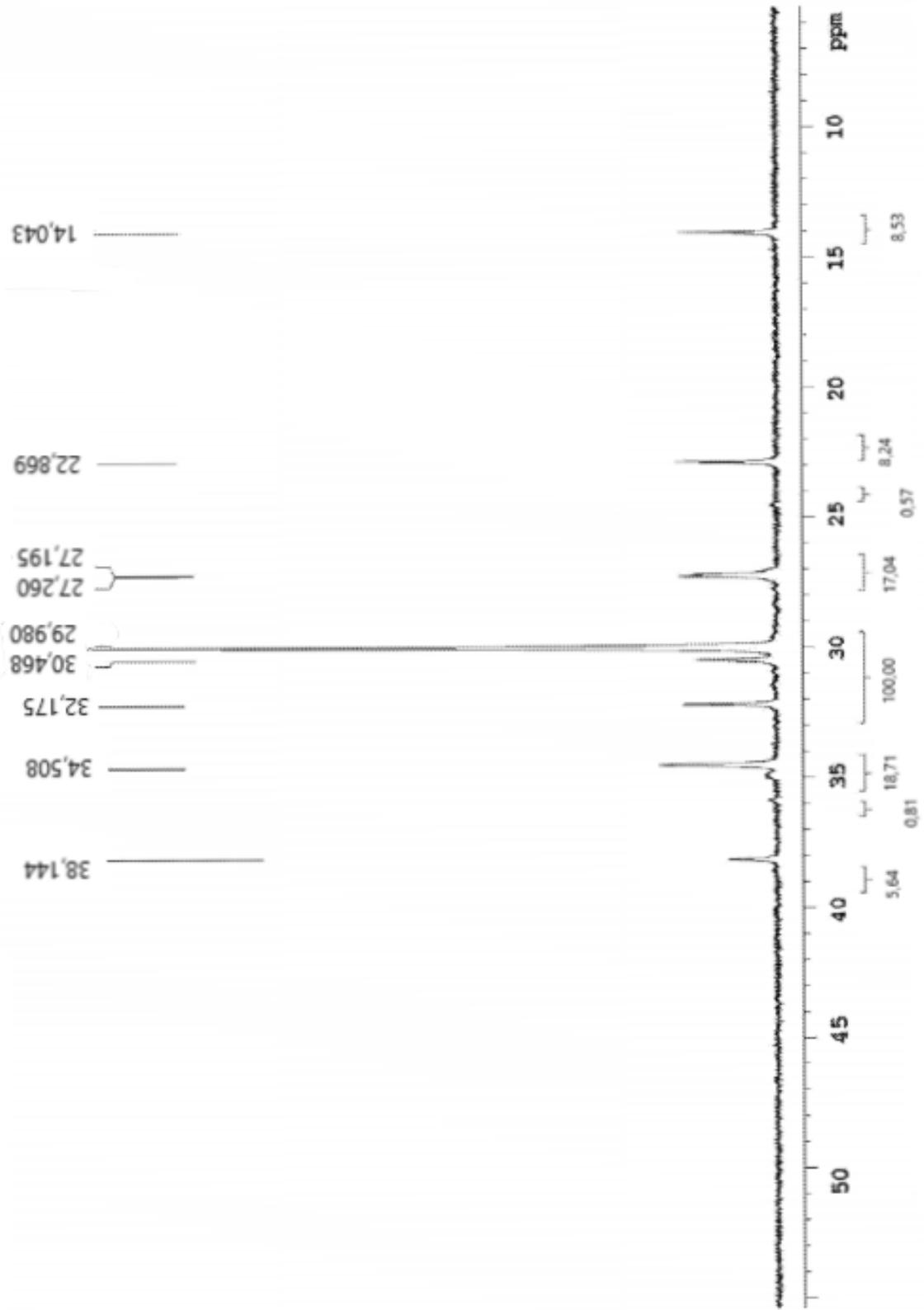


Fig. 2

