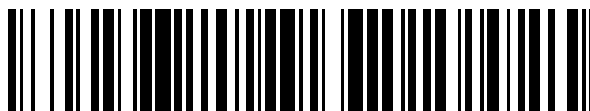


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 699 719**

51 Int. Cl.:

C08F 4/6592 (2006.01)

C08F 4/65 (2006.01)

C08F 210/00 (2006.01)

C08F 210/12 (2006.01)

C08F 210/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **29.06.2010 PCT/KR2010/004199**

87 Fecha y número de publicación internacional: **06.01.2011 WO11002199**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.06.2010 E 10794334 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.08.2018 EP 2450384**

54 Título: **Método para producir un elastómero utilizando un catalizador de metal de transición**

30 Prioridad:

01.07.2009 KR 20090059595

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

12.02.2019

73 Titular/es:

**LG CHEM, LTD. (100.0%)
128, Yeoui-daero, Yeongdeungpo-gu,
Seoul 07336, KR**

72 Inventor/es:

**LEE, EUN-JUNG;
PARK, SUNG-SOO;
SEO, BEOM-DOO;
PARK, CHEON-IL;
LEE, CHOONG-HOON;
HA, JONG-JOO y
LEE, JUNG-A**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 699 719 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

Método para producir un elastómero utilizando un catalizador de metal de transición

Campo técnico

5 La presente invención se refiere a un método para producir un elastómero. Específicamente, la presente invención está dirigida a un método para producir un copolímero elástico de etileno-propileno o etileno-propileno-dieno de alto peso molecular a alta temperatura.

Antecedentes de la técnica

10 "Un Elastómero", como se definió por primera vez en 1940, se refiere a un polímero sintético avanzado y termoestable con propiedades similares a las de los cauchos naturales vulcanizados, por ejemplo, capaz de ser alargado al menos dos veces su longitud original y contraerse muy rápidamente en casi la misma longitud que el original al ser liberado.

Entre los elastómeros de poliolefina más comúnmente disponibles preparados actualmente se encuentran un copolímero de etileno y propileno (EP) y un terpolímero híbrido de etileno, propileno y un monómero de dieno (EPDM).

15 En el pasado, se utilizaron catalizadores solubles de vanadio, como VCl_4 , $VOCl_3$ y $VO(AC)_3$, para la producción de elastómeros poliolefínicos. Sin embargo, el catalizador de vanadio tiene una actividad catalítica baja, que se vuelve aún más baja, especialmente, en presencia de un monómero de dieno a medida que se incluye. Además, si la cantidad residual de vanadio (V) en el polímero es igual o superior a 10 ppm, puede llevar a la coloración de los polímeros y su toxicidad, lo que requerirá una etapa adicional de desincrustación del catalizador durante el proceso.

20 En contraste, los catalizadores de metaloceno están compuestos de un átomo de metal de transición insertado entre estructuras cíclicas. Los polímeros preparados a partir de los catalizadores de metaloceno son ventajosos porque son superiores en resistencia al impacto y tenacidad y es probable que muestren buenas propiedades de fusión y mejor transparencia en las películas. Aunque el catalizador de metaloceno en sí mismo es más caro que el catalizador Ziegler-Natta convencional, no solo tiene una excelente productividad, lo que hace innecesaria la etapa de eliminación de partículas, sino que también puede proporcionar un mayor grado de copolimerización para el propileno o un monómero de dieno, permitiendo la producción de una amplia gama de copolímeros. Además, la polimerización se puede realizar a una temperatura más alta en comparación con el catalizador de vanadio, de modo que los catalizadores de metaloceno son muy ventajosos en la producción de EPDM desde una perspectiva relacionada con el proceso.

30 En J. Polm. Sci. vol. 23, pp. 2151-64 (1985), Kaminsky describió el uso de un sistema catalítico soluble de bis(ciclopentadienil)zirconio dimetilaluminóxano para una polimerización en solución de elastómeros de EP y EPDM. La Patente de Estados Unidos No. 5,229,478 describe un método de polimerización en suspensión utilizando un sistema catalítico similar de bis(ciclopentadienil)zirconio.

35 El documento WO2008/140280 se refiere a un copolímero de etileno-alfa olefina que comprende ramas de cadena larga, a la vez que tiene una distribución estrecha de pesos moleculares. El copolímero de etileno-alfa olefina se puede preparar mediante un proceso de polimerización en solución continua utilizando una composición catalizadora activada que contiene un compuesto de metal de transición del grupo 4 que tiene un ligando de monociclopentadienilo, en donde se introduce un grupo aminoquinolina.

40 El sistema de catalizador convencional tiene el inconveniente de que la preparación de elastómeros de EP y EPDM en presencia de dicho sistema de catalizador requiere una reactividad mejorada de los monómeros de dieno, que se mencionaron en la Patente de Estados Unidos No. 5,229,478 pero aún no se han resuelto. Los factores que afectan la disponibilidad de EP y EPDM incluyen los costes de producción así como el coste de los monómeros de dieno. Los monómeros de dieno son típicamente más caros que el etileno o el propileno. Además, la reactividad entre los monómeros de dieno y el catalizador de metaloceno conocido anteriormente es menor que la del etileno o el propileno. Por lo tanto, para que los monómeros de dieno se incorporen en la medida necesaria para la preparación del EPDM a una alta tasa de curado, se deben usar a una concentración sustancialmente mayor que el contenido de dieno que se pretende incorporar realmente en el producto final de EPDM. Se debe recuperar una cantidad considerable de los monómeros de dieno sin reaccionar del efluente del reactor de polimerización para su reutilización, y esto implica un coste adicional innecesario para la producción.

50 Además, lo que hace que el coste del EPDM sea aún mayor es el hecho de que cuando el catalizador para una polimerización olefínica se expone al monómero de dieno, especialmente, de una concentración incrementada según se requiera para incorporar el dieno en la medida deseada en el producto final de EPDM, a menudo puede sufrir una disminución en la velocidad o actividad para llevar a cabo la polimerización de los monómeros de etileno y propileno. Por lo tanto, el EPDM tiene una productividad más baja y requiere más tiempo para la reacción de polimerización que los elastómeros de etileno-propileno u otros copolímeros elásticos α -olefínicos.

55 Desde que se introdujo el catalizador de metaloceno activado con aluminóxano para producir polietileno, polipropileno y un copolímero de etileno/ α -olefina, se han hecho muchos esfuerzos para emplear dicho catalizador para la

producción de elastómeros. Sin embargo, no se conoce ningún método para producir un elastómero de alto peso molecular con un alto rendimiento dentro de un tiempo razonable para la reacción de polimerización.

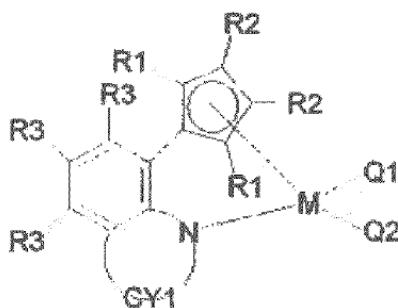
Resumen de la invención

5 Los problemas anteriores se resuelven mediante la presente materia de acuerdo con las reivindicaciones independientes. De las subreivindicaciones se desprenden realizaciones preferidas.

La presente invención proporciona un método para producir un elastómero de etileno-propileno-dieno de alto peso molecular con un alto rendimiento a una temperatura más alta en presencia de una composición catalítica que comprende un compuesto de metal de transición.

10 En el presente documento se describe un método para producir un elastómero, que comprende una etapa de polimerización de etileno, propileno y, opcionalmente, un monómero de dieno en presencia de una composición catalítica que comprende un compuesto de metal de transición como se representa por la Fórmula Química 1 de la siguiente manera:

[Fórmula Química 1]



En la Fórmula Química 1,

15 R1 y R2 son iguales o diferentes entre sí, y son independientemente hidrógeno; un radical alquilo C1 a C20; un radical alquenilo C2 a C20; un radical arilo C6 a C20; un radical sililo; un radical alquilarilo C7 a C20; un radical arilalquilo C7 a C20; o un radical metaloide de un metal del Grupo IV sustituido con un grupo hidrocarbilo, respectivamente; y R1 y R2 o dos R2 pueden estar unidos entre sí por un radical alquilidina que incluye un alquilo C1 a C20 o un radical arilo C6 a C20 para formar un anillo;

20 Los R3 son iguales o diferentes entre sí, y son independientemente hidrógeno; un radical halógeno; un radical alquilo C1 a C20; un radical alquenilo C2 a C20; un radical arilo C6 a C20; un radical alquilarilo C7 a C20; un radical arilalquilo C7 a C20; un radical alcoxi C1 a C20; un radical ariloxi C6 a C20; o un radical amido, respectivamente; y dos o más de los R3 pueden unirse entre sí para formar un anillo alifático o un anillo aromático;

25 CY1 es un anillo alifático o aromático, no sustituido o sustituido con un radical halógeno; un radical alquilo C1 a C20; un radical alquenilo C2 a C20; un radical arilo C6 a C20; un radical alquilarilo C7 a C20; un radical arilalquilo C7 a C20; un radical alcoxi C1 a C20; un radical ariloxi C6 a C20; o un radical amido, y cuando tiene una pluralidad de sustituyentes, dos o más de ellos pueden unirse entre sí para formar un anillo alifático o un anillo aromático;

M es un metal de transición del Grupo IV; y

30 Q1 y Q2 son iguales o diferentes entre sí, y son independientemente un radical halógeno; un radical alquilo C1 a C20; un radical alquenilo C2 a C20; un radical arilo C6 a C20; un radical alquilarilo C7 a C20; un radical arilalquilo C7 a C20; un radical amido de alquilo C1 a C20; un radical arilamido de C6 a C20; o un radical alquilideno de C1 a C20, respectivamente.

La presente invención proporciona un elastómero preparado por el método de producción anterior del elastómero.

35 El método de producción del elastómero de acuerdo con la presente invención proporciona un copolímero elástico de etileno-propileno-dieno de alto peso molecular con un alto rendimiento a una temperatura elevada.

Descripción detallada de las realizaciones de la invención

A continuación, se explicarán en detalle las realizaciones de la invención.

El método de producción del elastómero de acuerdo con la presente invención se caracteriza porque comprende la etapa de polimerizar etileno, propileno y un monómero de dieno en presencia de una composición catalítica que comprende un compuesto de metal de transición representado por la Fórmula Química 1 como se indicó anteriormente.

- 5 A diferencia de los compuestos de metales de transición convencionales, el compuesto de metales de transición representado por la Fórmula Química 1 de acuerdo con la presente invención tiene una estructura de anillo pentagonal firme que se mantiene muy segura en la periferia del sitio del metal por grupos quinidaamida, por lo que es de fácil acceso desde el punto de vista estructural para los monómeros, y por lo tanto una composición de catalizador que comprende dicho compuesto de metal de transición puede exhibir una excelente reactividad en la copolimerización entre el etileno y un monómero estéricamente impedido. Por lo tanto, el compuesto de metal de transición representado
- 10 por la Fórmula Química 1 puede proporcionar un grado relativamente superior de copolimerización entre el propileno y el monómero dieno con respecto a otro compuesto de metal de transición, y especialmente permite la producción de EP y EPDM a una temperatura alta de al menos 100°C con un alto rendimiento.

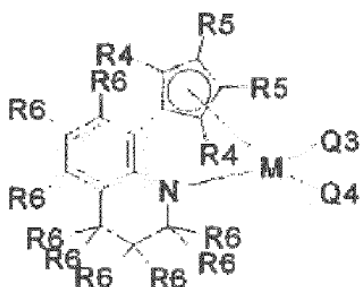
Una explicación más específica sobre el compuesto de metal de transición representado por la Fórmula Química 1 es la siguiente.

- 15 En la Fórmula Química 1, el grupo hidrocarbilo representa un grupo monovalente tal como grupos etilo y fenilo, formado por la eliminación de un átomo de hidrógeno de un hidrocarburo.

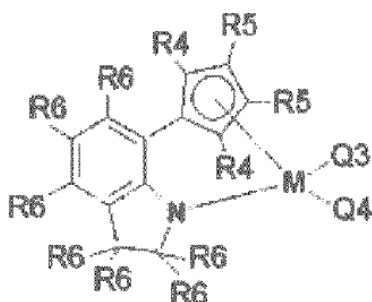
En la Fórmula Química 1, el metaloide representa un elemento que muestra propiedades intermedias entre metales y no metales, e incluye arseniuro, boro, silicio, telurio y similares.

- 20 A la luz de un control sobre un entorno electrónico y estérico que rodea al metal, los compuestos de metal de transición preferidos de la Fórmula Química 1 incluyen un compuesto de metal de transición representado por la Fórmula Química 2 o la Fórmula Química 3 de la siguiente manera:

[Fórmula Química 2]



[Fórmula Química 3]



En Fórmula Química 2 y Fórmula Química 3,

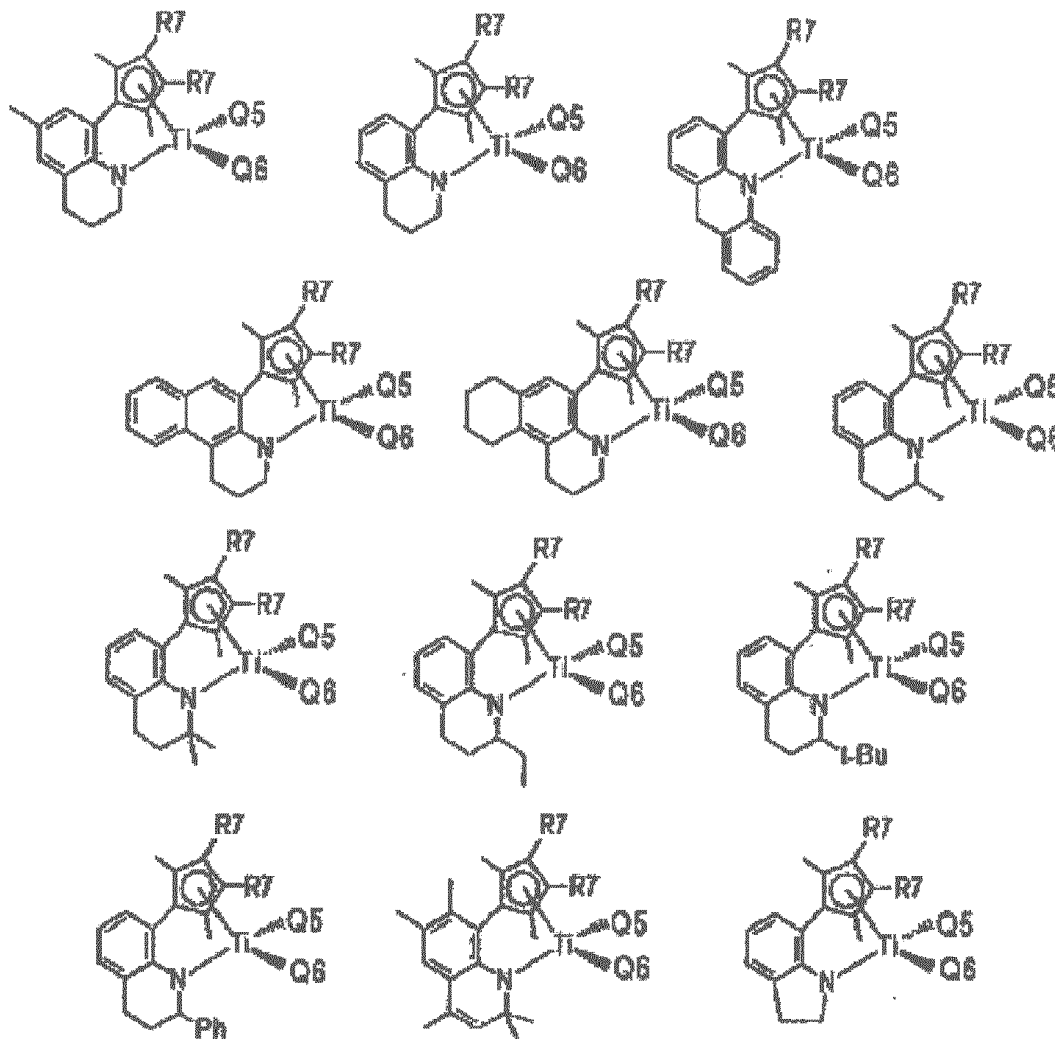
- 25 R4 y R5 son iguales o diferentes entre sí, y son independientemente hidrógeno; un radical alquilo C1 a C20; un radical arilo C6 a C20; o un radical sililo, respectivamente;

Los R6 son iguales o diferentes entre sí, y son independientemente hidrógeno; un radical alquilo C1 a C20; un radical alqueno C2 a C20; un radical arilo C6 a C20; un radical alquilarilo C7 a C20; un radical arilalquilo C7 a C20; un radical alcoxi C1 a C20; un radical arilo C6 a C20; o un radical amido, respectivamente; y dos o más R6 pueden unirse entre sí para formar un anillo alifático o aromático;

Q3 y Q4 son iguales o diferentes entre sí, y son independientemente un radical halógeno; un radical alquilo C1 a C20; un radical amido de alquilo C1 a C20; o un radical arilamido de C6 a C20, respectivamente; y

M es un metal de transición del Grupo IV.

- 5 Lo que es más preferido para el compuesto de Fórmula Química 1 a la luz de controlar el entorno electrónico y estérico que rodea al metal incluye compuestos de metales de transición como se representa por las siguientes fórmulas estructurales:



- 10 En las fórmulas estructurales anteriores, los R7 son iguales o diferentes entre sí, y se seleccionan independientemente de hidrógeno y un radical metilo, respectivamente;

Q5 y Q6 son iguales o diferentes entre sí, y se seleccionan independientemente de entre un radical metilo, un radical dimetilamido y un radical cloruro.

- 15 En el método de producción de elastómero de acuerdo con la presente invención, la composición catalítica comprende además al menos un cocatalizador seleccionado del grupo que consiste en un compuesto representado por la Fórmula Química 4, un compuesto representado por la Fórmula Química 5, y un compuesto representado por la Fórmula Química 6, como sigue.



En la Fórmula Química 4,

- 20 Los R8 son iguales o diferentes entre sí, y son independientemente un halógeno; un hidrocarburo C1 a C20; o un hidrocarburo C1 a C20 sustituido con un halógeno; y

n es un número entero de al menos 2.

[Fórmula Química 5]D(R8)₃

En la Fórmula Química 5, R8 es el mismo que se definió anteriormente; y D es aluminio o boro.

[Fórmula Química 6][L-H]⁺[ZA₄]⁻ o [L]⁺[ZA₄]⁻

- 5 En la Fórmula Química 6, L es un ácido de Lewis neutro o catiónico; y H es un átomo de hidrógeno; Z es un elemento del Grupo 13; y A₄ son iguales o diferentes entre sí, y son independientemente un grupo arilo C₆ a C₂₀ o un grupo alquilo C₁ a C₂₀ no sustituido o sustituido con un halógeno, un hidrocarburo C₁ a C₂₀, un grupo alcoxi o un grupo fenoxi para a al menos un átomo de hidrógeno en su interior.

Los ejemplos del compuesto representado por la Fórmula Química 4 incluyen metil aluminoxano, etil aluminoxano, isobutil aluminoxano, butil aluminoxano y similares, y el que se prefiere es metil aluminoxano.

- 10 Ejemplos del compuesto representado por la Fórmula Química 5 se seleccionan de trimetil aluminio, trietilaluminio, triisobutilaluminio, tripropil aluminio, tributilaluminio, dimetilcloroaluminio, triisopropilaluminio, tri-s-butil aluminio, triclopentil aluminio, tripentil aluminio, triisopentil aluminio, trihexil aluminio, trioctil aluminio, etil dimetil aluminio, metildietil aluminio, trifenil aluminio, tri-p-tolil aluminio, metóxido de dimetil aluminio, etóxido de dimetil aluminio, trimetil boro, trietil boro, triisobutil boro, tripropil boro y tributil boro. Más preferiblemente, el compuesto se selecciona entre
- 15 trimetil aluminio, trietil aluminio y triisobutil aluminio.

- El compuesto representado por la Fórmula Química 6 incluye un anión combinativo no coordinado compatible con un catión ácido de Bronsted. Los aniones preferidos son aquellos que tienen un tamaño relativamente grande y que comprenden un compuesto de un solo enlace coordinado que contiene un metaloide. En particular, se usan comúnmente los compuestos que tienen un único átomo de boro en un sitio de anión. A este respecto, el compuesto
- 20 representado por la Fórmula Química 6 es preferiblemente una sal que comprende un anión que incluye un compuesto de enlace de coordinación compuesto con un solo átomo de boro.

- Ejemplos específicos de dicho compuesto incluyen, en el caso de la sal de trialquilamonio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de trimetilamonio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de trietilamonio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de tripropilo amonio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de tri(n-butil)amonio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de tri(2-butil)amonio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio, n-butil tris(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio, bencil tris(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetrakis(4-(t-butil dimetilsilil)-2,3,5,6-tetrafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetrakis(4-triisopropilsilil)-2,3,5,6-tetrafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio, pentafluorofenoxi tris(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de N,N-dietilanilinio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetil-2,4,6-trimetilanilinio, tetrakis(2,3,4,6-tetrafluorofenil)borato de trimetilamonio, tetrakis(2,3,4,6-tetrafluorofenil)borato de trietilamonio, tetrakis(2,3,4,6-tetrafluorofenil)borato de tripropilo amonio, tetrakis(2,3,4,6-tetrafluorofenil)borato de tri(n-butil)amonio, tetrakis(2,3,4,6-tetrafluorofenil)borato de dimetil (t-butil)amonio, tetrakis(2,3,4,6-tetrafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetrakis(2,3,4,6-tetrafluorofenil)borato de N,N-dietilanilinio, tetrakis(2,3,4,6-tetrafluorofenil)borato de
- 25 N,N-dimetil-2,4,6-trimetilanilinio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de decildimetilamonio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de dodecildimetilamonio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de tetradecildimetilamonio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de hexadecildimetilamonio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de octadecildimetilamonio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de eicosildimetilamonio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de metildidodecilamonio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de metilditradecilamonio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de metildihexadecilamonio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de metildiocadecilamonio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de metildieicosilamonio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de tridecilamonio, tretodecilamonio tetrakis(pentafluorofenil)borato, tetrakis(pentafluorofenil)borato de tritradecilamonio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de trihexadecilamonio, tetraquis (pentafluorofenil)borato de trioctadecilamonio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de trieicosilamonio, tetraquis (pentafluorofenil)borato de decildi(n-butil)amonio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de dodecildi(n-butil)amonio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de octadecildi(n-butil)amonio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de N,N didodecilanilinio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de N-metil-N-dodecilanilinio, y tetrakis(pentafluorofenil)borato de metil di(dodecil)amonio.
- 30
- 35
- 40
- 45

Además, para una sal de dialquilamonio, se puede hacer mención de tetrakis(pentafluorofenil)borato de di-(i-propil)amonio, y tetrakis(pentafluorofenil)borato de diciclohexilamonio.

- Además, para una sal de carbonio, pueden hacerse menciones de tetrakis(pentafluorofenil)borato de tropilio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de trifenilmetilo y de tetrakis(pentafluorofenil)borato de benceno(diazonio).
- 50

Para compuestos particularmente preferidos, se pueden hacer menciones de tetrakis(pentafluorofenil)borato de N, N-dimetilanilinio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de tributilamonio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de di(octadecil)metilamonio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de di(octadecil)(n-butil)amonio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de trifenilmetilo y tetrakis(pentafluorofenil)borato de tropilio.

- 55 En el método de producción de elastómeros de acuerdo con la presente invención, la composición catalizadora se puede preparar mediante el método que comprende las etapas de poner en contacto un compuesto de metal de transición representado por la Fórmula Química 1 con un compuesto representado por la Fórmula Química 4 o la

Fórmula Química 5 para obtener una mezcla; y añadir un compuesto representado por la Fórmula Química 6 a la mezcla.

5 En la composición de catalizador, la relación molar del compuesto de metal de transición representado por la Fórmula Química 1 al compuesto representado por la Fórmula Química 4 o la Fórmula Química 5 está preferiblemente entre 1:5 y 1:500. Además, la relación molar del compuesto de metal de transición representado por la Fórmula Química 1 con respecto al compuesto representado por la Fórmula Química 6 está preferiblemente entre 1:1 y 1:10. Sin embargo, la presente invención no se limita a esto.

10 En el método de producción de los elastómeros de acuerdo con la presente invención, la composición catalítica puede incluir además un disolvente de reacción, cuyos ejemplos incluyen, pero no se limitan a, un disolvente hidrocarburo tal como pentano, hexano y heptanos; un disolvente aromático tal como benceno y tolueno; y similares.

En el método de producción de elastómeros de acuerdo con la presente invención, los monómeros de dieno pueden comprender un monómero de dieno seleccionado del grupo que consiste en un monómero de dieno conjugado y un monómero de dieno no conjugado.

15 Para el monómero de dieno conjugado, se pueden hacer menciones de butadieno, isopreno, 2,3-dimetilbutadieno-1,3, 1,2-dimetilbutadieno-1,3, 1,4-dimetilbutadieno-1,3, 1-etilbutadieno-1,3, 2-fenilbutadieno-1,3, hexadieno-1,3, 4-metilpentadieno-1,3, 1,3-pentadieno, 3-metil-1,3-pentadieno, 2,4-dimetil-1,3-pentadieno, 3-etil-1,3-pentadieno, y similares, y 1,3-pentadieno es el más preferidos, pero la presente invención no se limita a ellos.

Para el monómero de dieno no conjugado, pueden hacerse menciones de un monómero de dieno alifático, un monómero de dieno cíclico, un monómero de dieno aromático, un monómero de trieno, y similares.

20 Ejemplos del monómero de dieno alifático incluyen, pero no se limitan a, 1,4-pentadieno, 1,4-hexadieno, 1,5-hexadieno, 2-metil-1,5-hexadieno, 1,6-heptadieno, 6-metil-1,5 heptadieno, 1,6 octadieno, 1,7 octadieno, 7-metil-1,6 octadieno, 1,13-tetradecadieno y 1,19-eicosadieno.

25 Ejemplos del monómero de dieno cíclico incluyen, pero no se limitan a, 1,4-ciclohexadieno, biciclo[2.2.1] hept-2,5-dieno, 5-etiliden-2-norborneno, 5-metileno-2-norborneno, 5-vinil-2-norborneno, biciclo[2,2,2]oct-2,5-dieno, 4-vinilciclohex-1-eno, biciclo[2,2,2]oct-2,6-dieno, 1,7,7-trimetilbiciclo-[2,2,1] hept-2,5-dieno, dicitlopentadieno, metil tetrahidroindeno, 5-alilbiciclo[2,2,1] hept-2-eno y 1,5-ciclooctadieno.

Ejemplos del monómero de dieno aromático incluyen, pero no se limitan a, 1,4-dialilbenceno y 4-alil-1H-indeno.

Ejemplos del monómero de dieno aromático incluyen, pero no se limitan, 1,4-dialilbenceno y 4-alil-1H-indeno.

30 Ejemplos preferidos para el monómero de dieno no conjugado incluyen, pero no se limitan a, 5-etiliden-2-norborneno, 1,4-hexadieno y dicitlopentadieno.

En el método de producción de elastómeros de acuerdo con la presente invención, el elastómero es un elastómero que comprende etileno, propileno y un monómero de dieno.

35 En el método de producción de elastómeros, el contenido de etileno en el elastómero que comprende etileno y propileno puede ser de 20 a 90% en peso y el contenido de propileno en ellos puede ser de 10 a 80% en peso. Preferiblemente, el contenido de etileno es 30-85% en peso y el contenido de propileno es 15-70% en peso, y más preferiblemente, el contenido de etileno es 30-80% en peso y el contenido de propileno es 20-70% en peso.

40 En el elastómero que comprende etileno, propileno y un monómero de dieno, el contenido de etileno es de al menos 20% en peso pero menos de 90% en peso, el contenido de propileno es de 10-80% en peso, y el contenido de dieno es mayor que 0 pero no más del 20% en peso. Preferiblemente, el contenido de etileno es al menos 30% en peso pero menor que 85% en peso, el contenido de propileno es 15-70% en peso, y el contenido de monómero de dieno es mayor que 0 pero no más de 17% en peso. Más preferiblemente, el contenido de etileno es al menos 30% en peso pero menos de 80% en peso, el contenido de propileno es 20-70% en peso, y el contenido de monómero de dieno es mayor que 0 pero no más del 15% en peso.

45 En el método de producción de elastómeros de acuerdo con la presente invención, la polimerización puede llevarse a cabo bajo condiciones previamente conocidas, tales como a una temperatura de 0°C a 250°C y bajo una presión desde presión atmosférica hasta 1000 atmósferas. Además, se pueden usar las condiciones de acuerdo con los métodos de polimerización, como una suspensión, una solución, una pasta, una fase gaseosa u otros métodos de polimerización, si se desea, pero lo que se prefiere son las condiciones para el método de polimerización en solución, particularmente un método de polimerización en solución continuo. Para emplear la polimerización en solución continua, la temperatura de polimerización es ventajosamente de 100°C a 180°C. Se puede usar un portador, pero preferiblemente, el catalizador se usa de manera homogénea, disolviéndose en una solución.

50 Además, la presente invención proporciona un elastómero preparado por el método de producción de elastómeros de acuerdo con la presente invención.

El elastómero de acuerdo con la presente invención se caracteriza porque tiene un alto grado de incorporación de comonomeros tales como propileno y un monómero de dieno, una alta rata de conversión y una actividad mejorada. Según la técnica anterior, debido a razones tecnológicas y económicas, era difícil aumentar el grado de incorporación de los monómeros de dieno. Sin embargo, de acuerdo con la presente invención, el uso de la composición catalítica que comprende el compuesto de metal de transición representado por la Fórmula Química 1 hace posible aumentar fácilmente la rata de incorporación de los monómeros de dieno, una rata de conversión, y similares.

5

La distribución de peso molecular (Mw/Mn) del elastómero de acuerdo con la presente invención puede variar de 1.5 a 15, preferiblemente de 1.8 a 10, y más preferiblemente de 2 a 6.

10

El peso molecular promedio en peso del elastómero de la presente invención puede variar de 10000 a 1000000, preferiblemente de 20000 a 800000, más preferiblemente de 40000 a 600000, y en particular, preferiblemente de 60000 a 500000.

Típicamente, la viscosidad de un elastómero se caracteriza por la viscosidad Mooney medida a 125°C utilizando un reómetro de cizallamiento según ASTM D 1646-89.

15

La viscosidad Mooney del elastómero de acuerdo con la presente invención puede variar de 1 a 150, preferiblemente de 5 a 125, más preferiblemente de 10 a 100, y se hace una preferencia particular de 15 a 80.

Además, la densidad del elastómero se puede medir de acuerdo con la norma ASTM D-792, y la densidad del elastómero de la presente invención es de 0.850 a 0.895 g/cm³, preferiblemente de 0.853 a 0.885 g/cm³, y más preferiblemente de 0.855 a 0.875 g/cm³.

Ejemplos

20

De aquí en adelante, la presente invención se explicará con base en los siguientes ejemplos, que son meramente ilustrativos de la presente invención, y el alcance de la presente invención no debe interpretarse como definido de este modo.

<Ejemplo>

<Síntesis de Ligandos y compuestos metálicos>

25

Los reactivos y disolventes orgánicos obtenidos comercialmente de Aldrich Co. Ltd. and Merck Co. Ltd se utilizaron después de someterlos a un procedimiento de purificación estándar. Todos los pasos para la síntesis se realizaron en ausencia de cualquier contacto con el aire y la humedad para mejorar la reproducibilidad de los experimentos. Para caracterizar la estructura de los compuestos producidos en los siguientes ejemplos, se usaron un espectrómetro de resonancia magnética nuclear (RMN) de 400 MHz y un espectrómetro de rayos X y, por lo tanto, se pudo obtener cada espectro y diagrama.

30

Los métodos de producción del catalizador de Fórmula Química 1, como se usan en los ejemplos de este documento, se exponen en la Patente Coreana No. 0,820,542 y la Solicitud de Patente Coreana No. 2007-0042084.

35

El catalizador utilizado en los ejemplos comparativos, el dicloruro de dimetilsilil(t-butilamido)(tetrametilciclopentadienil) titanio de DOW, se compró a Boulder Scientific, Co. Ltd. (USA) y se usó como tal para una reacción de copolimerización de etileno.

<Evaluación de las Propiedades (índice de fusión, punto de fusión, viscosidad Mooney, peso molecular)>

El índice de fusión (MI) para los polímeros se midió de acuerdo con la norma ASTM D-1238 (condición E, 190°C, 2.16 kg de peso).

40

La temperatura de fusión del polímero se midió mediante el uso del Calorímetro de Barrido Diferencial 2920 (DSC) fabricado por TA. Co. Ltd. En este sentido, el polímero se calentó hasta 200°C y se mantuvo a esa temperatura durante 5 minutos, y luego se enfrió a 30°C y se calentó nuevamente, determinando la parte superior de la curva DSC así obtenida como un punto de fusión. En este momento, las ratas de calentamiento y enfriamiento fueron de 10°C /min y el punto de fusión se obtuvo durante el segundo proceso de calentamiento.

45

La densidad del polímero se midió mediante un método en donde una muestra tratada con un antioxidante (1000 ppm) se fabricó con un molde de prensa a 180°C en una lámina con un espesor de 3 mm y un radio de 2 cm, y luego se enfrió hasta 10°C/min y se pesó en una balanza Mettler.

La viscosidad Mooney del polímero se midió utilizando un reómetro de cizallamiento a 125°C según ASTM D 1646-89.

50

El peso molecular del polímero se midió utilizando PL-GPC 220 de Polymer Laboratory Co. Ltd. equipado con tres columnas de lecho mixto lineal. Se midió a 160°C utilizando 1,2,4-triclorobenceno como disolvente a una rata de flujo de 1.0 ml/min.

<Ejemplos 1 y 2 (no de acuerdo con la invención) y Ejemplos Comparativos 1 y 2> Preparación de Copolímero Elástico de Etileno-Propileno

5 Se colocaron 1.0 L de un disolvente de hexano y una cantidad deseada de comonomero, propileno en un reactor autoclave de 2 L. El reactor se calentó a 120°C y se llenó con etileno a aproximadamente 35 bar. El catalizador tratado con 50 mmol de triisobutilaluminio (2 mol) y una solución de cocatalizador de tetrakis(pentafluorofenil)borato de dimetilanilinio (10 mmol) se colocó en un cilindro y luego se inyectó en el reactor. La reacción de polimerización se llevó a cabo manteniendo una presión en el reactor a 35 bar durante 8 minutos mediante la introducción continua de etileno. La temperatura de polimerización se mantuvo lo más constante posible eliminando el calor de reacción a través de serpentines de enfriamiento dentro del reactor. La solución de polímero obtenida después de la reacción de polimerización se descargó del fondo del reactor y se enfrió con una cantidad en exceso de etanol. El polímero así obtenido se secó en un horno de vacío durante 12 horas.

<Ejemplo 3 (no de acuerdo con la invención) y Ejemplo Comparativo 3> Preparación de copolímero elástico de etileno-propileno

15 En el Ejemplo 3 y el Ejemplo Comparativo 3, los polímeros se prepararon de la misma manera que se expone en los Ejemplos 1 y 2 y en los Ejemplos comparativos 1 y 2, excepto que se utiliza 1 μ mol de un catalizador tratado con 25 μ mol de compuesto de triisobutilaluminio y 5 μ mol de una solución de cocatalizador (tetrakis(pentafluorofenil)borato) de dimetilanilinio.

Las condiciones de polimerización de los Ejemplos 1 a 3 y los Ejemplos Comparativos 1 a 3 se exponen en la Tabla 1 y las propiedades de los polímeros así obtenidos se exponen en la Tabla 2 como sigue.

20

[Tabla 1]

	Propileno (M)	Temperatura de iniciación de la polimerización (DO)	Temperatura de polimerización máxima. (DO)
Ejemplo 1	2.0	120	155.2
Ejemplo 2	1.2	120	170.6
Ejemplo 3	0.8	120	130.4
Ejemplo Comparativo 1	2.0	120	126.6
Ejemplo Comparativo 2	1.2	120	124.5
Ejemplo Comparativo 3	1.6	120	122.2
* Propileno (M): Molaridad (mol/l) del comonomero de propileno en el reactor			

[Tabla 2]

	Actividad (kg/ mmol-Ti h)	Índice de fusión (g/ 10min)	Densidad (g/cc)	Tm (°C)	C2 (% en peso)	C3 (% en peso)	Conversión C3 (% en peso)
Ejemplo 1	176.3	0.18	0.853	-	68.1	31.9	13.9
Ejemplo 2	272.3	0	0.865	42.8	72.0	28.0	34.5
Ejemplo 3	129.0	0	0.875	53.2	75.0	25.0	11.5
Ejemplo Comparativo 1	150.4	0.10	0.861	46.4	67.9	32.1	4.51

	Actividad (kg/ mmol-Ti h)	Índice de fusión (g/ 10min)	Densidad (g/cc)	Tm (°C)	C2 (% en peso)	C3 (% en peso)	Conversión C3 (% en peso)
Ejemplo Comparativo 2	103.5	0	0.891	82.2	83.0	17.0	8.02
Ejemplo Comparativo 3	122.2	0	0.875	61.7	74.4	25.6	1.42
* C2 (% en peso): porcentaje en peso de etileno en cada copolímero;							
* C3 (% en peso): porcentaje en peso de propileno en cada copolímero.							

En las Tablas 1 y 2, el catalizador utilizado en los ejemplos fue 1,2,3,4-tetrahidroquinolina-8-il) tetrametilciclopentadienil-N] titanio dimetilo y el catalizador utilizado en los ejemplos comparativos fue (t-butilamido) (tetrametil ciclopentadienil)titanio dicloruro de dimetilsililo de Dow Co. Ltd.

- 5 Como se puede ver en los resultados de la Tabla 1 y la Tabla 2, cuando se comparó con el catalizador de los ejemplos comparativos, el catalizador de la presente invención exhibió una excelente actividad a alta temperatura y un nivel más alto de la rata de conversión de propileno, lo que indica que es muy adecuado para la preparación de un elastómero que tenga una baja densidad. En comparación con el Ejemplo comparativo 1, incluso en las mismas condiciones de polimerización, el catalizador del Ejemplo 1 produjo un calor de polimerización de al menos 30°C y su
- 10 rata de conversión de propileno fue al menos tres veces mayor que la del catalizador de los ejemplos comparativos. proporcionando un elastómero que tiene una densidad muy baja. En comparación con el Ejemplo comparativo 2, el catalizador del Ejemplo 2 mostró diferencias más significativas. En el caso del catalizador de la presente invención, el calor de polimerización generado generó más de 50°C, y su actividad fue al menos 2.7 veces mayor que la del ejemplo comparativo y el grado de incorporación del comonomero de propileno fue tan alto que un elastómero así obtenido
- 15 tenía un contenido de propileno del 28% junto con una densidad de 0.865 g/cc. También mostró una rata de conversión de propileno al menos 4 veces mayor que la del ejemplo comparativo, lo que indica que el catalizador de la presente invención puede producir un copolímero elástico de etileno-propileno mucho más económicamente a una temperatura más alta que el catalizador de los ejemplos comparativos.

- 20 En el Ejemplo 3 y el Ejemplo Comparativo 3, se compararon las eficiencias catalíticas de la presente invención y los ejemplos comparativos cuando se usaron para producir un elastómero con una densidad de 0.875 g/cc. El catalizador de la presente invención tiene una eficacia catalítica al menos 5 veces superior a la del ejemplo comparativo, mostrando una mayor rata de conversión de propileno a una temperatura más alta.

<Ejemplos 4 a 6 y Ejemplos Comparativos 4 a 6> Preparación de terpolímero elástico de etileno, propileno y 5-etiliden-2-norborneno

- 25 Se pusieron 1.0 L de hexano y una cantidad adecuada de 5-etiliden-2-norborneno (ENB) en un reactor autoclave de 2 L. El reactor se calentó a una temperatura de polimerización de 115°C y luego se le añadió propileno hasta que el reactor se llenó con una presión de 7.5 bar. Luego, se añadió etileno al reactor hasta que su presión alcanzó aproximadamente 16 bar. Se pusieron 5 mmol de un catalizador tratado con 125 mmol de un compuesto de
- 30 triisobutilaluminio y 25 mmol de una solución de cocatalizador de tetrakis(pentafluorofenil)borato de dimetilnilinio en un cilindro y luego se inyectaron en el reactor. La reacción de polimerización se llevó a cabo manteniendo la presión en el reactor a 16 bar durante 8 minutos mediante la introducción continua de etileno. La temperatura de polimerización se mantuvo lo más constante posible eliminando el calor de reacción a través de serpentines de enfriamiento dentro del reactor. La solución de polímero obtenida después de la reacción de polimerización se descargó del fondo del reactor y se enfrió con una cantidad en exceso de etanol. El polímero así obtenido se secó en un horno de vacío
- 35 durante 12 horas.

Las propiedades de los polímeros preparados por los Ejemplos 4 (comparativo) a 6 y los Ejemplos Comparativos 4 a 6 se muestran en la Tabla 3.

[Tabla 3]

	ENB(M)	Rendimiento (g/8 min)	Actividad (Kg/mmol-Ti h)	Mw	Viscosidad Mooney	C2 (% en peso)	C3 (% en peso)	ENB (% en peso)	Rata de conversión ENB (% en peso)
Ejemplo 4 (comparativo)	0	53.7	80.5	139,590	10.9	46.0	54.0	0	0
Ejemplo 5	0.05	43.8	65.7	160,335	15.8	38.0	54.6	7.4	50.6
Ejemplo 6	1	32.8	49.2	189,082	25.6	39.2	47.8	13.0	34.2
Ejemplo Comparativo 4	0	56.7	85.1	53,897	ND	-	-	0	0
Ejemplo Comparativo 5	0.05	54.0	81.0	51,551	ND	44.3	50.3	5.3	45.8
Ejemplo Comparativo 6	1	49.5	74.2	61,115	ND	42.1	50.0	7.9	31.3
<p>* C2 (% en peso): porcentaje en peso de etileno en cada copolímero;</p> <p>* C3 (% en peso): porcentaje en peso de propileno en cada copolímero;</p> <p>* ENB (% en peso): porcentaje en peso de 5-etiliden-2-norborneno en cada copolímero;</p> <p>* ND: viscosidad demasiado baja, no se puede medir.</p>									

5 Como se muestra en la Tabla 3, en la producción de EPDM, el catalizador de los ejemplos de la presente invención produjo un elastómero que tiene un peso molecular más alto en comparación con el catalizador de los ejemplos comparativos. Además, se puede encontrar que el catalizador de los ejemplos de la presente invención produjo el polímero que tenía un mayor contenido de 5-etiliden-2-norborneno y era un catalizador más adecuado para la producción de EPDM a la luz de la conversión de dieno.

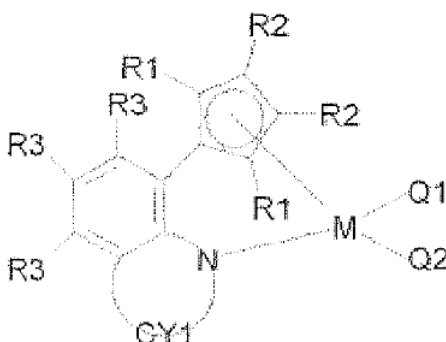
REIVINDICACIONES

1. Un método para producir un elastómero de etileno-propileno-dieno; en donde el método comprende una etapa de polimerización de etileno, propileno y un monómero de dieno en presencia de una composición catalítica que comprende un compuesto de metal de transición como se representa por la Fórmula Química 1;

5 en donde el elastómero de etileno-propileno-dieno tiene una densidad de 0.850~0.895 g/cm³;

y el elastómero de etileno-propileno-dieno tiene un contenido de etileno de al menos 20% en peso pero menos de 90% en peso, un contenido de propileno de 10 a 80% en peso, y un contenido de monómero de dieno mayor que 0 pero no más de 20% en peso:

[Fórmula Química 1]



10 en la Fórmula Química 1,

R1 y R2 son iguales o diferentes entre sí, y son independientemente hidrógeno; un radical alquilo C1 a C20; un radical alquenoilo C2 a C20; un radical arilo C6 a C20; un radical sililo; un radical alquilarilo C7 a C20; un radical arilalquilo C7 a C20; o un radical metaloide de metal del Grupo IV sustituido con un grupo hidrocarbilo, respectivamente; y R1 y R2 o dos R2 pueden estar unidos entre sí por un radical alquilidina que incluye un alquilo C1 a C20 o un radical arilo C6 a C20 para formar un anillo;

15 Los R3 son iguales o diferentes entre sí, y son independientemente hidrógeno; un radical halógeno; un radical alquilo C1 a C20; un radical alquenoilo C2 a C20; un radical arilo C6 a C20; un radical alquilarilo C7 a C20; un radical arilalquilo C7 a C20; un radical alcoxi C1 a C20; un radical ariloxi C6 a C20; o un radical amido, respectivamente; y dos o más de los R3 pueden unirse entre sí para formar un anillo alifático o un anillo aromático;

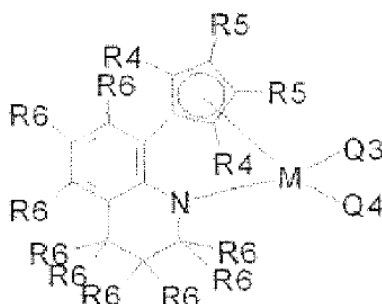
20 CY1 es un anillo alifático o aromático, no sustituido o sustituido con un radical halógeno; un radical alquilo C1 a C20; un radical alquenoilo C2 a C20; un radical arilo C6 a C20; un radical alquilarilo C7 a C20; un radical arilalquilo C7 a C20; un radical alcoxi C1 a C20; un radical ariloxi C6 a C20; o un radical amido, y cuando tiene una pluralidad de sustituyentes, dos o más de ellos pueden unirse entre sí para formar un anillo alifático o un anillo aromático;

M es un metal de transición del Grupo IV; y

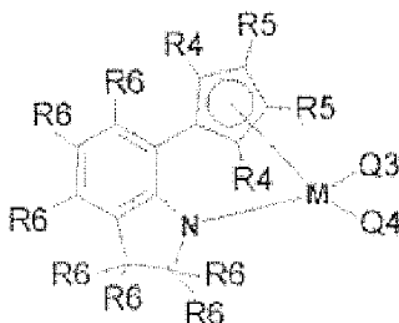
25 Q1 y Q2 son iguales o diferentes entre sí, y son independientemente un radical halógeno; un radical alquilo C1 a C20; un radical alquenoilo C2 a C20; un radical arilo C6 a C20; un radical alquilarilo C7 a C20; un radical arilalquilo C7 a C20; un radical amido de alquilo C1 a C20; un radical arilamido de C6 a C20; o un radical alquilideno de C1 a C20, respectivamente.

30 2. Método para producir un elastómero de etileno-propileno-dieno de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el compuesto de metal de transición representado por la Fórmula Química 1 es un compuesto de metal de transición representado por la Fórmula Química 2 o la Fórmula Química 3:

[Fórmula Química 2]



[Fórmula Química 3]



en Fórmula Química 2 o Fórmula Química 3,

- 5 R4 y R5 son iguales o diferentes entre sí, y son independientemente hidrógeno; un radical alquilo C1 a C20; un radical arilo C6 a C20; o un radical sililo, respectivamente;

Los R6 son iguales o diferentes entre sí, y son independientemente hidrógeno; un radical alquilo C1 a C20; un radical alqueno C2 a C20; un radical arilo C6 a C20; un radical alquilarilo C7 a C20; un radical arilalquilo C7 a C20; un radical alcoxi C1 a C20; un radical ariloxi C6 a C20; o un radical amido, respectivamente; y dos o más R6 pueden unirse entre sí para formar un anillo alifático o aromático;

- 10 Q3 y Q4 son iguales o diferentes entre sí, y son independientemente un radical halógeno; un radical alquilo C1 a C20; un radical amido de alquilo C1 a C20; o un radical arilamido de C6 a C20, respectivamente; y

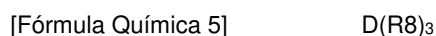
M es un metal de transición del Grupo IV.

- 15 3. El método para producir un elastómero de etileno-propileno dieno de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la composición catalítica comprende además al menos un cocatalizador seleccionado del grupo que consiste en un compuesto representado por la Fórmula Química 4, un compuesto representado por la Fórmula Química 5, y un compuesto representado por la fórmula química 6:



(en la Fórmula Química 4,

- 20 los R8 son iguales o diferentes entre sí, y son independientemente un halógeno; un hidrocarburo C1 a C20; o un hidrocarburo C1 a C20 sustituido con un halógeno; y n es un número entero de al menos dos);



(en la Fórmula Química 5, R8 es el mismo que se define en la fórmula química 4 y D es aluminio o boro); y



(en la Fórmula Química 6, L es un ácido de Lewis neutro o catiónico; y H es un átomo de hidrógeno; Z es un elemento del Grupo 13; y A₄ son iguales o diferentes entre sí, y son independientemente un grupo arilo C₆ a C₂₀ o un grupo alquilo de C₁ a C₂₀, sin sustituir o sustituido con un halógeno, un hidrocarburo C₁ a C₂₀, un grupo alcoxi, o un grupo fenoxi para al menos un átomo de hidrógeno en el mismo).

- 5 4. El método para producir un elastómero de acuerdo con la reivindicación 3, en donde la composición catalizadora se obtiene mediante un método que comprende las etapas de poner en contacto un compuesto de metal de transición representado por la Fórmula Química 1 con un compuesto representado por la Fórmula Química 4 o la Fórmula Química 5 para obtener una mezcla; y añadir a la mezcla un compuesto representado por la Fórmula Química 6.
- 10 5. El método para producir un elastómero de acuerdo con la reivindicación 4, en donde la relación molar del compuesto de metal de transición representado por la Fórmula Química 1 : el compuesto representado por la Fórmula Química 4 o la Fórmula Química 5 es de 1:5 a 1:500.
6. Método para producir un elastómero de acuerdo con la reivindicación 4, en donde la relación molar del compuesto de metal de transición representado por la Fórmula Química 1 : el compuesto representado por la Fórmula Química 6 es de 1: 1 a 1:10.
- 15 7. El método para producir un elastómero de acuerdo con la Reivindicación 1, en donde el monómero de dieno se selecciona del grupo que consiste en 5-etiliden-2-norborneno, 1,4-hexadieno y dicitopentadieno.
8. Un elastómero de etileno-propileno-dieno caracterizado porque se prepara mediante un método para producir un elastómero de acuerdo con la Reivindicación 1;
- 20 en donde el elastómero de etileno-propileno-dieno tiene una densidad de 0.850~0.895 g/cm³;
- y el elastómero de etileno-propileno-dieno tiene un contenido de etileno de al menos 20% en peso pero menos de 90% en peso, un contenido de propileno de 10 a 80% en peso, y un contenido de monómero de dieno mayor que 0 pero no más de 20% en peso.
- 25 9. El elastómero de acuerdo con la Reivindicación 8, en donde el elastómero tiene una distribución de peso molecular (M_w/M_n) de 1.5 a 15.
10. El elastómero de acuerdo con la Reivindicación 8, en donde el elastómero tiene un peso molecular promedio en peso (M_w) de 10000 a 1000000.
11. El elastómero de acuerdo con la Reivindicación 8, en donde el elastómero tiene una viscosidad Mooney de 1 a 150.