

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 700 379**

51 Int. Cl.:

**C08F 210/18** (2006.01)

**C08F 4/64** (2006.01)

**C08F 4/6592** (2006.01)

**C08F 2/00** (2006.01)

**C08F 236/20** (2006.01)

**C08F 4/659** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.11.2012 PCT/KR2012/009664**

87 Fecha y número de publicación internacional: **22.05.2014 WO14077428**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.11.2012 E 12888351 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.09.2018 EP 2902421**

54 Título: **Copolímero elástico ternario, y método de preparación del mismo**

30 Prioridad:

**14.11.2012 KR 20120128787**

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

**15.02.2019**

73 Titular/es:

**LG CHEM, LTD. (100.0%)  
128 Yeoui-daero Yeongdeungpo-gu  
Seoul 150-721, KR**

72 Inventor/es:

**YOON, SUNG-CHEOL;  
KO, JUN-SEOK;  
PARK, SUNG-HO y  
CHOI, SOO-YOUNG**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

ES 2 700 379 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**

Copolímero elástico ternario, y método de preparación del mismo

Campo técnico

5 La presente invención se refiere a un terpolímero elástico que es un copolímero de etileno, alfa-olefina y dieno, y un método de preparación del mismo. Más específicamente, la presente invención se refiere a un terpolímero elástico que puede adquirir buenas propiedades mecánicas y elasticidad (flexibilidad) al mismo tiempo, y un método de preparación del mismo.

Antecedentes

10 El caucho EPDM, un terpolímero elástico de etileno, una alfa-olefina tal como el propileno y un dieno tal como el etiliden norborneno, tiene la estructura molecular que no incluye un enlace insaturado en la cadena principal y muestra superioridad a los cauchos de dieno conjugado en general con respecto a la resistencia al clima, resistencia química, resistencia al calor, y así sucesivamente. Debido a las características, el terpolímero elástico, tal como el caucho EPDM, se ha utilizado ampliamente para materiales industriales, tal como materiales para todo tipo de partes de automóviles, cables eléctricos, mangueras para construcción u otros fines de uso, juntas, correas, parachoques, una  
15 mezcla con plásticos, etc.

El terpolímero elástico como el caucho EPDM se ha preparado principalmente mediante la copolimerización de tres monómeros diferentes en presencia de un catalizador que incluye un compuesto de vanadio, tal como un catalizador de Ziegler-Natta a base de vanadio. Sin embargo, dado que el catalizador a base de vanadio tiene una actividad catalítica baja, existe la necesidad de usar un exceso del catalizador, incrementando así adversamente el contenido de metales residuales en el copolímero. Por lo tanto, es necesario agregar el proceso de eliminación y decoloración del catalizador y también un proceso de polimerización a baja temperatura, en cuyo caso la temperatura de reacción es difícil de controlar. La verdad es que, de manera desventajosa, no es fácil controlar la tasa de absorción de los comonómeros, tal como el propileno y el dieno, y preparar un copolímero elástico con alto peso molecular y alta viscosidad. Por lo tanto, en el caso de usar el catalizador a base de vanadio, ha habido una limitación en la preparación del terpolímero elástico con diversas propiedades. Para superar este problema, recientemente se ha desarrollado un método para preparar un terpolímero elástico como el caucho EPDM utilizando un catalizador de metal de transición del grupo 4 a base de metaloceno en lugar del catalizador de Ziegler-Natta a base de vanadio.

20 Tal catalizador de metal de transición del grupo 4 muestra una alta actividad de polimerización en la polimerización de olefinas, y hace posible no solo preparar el copolímero que tiene mayor peso molecular sino también controlar la distribución del peso molecular y la composición del copolímero con facilidad. Adicionalmente, tiene la ventaja de permitir la copolimerización de diferentes comonómeros. Por ejemplo, las patentes de EE.UU. Números 5.229.478 y 6.545.088, y la patente de Corea. Nº 0.488.833 divulga que se puede obtener un terpolímero elástico que tenga un alto peso molecular con una excelente actividad de polimerización utilizando diversos catalizadores de metales del grupo 4 basados en metaloceno preparados a partir de ligandos, tales como ciclopentadienilo, indenilo, fluorenilo, y así sucesivamente.

35 Sin embargo, el uso del catalizador convencional de metal de transición del grupo 4 para la copolimerización de tres monómeros diferentes tiene la desventaja de que las unidades de repetición derivadas de los monómeros individuales se distribuyen de manera desigual en la cadena del copolímero debido a la alta reactividad al comonómero de alfa olefina. Por esta razón, de hecho, es difícil obtener un terpolímero elástico tal como el caucho EPDM con excelente elasticidad y flexibilidad.

El documento KR 20120016596 A divulga un copolímero a base de olefina que es un copolímero de monómeros a base de etileno, alfa-olefina y dieno, y cuya densidad es de 0,91 g/cm<sup>3</sup> o menos. El contenido del monómero a base de dieno es del 1% en peso o menos, sobre la base del peso total de la alfa-olefina, la distribución del peso molecular (Mw/Mn) es 1.5-5, y el índice de fusión (MI, 2.16). kg) es 0.002-0.4 g/10 min.

45 En consecuencia, ha habido una demanda sostenida para desarrollar un terpolímero elástico con buenas propiedades mecánicas y elasticidad (flexibilidad) al mismo tiempo y un método para preparar el mismo con alta productividad y rendimiento.

Resumen de la invención

50 La presente invención proporciona un terpolímero elástico que adquiere buenas propiedades mecánicas y elasticidad (flexibilidad) al mismo tiempo.

Además, la presente invención proporciona un método de preparación para terpolímero elástico que hace posible preparar el terpolímero elástico con alta productividad.

La presente invención proporciona un terpolímero elástico, que es un copolímero de 50 a 70% en peso de etileno, 25 a 45% en peso de una alfa-olefina C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>, y 2 a 10% en peso de un dieno de 5-etiliden-2-norborneno como obtenido

en presencia de un catalizador de metal de transición del grupo 4, en el que el terpolímero elástico satisface lo siguiente:

i) el peso molecular promedio en peso medido por GPC es de 100,000 a 500,000; y

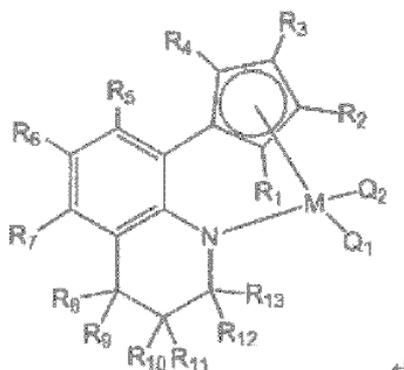
5 ii) el contenido x de etileno (% en peso) y la entalpía de cristalización y ( $\Delta H_c$ ; J/g) del copolímero medido por DSC como se ilustra en la especificación satisfacen la expresión relacional dada por  $1.55x - 80.00 \leq y \leq 1.55x - 75.00$  y

en donde  $Re * Rc$  es de 0.60 a 0.99, en donde  $Re$  es la constante de relación de reactividad que representa la distribución de etileno en el copolímero y  $Rc$  es la constante de relación de reactividad que representa la distribución de alfa-olefina en el copolímero,

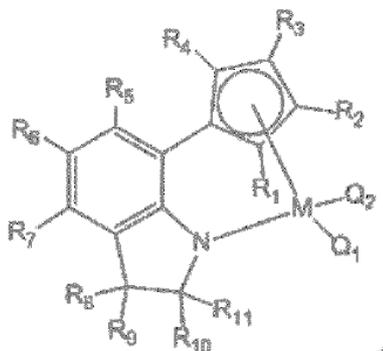
10 en donde  $Re = k11/k12$  y  $Rc = k22/k21$ , en donde  $k11$  es la constante de tasa de crecimiento cuando el etileno se une después del etileno en la cadena del copolímero;  $k12$  es la constante de tasa de crecimiento cuando la alfa-olefina se une después del etileno en la cadena del copolímero;  $k21$  es la constante de tasa de crecimiento cuando el etileno se une después de la alfa-olefina en la cadena del copolímero; y  $k22$  es la constante de tasa de crecimiento cuando la alfa-olefina se une después de la alfa-olefina en la cadena del copolímero.

15 La presente invención proporciona además un método para preparar el terpolímero elástico que comprende: copolimerizar una composición de monómero que comprende 50 a 70% en peso de etileno, 25 a 45% en peso de una alfa-olefina  $C_3-C_{20}$ , y 2 a 10% en peso de un dieno de 5-etiliden-2-norborneno, mientras se alimenta la composición continuamente en un reactor, en presencia de una composición de catalizador que comprende un primer compuesto de metal de transición representado por la siguiente Fórmula Química 1 y un segundo compuesto de metal de transición representado por la siguiente Fórmula Química 2:

[Fórmula Química 1]



[Fórmula Química 2]



20 En la Fórmula Química 1 o 2,  $R_1$  a  $R_{13}$  son iguales o diferentes entre sí e independientemente incluyen hidrógeno, un radical alquilo  $C_1-C_{20}$ , un radical alquenilo  $C_2-C_{20}$ , un radical arilo  $C_6-C_{20}$ , un radical sililo, un radical alquilarilo  $C_7-C_{20}$ , un radical arilalquilo  $C_7-C_{20}$ , o un radical metaloide de un metal del grupo 4 sustituido con hidrocarbilo, en donde dos grupos adyacentes diferentes de  $R_1$  a  $R_{13}$  están conectados entre sí a través de un radical alquilideno que incluye un radical alquilo  $C_1-C_{20}$  o un radical arilo  $C_6-C_{20}$  para formar un anillo alifático o un anillo aromático;

M es un metal de transición del grupo 4; y

Q<sub>1</sub> y Q<sub>2</sub> son iguales o diferentes entre sí e independientemente incluyen un radical halógeno, un radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, un radical alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>, un radical arilo C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>, un radical alquilarilo C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>, un radical alquilarilalquilo C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub> radical, un radical alquilamido C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> o un radical arilamido C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>.

Descripción detallada de las realizaciones.

- 5 De aquí en adelante, se proporcionará una descripción detallada de un terpolímero elástico y un método para preparar el mismo de acuerdo con realizaciones de ejemplo de la presente invención.

10 A menos que se especifique otra cosa, el término "terpolímero elástico" utilizado en esta especificación se puede definir de la siguiente manera. El término "terpolímero elástico" puede referirse a cualquier copolímero elástico (por ejemplo, copolímero aleatorio entrecruzable) preparado por copolimerización de tres monómeros diferentes de etileno, una alfa-olefina C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub> y un dieno. Un ejemplo representativo del "terpolímero elástico" es el caucho EPDM que es un copolímero de etileno, propileno y un dieno. Sin embargo, el término "terpolímero elástico" no se limita solo al copolímero de tres monómeros, sino que, por supuesto, puede incluir cualquier copolímero elástico preparado a partir de etileno, al menos un monómero que pertenece a la categoría de alfa-olefina y al menos un monómero que pertenece a la categoría de dieno.

- 15 De acuerdo con una realización de ejemplo de la presente invención, se proporciona un terpolímero elástico, que es un copolímero de 50 a 70% en peso de etileno, 25 a 45% en peso de una alfa-olefina C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>, y 2 a 10% en peso de un dieno de 5-etiliden-2-norborneno obtenido en presencia de un catalizador de metal de transición del grupo 4, donde el terpolímero elástico satisface lo siguiente:

i) el peso molecular promedio en peso medido por GPC es de 100,000 a 500,000; y

- 20 ii) el contenido x de etileno (% en peso) y la entalpía de cristalización y ( $\Delta H_c$ ; J/g) del copolímero medido por DSC satisfacen la expresión relacional dada por  $1.55x - 80.00 \leq y \leq 1.55x - 75.00$ , en donde  $Re * Rc$  es de 0.60 a 0.99, en donde  $Re$  es la constante de la relación de reactividad que representa la distribución de etileno en el copolímero y  $Rc$  es la constante de la relación de reactividad que representa la distribución de alfa-olefina en el copolímero,

25 en donde  $Re = k_{11}/k_{12}$  y  $Rc = k_{22}/k_{21}$ , en donde  $k_{11}$  es la constante de tasa de crecimiento cuando el etileno se une después del etileno en la cadena del copolímero;  $k_{12}$  es la constante de tasa de crecimiento cuando la alfa-olefina se une después del etileno en la cadena del copolímero;  $k_{21}$  es la constante de tasa de crecimiento cuando el etileno se une después de la alfa-olefina en la cadena del copolímero; y  $k_{22}$  es la constante de tasa de crecimiento cuando la alfa-olefina se une después de la alfa-olefina en la cadena del copolímero.

30 El terpolímero elástico de acuerdo con una realización de ejemplo, que es un polímero preparado por copolimerización de tres monómeros diferentes de etileno, alfa-olefina y dieno, tiene un peso molecular promedio en peso relativamente alto de aproximadamente 100,000 a 500,000, o aproximadamente 1,500,000 a 400,000, o 200,000 a 300,000 según lo medido por GPC. Tal alto peso molecular promedio en peso resulta de la alta actividad de los catalizadores de metales de transición del grupo 4, tal como, por ejemplo, los compuestos de metales de transición primero y segundo mencionados después representados por las Fórmulas Químicas 1 y 2 que pertenecen a los catalizadores de metaloceno. Como el terpolímero elástico de acuerdo con una realización de ejemplo tal como, por ejemplo, el caucho EPDM tiene un alto peso molecular, puede mostrar buenas propiedades mecánicas.

35 Además, el terpolímero elástico de acuerdo con una realización de ejemplo puede satisfacer la expresión relacional dada por  $1.55x - 80.00 \leq y \leq 1.55x - 75.00$ , donde x es el contenido de etileno (% en peso) e y es la entalpía de cristalización ( $\Delta H_c$ ; J/g) medida por DSC. Para un ejemplo específico, puede satisfacer la expresión relacional dada por  $y = 1.55x - 78.06$ .

40 En cuanto al terpolímero elástico de una realización de ejemplo que satisface la relación anterior, el grado de cristalización con respecto al contenido de etileno no es tan alto, pero puede estar en un rango optimizado. Como el terpolímero elástico de una realización de ejemplo tiene el grado de cristalización con respecto al contenido de etileno en el rango optimizado, puede mostrar una mayor elasticidad y flexibilidad, así como buenas propiedades mecánicas.

45 Por lo tanto, el terpolímero elástico de una realización de ejemplo se puede preparar con alta productividad y rendimiento, que son peculiares a, por ejemplo, el catalizador de metal de transición del grupo 4 que pertenece a la categoría del catalizador de metaloceno, tiene un alto peso molecular y por lo tanto buenas propiedades mecánicas y resuelve los problemas con el caucho EPDM convencional preparado en presencia del catalizador de metal de transición del grupo 4 a base de metaloceno, adquiriendo así una buena elasticidad y flexibilidad al mismo tiempo.

50 Por lo tanto, el terpolímero elástico de una realización de ejemplo se puede usar preferiblemente como un caucho EPDM preparado usando el catalizador de metal de transición del grupo 4.

55 Por otra parte, en el terpolímero elástico de una realización de ejemplo, la expresión relacional del contenido x de etileno y la entalpía de cristalización y se pueden medir de la siguiente manera. En primer lugar, se preparan al menos dos terpolímeros elásticos diferentes con diferentes contenidos de etileno en el rango definido anteriormente de contenido de etileno mediante polimerización. Luego, los datos de la curva DSC para cada copolímero se adquieren con un instrumento de medición DSC como, por ejemplo, PerkinElmer DSC 6000, etc. Tales datos de la curva DSC

se pueden adquirir, por ejemplo, en la forma que se muestra en la FIG. 2. Para obtener los datos de la curva DSC, se lleva a cabo un análisis de DSC calentando cada muestra de copolímero a aproximadamente 100 °C a una tasa de aproximadamente 0 °C a aproximadamente 20 °C por minuto, manteniendo la temperatura correspondiente durante aproximadamente 2 minutos y luego se enfría hasta aproximadamente -150 °C a una tasa de aproximadamente -10 °C/min. Los datos de la curva DSC así obtenidos pueden utilizarse para calcular la entalpía de cristalización y la temperatura de cristalización media  $T_c$  (°C).

Los datos para cada copolímero se muestran trazando el contenido de etileno del copolímero en el eje x y la entalpía de cristalización medida para el copolímero en el eje y. Los datos se someten luego a regresión lineal para determinar la expresión relacional del contenido x de etileno y la entalpía y de cristalización. Un ejemplo de la expresión relacional de x e y es como se ilustra en la FIG. 3.

A partir de la expresión relacional de x e y en el terpolímero elástico de una realización de ejemplo obtenida por el método descrito anteriormente, se puede ver que el terpolímero elástico tiene una entalpía de cristalización más baja con respecto al contenido de etileno que el caucho EPDM existente usando el catalizador de metal de transición del grupo 4. Esto también muestra que el terpolímero elástico puede satisfacer la expresión relacional dada por  $y \leq 1.55x - 75.00$ . Por lo tanto, el terpolímero elástico de una realización de ejemplo puede prepararse para mostrar una buena elasticidad y flexibilidad al mismo tiempo, además de buenas propiedades mecánicas como resultado del alto peso molecular. El terpolímero elástico se puede usar preferiblemente como caucho EPDM o similar, ya que se prepara utilizando un catalizador de metal de transición del grupo 4, por lo que no solo tiene alta productividad y rendimiento y buenas propiedades mecánicas, sino también para mostrar una mayor elasticidad y flexibilidad según sea necesario para el caucho EPDM. Además, el terpolímero elástico también satisface la expresión relacional dada por  $1.55x - 80.00 \leq y$ , y por lo tanto, adquiere la entalpía de cristalización a un nivel mínimo o superior con respecto al contenido de etileno, por lo que puede mostrar las propiedades mecánicas adecuadas y la resistencia al calor según sea necesario para el caucho EPDM.

Y, el terpolímero elástico satisface la expresión relacional especificada anteriormente del contenido de etileno y la entalpía de cristalización en todos los rangos de contenido de los monómeros que conducen a las propiedades apropiadas requeridas para el caucho EPDM o similares, que es del 50 al 70% en peso de etileno, 25 a 45% en peso de una alfa-olefina  $C_3-C_{20}$ , y 2 a 10% en peso de un dieno. Por lo tanto, el terpolímero elástico puede adquirir preferiblemente mayor elasticidad y flexibilidad como el caucho EPDM. Cuando el contenido de cada monómero está fuera del rango definido anteriormente, el terpolímero elástico no puede adquirir propiedades apropiadas como el caucho EPDM ni satisfacer la expresión relacional especificada anteriormente del contenido de etileno y la entalpía de cristalización.

El terpolímero elástico de una realización de ejemplo también tiene una característica de que el producto de la constante de relación de reactividad  $Re$  representa el estado de distribución de etileno en el copolímero y la constante de relación de reactividad  $Rc$  que representa el estado de distribución de alfa-olefina en el copolímero, es decir,  $Re * Rc$  es de 0.60 a 0.99, o aproximadamente 0.80 a 0.95.

Del valor específico anterior,  $Re = k_{11}/k_{12}$  y  $Rc = k_{22}/k_{21}$ , donde  $k_{11}$  es la constante de la tasa de crecimiento cuando el etileno viene después del etileno en la cadena del copolímero;  $k_{12}$  es la constante de tasa de crecimiento cuando la alfa-olefina viene después del etileno en la cadena del copolímero;  $k_{21}$  es la constante de tasa de crecimiento cuando el etileno viene después de la alfa-olefina en la cadena del copolímero; y  $k_{22}$  es la constante de tasa de crecimiento cuando la alfa-olefina viene después de la alfa-olefina en la cadena del copolímero.

Las constantes de tasa de crecimiento individual, es decir,  $k_{11}$ ,  $k_{12}$ ,  $k_{21}$  y  $k_{22}$  pueden medirse analizando cada copolímero utilizando  $^{13}C$ -RMN. Por ejemplo, el valor de  $Re * Rc$  se puede calcular a partir de los resultados del análisis de  $^{13}C$ -RMN de acuerdo con el análisis de Secuencia de Tríada utilizando el método de Randall [Journal of Polymer Science: Polymer Physics edición, 1973, 11, 275-287] y El método de Kakugo [Macromoléculas 1982, 15, 1150].

Cuando el valor de  $Re * Rc$  es de 0.60 a 0.99, significa que es muy probable que la cadena del copolímero tenga alfa-olefina después del etileno y etileno después de la alfa-olefina, lo que lleva a una distribución alterna de etileno y alfa-olefina. Por el contrario, cuando el valor de  $Re * Rc$  es aproximadamente 1, significa que la cadena del copolímero tiene una distribución aleatoria de los monómeros de etileno y alfa-olefina. Cuando el valor de  $Re * Rc$  es mayor que aproximadamente 1, significa que los monómeros del mismo tipo se unen para formar la cadena de copolímero en forma de un copolímero de bloque.

Como el valor de  $Re * Rc$  es de 0.60 a 0.99, o aproximadamente de 0.80 a 0.95, el terpolímero elástico de una realización de ejemplo puede tener la disposición de los monómeros de una manera uniforme y alterna. Esto lleva a que el grado de cristalización no sea tan alto, por lo que el copolímero puede mostrar una mayor elasticidad y flexibilidad según lo requerido para el caucho EPDM o similar.

Por otro lado, la temperatura de cristalización  $T_c$  del terpolímero elástico de una realización de ejemplo medida por el método DSC puede estar en el rango de -55 a 30 °C o aproximadamente -40 a 15 °C. A este respecto, la temperatura de cristalización se puede medir de una manera para obtener los datos de la curva DSC en el método descrito anteriormente y luego calcular la temperatura de cristalización promedio a partir de los datos de la curva DSC. Como

el copolímero tiene un rango de temperatura de cristalización tal, puede mostrar una buena elasticidad y flexibilidad y una capacidad de procesamiento y una resistencia al calor mejoradas como el caucho EPDM o similar. Cuando la temperatura de cristalización es extremadamente baja, el terpolímero elástico puede deteriorarse en la resistencia al calor. Por el contrario, cuando la temperatura de cristalización es extremadamente alta, el terpolímero elástico puede deteriorarse en la elasticidad o similar.

5

Y, el terpolímero elástico de una realización de ejemplo puede tener una densidad en el rango para adquirir propiedades apropiadas como el caucho EPDM o similar, por ejemplo, aproximadamente 0.840 a 0.895 g/cm<sup>3</sup> o aproximadamente 0.850 a 0.890 g/cm<sup>3</sup>.

Además, el terpolímero elástico de una realización de ejemplo puede tener una viscosidad Mooney (ML<sub>1+4</sub> a 125 °C) en el rango para adquirir propiedades apropiadas como el caucho EPDM o similar, por ejemplo, aproximadamente 1 a 180, o aproximadamente 5 a 150, aproximadamente 20 a 130.

10

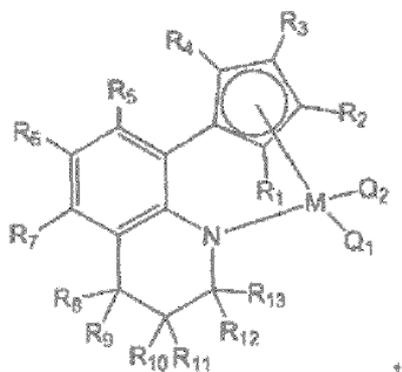
Y, en el terpolímero elástico de una realización, la alfa-olefina puede ser al menos una alfa-olefina C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub> seleccionada de propileno, 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-deceno, 1-undeceno, 1-dodeceno, 1-trideceno, 1-tetradeceno, 1-pentadeceno, 1-hexadeceno, 1-heptadeceno, 1-nonadeceno, 9-metil-1-deceno, 11-metil-1-dodeceno, 12-etil-1-tetradeceno, y así sucesivamente. Entre ellos, el propileno, el 1-buteno, el 1-hexeno o el 1-octeno se pueden usar adecuadamente como la alfa-olefina C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>. Además, se pueden usar monómeros a base de dieno no conjugado como el dieno.

15

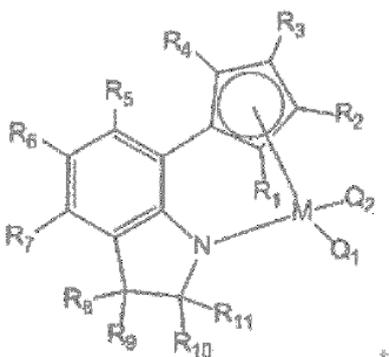
De acuerdo con otra realización de ejemplo de la presente invención, se proporciona un método para preparar el terpolímero elástico descrito anteriormente de una realización de ejemplo. El método de preparación del terpolímero elástico comprende copolimerizar una composición de monómero que comprende 50 a 70% en peso de etileno, 25 a 45% en peso de una alfa-olefina C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub> y 2 a 10% en peso de un dieno de 5-etiliden-2-norborneno, mientras alimenta la composición continuamente en un reactor, en presencia de una composición de catalizador que comprende un primer compuesto de metal de transición representado por la siguiente Fórmula Química 1 y un segundo compuesto de metal de transición representado por la siguiente Fórmula Química 2:

20

**[Fórmula Química 1]**



**[Fórmula Química 2]**



25

En la Fórmula Química 1 o 2, R<sub>1</sub> a R<sub>13</sub> son iguales o diferentes entre sí e independientemente incluyen hidrógeno, un radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, un radical alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>, un radical arilo C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>, un radical sililo, un radical alquilarilo C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>, un radical arilalquilo C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub> o un radical metaloide de un metal del grupo 4 sustituido con hidrocarbilo, donde dos grupos adyacentes diferentes de R<sub>1</sub> a R<sub>13</sub> están conectados entre sí a través de un radical alquilideno que incluye un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> radical o un radical arilo C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> para formar un anillo alifático o un anillo aromático;

M es un metal de transición del grupo 4; y

Q<sub>1</sub> y Q<sub>2</sub> son iguales o diferentes entre sí e independientemente incluyen un radical halógeno, un radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, un radical alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>, un radical arilo C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>, un radical alquilarilo C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>, un radical alquilarilalquilo C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>, un radical alquilamido C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, o un radical arilamido C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>.

- 10 Como se reconoce en los siguientes ejemplos, el terpolímero elástico de una realización de ejemplo que satisface el rango de alto peso molecular y la expresión relacional definida anteriormente del contenido de etileno y la entalpía de cristalización como se mencionó anteriormente se puede obtener con alto rendimiento y productividad utilizando un contenido definido de monómeros, a saber, 50 a 70% en peso de etileno, 25 a 45% en peso de una alfa-olefina C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>, y t 2 a 10% en peso de un dieno y copolimerización de los monómeros a través del proceso de polimerización
- 15 continua en presencia de dos catalizadores de metales de transición diferentes representados por las Fórmulas químicas 1 y 2, respectivamente.

Puede deberse a la alta actividad catalítica de los dos catalizadores diferentes y la alta reactividad de los comonómeros. Los catalizadores específicos de los compuestos de metales de transición primero y segundo tienen una buena actividad catalítica como catalizadores de metales de transición del grupo 4 y, por lo tanto, muestran una alta selectividad y reactividad de copolimerización particularmente a los comonómeros tales como alfa-olefinas y dienos. Usando los dos catalizadores diferentes, la copolimerización se puede llevar a cabo de tal manera que el dieno se distribuye uniformemente en la cadena del copolímero con un contenido relativamente alto. La razón es probablemente que los alrededores de los sitios metálicos de los catalizadores específicos de la Fórmula Química 1 o 2 se mantienen muy estables con un anillo de 5 miembros firme y una estructura de anillo de 6 miembros por medio del grupo amido a base de quinolina, proporcionando así una característica estructural que los monómeros son fácilmente accesibles.

Además, los comonómeros, especialmente los dienos, pueden distribuirse en la cadena del copolímero de manera más uniforme utilizando los dos catalizadores diferentes de los compuestos de metales de transición primero y segundo y llevando a cabo la copolimerización en un proceso continuo mientras se proporciona la composición de monómero que incluye los monómeros continuamente en el reactor.

Como resultado, se puede preparar un terpolímero elástico que tenga un alto peso molecular con una distribución uniforme y alterna de monómeros con alta productividad y rendimiento. Debido a la característica de que los monómeros están distribuidos de manera uniforme y alterna, el terpolímero elástico así obtenido puede tener el grado de cristalización con respecto al contenido de etileno optimizado para no ser tan alto y, por lo tanto, cumplir con las características de una realización de ejemplo, la expresión relacional dado por  $1.55x - 80.00 \leq y \leq 1.55x - 75.00$ , donde x es el contenido de etileno e y es la entalpía de cristalización, y la característica de que el valor de  $Re * Rc$  es de 0.60 a 0.99.

Además, al controlar el contenido de los monómeros dentro de un rango optimizado, es decir de 50 a 70% en peso de etileno, 25 a 45% en peso de una alfa-olefina C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>, y 2 a 10% en peso de un dieno, los monómeros se pueden distribuir de manera más uniforme y alternativamente en la cadena del copolímero. Esto hace posible preparar efectivamente un terpolímero elástico que satisface las características de una realización de ejemplo.

Por lo tanto, de acuerdo con el método de preparación de otra realización de ejemplo, el terpolímero elástico de una realización de ejemplo se puede preparar con alta productividad y rendimiento y muy preferiblemente como el caucho EPDM que se prepara utilizando el catalizador de metal de transición del grupo 4 y mostrando buenas propiedades mecánicas y más elasticidad mejorada al mismo tiempo.

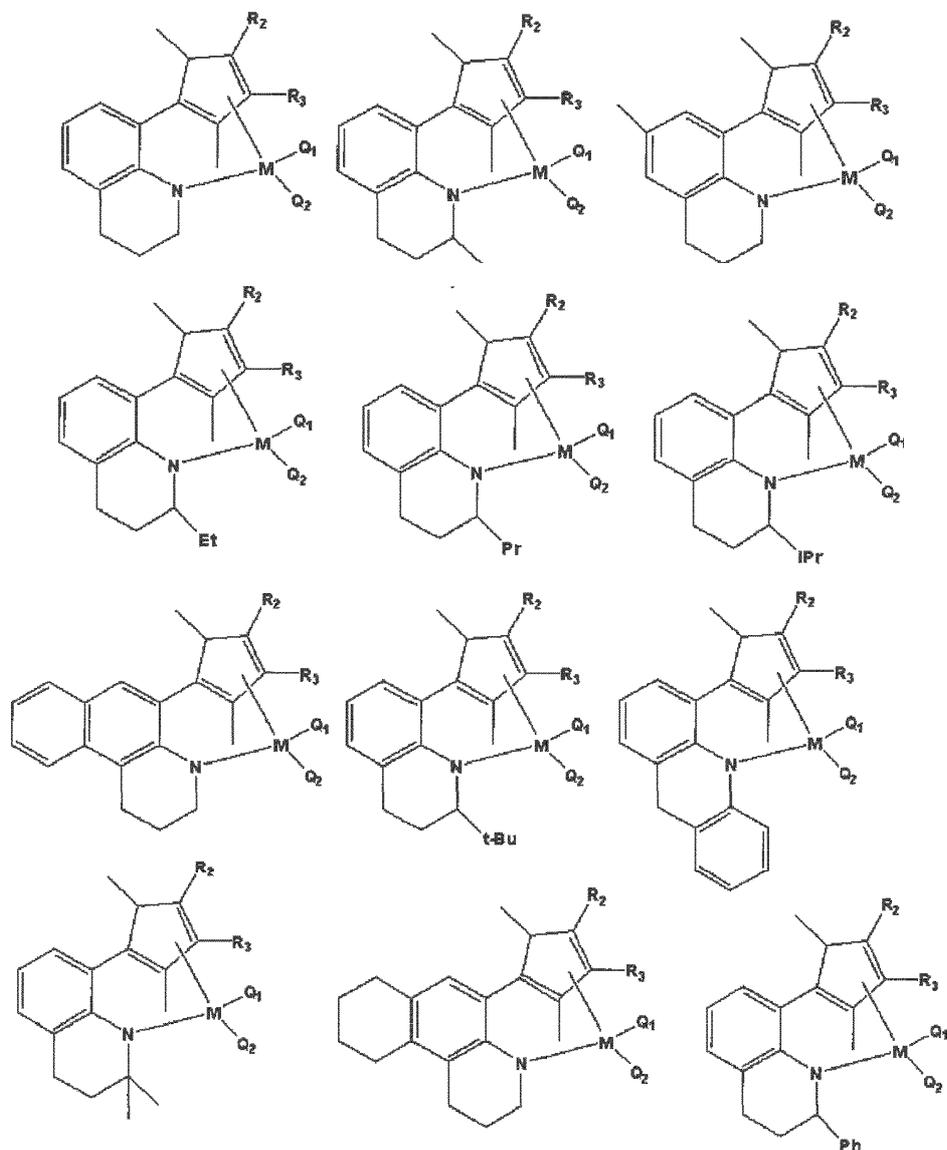
Sin embargo, en el caso de no usar los dos catalizadores diferentes divulgados anteriormente, usar solo uno de los catalizadores, o salir del rango de contenido apropiado definido anteriormente de los monómeros, especialmente el dieno, el producto de terpolímero elástico final no puede satisfacer el alto rango de peso molecular, ni la expresión relacional del contenido x de etileno ni la entalpía de cristalización, según lo indicado por  $1.55x - 80.00 \leq y \leq 1.55x - 75.00$ .

De aquí en adelante, se dará una descripción más detallada a continuación del primer y segundo compuestos de metales de transición representados por las Fórmulas químicas 1 y 2, respectivamente, en el método de preparación del terpolímero elástico de acuerdo con otra realización de ejemplo.

En las Fórmulas químicas 1 y 2, el hidrocarbilo puede referirse a un grupo funcional monovalente de hidrocarburo del cual se elimina el átomo de hidrógeno. Por ejemplo, el hidrocarbilo puede referirse inclusive a un alquilo tal como etilo, etc. o un arilo tal como fenilo, etc.

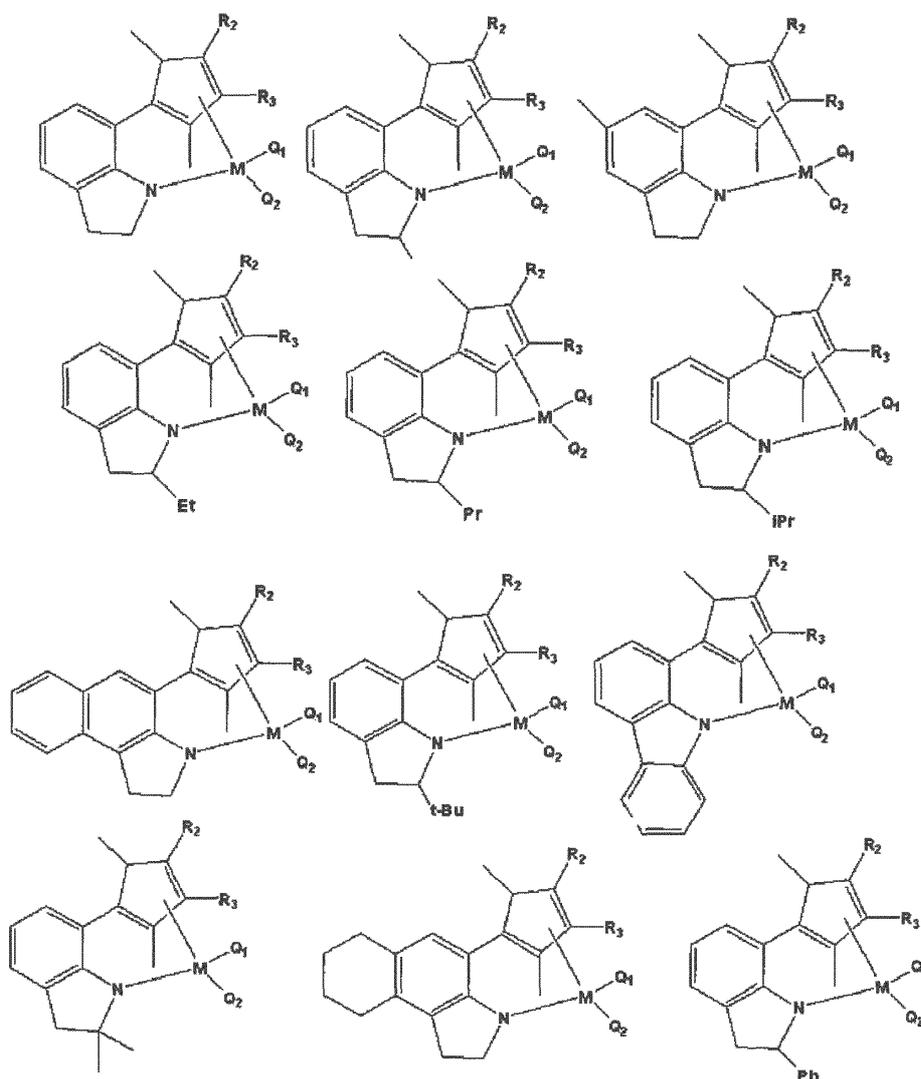
En las fórmulas químicas 1 y 2, el metaloide es un elemento que muestra características intermedias de metal y no metal. Por ejemplo, el metaloide puede referirse a arsénico, boro, silicio, telurio, y así sucesivamente. Y, M puede denotar un elemento de metal de transición del grupo 4, tal como, por ejemplo, titanio, zirconio, hafnio, etc.

- 5 Entre los compuestos de metales de transición primero y segundo, el primer compuesto de metal de transición representado por la Fórmula Química 1 puede ser al menos uno seleccionado adecuadamente del grupo que consiste en los compuestos representados por las siguientes fórmulas químicas:



- 10 En las fórmulas químicas, R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> son iguales o diferentes entre sí e incluyen independientemente hidrógeno o un radical metilo; M es un metal de transición del grupo 4; y Q<sub>1</sub> y Q<sub>2</sub> son iguales o diferentes entre sí e incluyen independientemente un radical metilo, un radical dimetilimido o un radical cloro.

- 15 Adicionalmente, el segundo compuesto de metal de transición representado por la Fórmula Química 2 puede ser al menos un compuesto seleccionado adecuadamente del grupo que consiste en los compuestos representados por las siguientes fórmulas químicas:



5 En las fórmulas químicas, R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> son iguales o diferentes entre sí e incluyen independientemente hidrógeno o un radical metilo; M es un metal de transición del grupo 4; y Q<sub>1</sub> y Q<sub>2</sub> son iguales o diferentes entre sí e incluyen independientemente un radical metilo, un radical dimetilimido o un radical cloro.

Por otro lado, la composición catalizadora utilizada en el método de preparación de otra realización de ejemplo puede incluir además al menos un compuesto cocatalizador seleccionado del grupo que consiste en los compuestos representados por la siguiente fórmula química 3, 4 o 5 además del primero y segundo compuestos de metales de transición:

10 [Fórmula Química 3]  $-[Al(R)-O]_n-$

En la Fórmula Química 3, R es igual o diferente entre sí e incluye independientemente un halógeno, un hidrocarburo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> o un hidrocarburo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> sustituido con un halógeno; y n es un entero de al menos 2,

[Fórmula Química 4]  $D(R)_3$

En la fórmula química 4, R es como se define en la fórmula química 3; y D es aluminio o boro,

15 [Fórmula Química 5]  $[L-H]^+[ZA_4]^-$  or  $[L]^+[ZA_4]^-$

En la Fórmula Química 5, L es un ácido de Lewis neutro o catiónico; H es hidrógeno; Z es un elemento del grupo 13; A es igual o diferente entre sí e incluye independientemente un grupo arilo C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> o un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> en el que al menos un átomo de hidrógeno está sustituido por un átomo de halógeno, un hidrocarburo, alcoxi o fenoxi C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> o no sustituido.

20 Entre los compuestos de cocatalizadores, los ejemplos del compuesto representado por la Fórmula Química 3 pueden incluir metilaluminoxano, etilaluminoxano, isobutilaluminoxano, butilaluminoxano, etc.

Ejemplos del compuesto representado por la Fórmula Química 4 pueden incluir trimetil aluminio, trietilaluminio, triisobutilaluminio, tripropil aluminio, tributilaluminio, dimetilcloro aluminio, triisopropilaluminio, tri-s-butil aluminio, triciclopentil aluminio, tripentilaluminio, triisopentilaluminio, trihexil aluminio, trioctil aluminio, etildimetil aluminio, metildietil aluminio, trifenil aluminio, tri-p-toluil aluminio, metóxido de dimetil aluminio, etóxido de dimetil aluminio, trimetil boro, trietil boro, triisobutil boro, tripropil boro, tributil boro, etc. Entre estos compuestos, se puede usar adecuadamente trimetil aluminio, trietil aluminio o triisobutil aluminio.

El compuesto representado por la Fórmula Química 5 puede incluir un anión no coordinante capaz de coexistir con un catión que es un ácido de Bronsted. Un anión adecuado es el que tiene un tamaño relativamente grande e incluye un compuesto complejo coordinador único que incluye un metaloide. Particularmente, se está usando ampliamente un compuesto que incluye un solo átomo de boro en la parte aniónica. A este respecto, una sal que tiene un anión que incluye un compuesto complejo coordinante que incluye un solo átomo de boro se puede usar adecuadamente como el compuesto representado por la Fórmula Química 5.

Ejemplos de compuestos de la Fórmula Química 5 pueden incluir sales de trialquilamonio, tales como tetrakis(pentafluorofenil)borato de trimetilamonio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de trietilamonio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de tripropilamonio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de tri(n-butil)amonio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de tri(2-butil)amonio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio, n-butiltris(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio, benciltris(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetrakis(4-(t-butildimetilsilil)-2,3,5,6-tetrafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetrakis(4-trisopropilsilil)-2,3,5,6-tetrafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio, tris(pentafluorofenil)borato pentafluorofenoxi 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 tripropilamonio, 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 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 metildidecilamonio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de metildidodecilamonio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de metilditetradecilamonio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de metildihexadecilamonio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de metildiocetadecilamonio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de metildieicosilamonio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de tridecilamonio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de tridodecilamonio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de tritetradecilamonio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de trihexadecilamonio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de trioctadecilamonio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de trieicosilamonio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de decildi(n-butil)amonio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de dodecildi(n-butil)amonio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de cotadecildi(n-butil)amonio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de N,N-didodecilanilinio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de N-metil-N-dodecilanilinio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de metildi(dodecil)amonio, etc.

Ejemplos de la sal de dialquilamonio pueden incluir tetrakis(pentafluorofenil)borato de di-(i-propil)amonio, tetrakis(pentafluorofenil) borato de diciclohexilamonio, etc.

Ejemplos de la sal de carbonilo pueden incluir tetrakis(pentafluorofenil)borato de tropilio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de trifenilmetilio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de benceno (diazonio), etc.

En el método de preparación del terpolímero elástico descrito anteriormente, la composición catalizadora se puede preparar por el método, por ejemplo, incluyendo las etapas de poner el primer y segundo compuestos de metales de transición en contacto con el compuesto cocatalizador de la Fórmula Química 3 o 4 para obtener una mezcla; y agregar el cocatalizador de la Fórmula Química 5 a la mezcla.

En la composición de catalizador, la relación molar del primer compuesto de metal de transición al segundo compuesto de metal de transición puede ser de aproximadamente 10:1 a 1:10. La relación molar del primer y segundo compuestos de metales de transición al compuesto cocatalizador de la Fórmula Química 3 o 4 puede ser de aproximadamente 1:5 a 1:500. Y, la relación molar del primer y segundo compuestos de metales de transición al compuesto cocatalizador de la Fórmula Química 5 puede ser de aproximadamente 1:1 a 1:10.

En el método de preparación del terpolímero elástico, la composición de catalizador puede comprender además un disolvente de reacción. El disolvente de reacción puede incluir, pero no se limita a, un disolvente hidrocarburo, tal como pentano, hexano o heptano; o un disolvente aromático, tal como benceno o tolueno.

Como se describió anteriormente, la alfa-olefina incluida en la composición del monómero puede ser propileno, 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-deceno, 1-undeceno, 1-dodeceno, etc.; y el dieno puede ser un monómero a base de dieno no conjugado. Entre estos, se pueden seleccionar los monómeros usados comúnmente en la preparación del caucho EPDM. Por ejemplo, se usa propileno como monómero de alfa-olefina, y se usa 5-etiliden-2-norborneno como monómero de dieno.

En el método de preparación del copolímero de acuerdo con otra realización de ejemplo, la etapa de copolimerización se puede llevar a cabo a una temperatura de aproximadamente 80 a 200°C o aproximadamente de 100 a 160°C. Dicha copolimerización se puede llevar a cabo de acuerdo con el método de polimerización en solución, en particular, el método de polimerización en solución continua. A este respecto, la composición de catalizador mencionada anteriormente se puede usar en forma de un catalizador homogéneo disuelto en la solución.

Para llevar a cabo el proceso de polimerización en solución continua, la etapa de copolimerización se puede llevar a cabo mientras se alimenta continuamente la composición de monómero mencionada anteriormente, los compuestos de metales de transición primero y segundo, y la composición del catalizador que incluye selectivamente un compuesto cocatalizador en estado líquido en el reactor. y descargando continuamente el terpolímero elástico resultante del reactor.

Tal proceso de polimerización en solución continua permite que los monómeros individuales se distribuyan en una disposición más uniforme y alterna en la cadena del copolímero. Esto puede llevar a la preparación de un terpolímero elástico que satisface las características de la una realización de ejemplo de manera más efectiva con alta productividad y rendimiento.

De acuerdo con la presente invención, tal como se describió anteriormente, se puede preparar un terpolímero elástico utilizando un catalizador de metal de transición del grupo 4 para adquirir buenas propiedades mecánicas y una elasticidad y flexibilidad más elevadas, y por lo tanto se puede usar muy preferiblemente como caucho EPDM o similar.

De acuerdo con la presente invención, se proporciona un método para preparar el terpolímero elástico con alta productividad y rendimiento.

El terpolímero elástico preparado de acuerdo con la presente invención puede superar las limitaciones del caucho EPDM preparado utilizando el catalizador de metal de transición del grupo 4 a base de metaloceno existente y adquirir una buena elasticidad y flexibilidad, así como otras propiedades. Esto no solo puede sacar lo mejor del catalizador de metal de transición del grupo 4, sino que también hace que el terpolímero elástico se use muy preferiblemente como caucho EPDM o similar.

Breve descripción de los dibujos

La FIG. 1 muestra los datos de la curva DSC de un terpolímero elástico preparado en el Ejemplo comparativo 1.

La FIG. 2 muestra los datos de la curva DSC de un terpolímero elástico preparado en el Ejemplo 2.

La FIG. 3 es un gráfico que muestra la expresión relacional del contenido x de etileno y la entalpía y de cristalización en los respectivos terpolímeros elásticos preparados en los Ejemplos 1 a 6 y los Ejemplos Comparativos 1 y 2.

## Ejemplos

<Síntesis de ligandos y compuestos de metales de transición>

Los reactivos orgánicos y los disolventes, tal como se utilizan en el presente documento, se adquirieron de Aldrich Chemical Company Inc. y Merck Chemicals Ltd. y se purificaron de acuerdo con el método estándar. Todas las etapas de síntesis se llevaron a cabo mientras se bloqueaba el contacto con el aire o la humedad, para mejorar la reproducibilidad de los experimentos. Para la identificación de la estructura de un compuesto, se utilizaron un espectrómetro de resonancia magnética nuclear (RMN) de 400 MHz y un espectrómetro de rayos X para obtener espectros y diagramas.

En los siguientes ejemplos, el primer y segundo compuestos de metales de transición fueron [(1,2,3,4-tetrahidroquinolin-8-il)tetrametilciclopentadienil-eta5,kapa-N]titanio dimetilo y [(2-metilindolin-7-il)tetrametilciclopentadienil-eta5,kapa-N]titanio dimetilo, respectivamente; y el compuesto cocatalizador era tetrakis (pentafluorofenil) borato de N, N-dimetilanilinio o triisobutil aluminio. Los compuestos de metales de transición primero y segundo como se usan en el presente documento se prepararon de la misma manera que se describe en los Ejemplos 2 y 14 de la patente coreana No. 0,976,131, y el cocatalizador como se usa en el presente documento se preparó de la misma manera que se describe en el Ejemplo 9 de la patente coreana No. 0,820,542.

### <Ejemplos 1 a 6> Preparación de terpolímero elástico de etileno, propileno y 5-etiliden-2-norborneno.

La reacción de copolimerización de etileno, propileno y 5-etiliden-2-norborneno se llevó a cabo continuamente en un reactor de presión de 2 L. El hexano, tal como disolvente de polimerización, se introdujo de manera continua en el reactor a través del fondo a una tasa de 7.6 kg por hora y se extrajo continuamente de la parte superior del reactor.

[(1,2,3,4-Tetrahidroquinolin-8-il) tetrametilciclopentadienil-eta5,kapa-N]titanio dimetilo y [(2-Metilindolin-7-il) tetrametilciclopentadienil-eta5,kapa-N]titanio dimetilo como disuelto en hexano se utilizaron como el primer y segundo compuestos de metales de transición y se introdujeron en el reactor a una tasa de 51 a 54  $\mu\text{mol}$  por hora. El tetrakis

(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio disuelto en tolueno se utilizó como el compuesto cocatalizador y se introdujo en el reactor a una tasa de 255 a 270  $\mu\text{mol}$  por hora. Además, se utilizó triisobutil aluminio disuelto en hexano como un compuesto cocatalizador adicional y se introdujo en el reactor a una tasa de 4,080 a 4,200  $\mu\text{mol}$  por hora.

5 Para la copolimerización de monómeros, el etileno, el propileno y el 5-etiliden-2-norborneno se alimentaron continuamente al reactor a una tasa de 950 g por hora, 820 a 950 g por hora y 86 a 129 g por hora, respectivamente.

La temperatura de copolimerización en el reactor se mantuvo en el rango de 120 a 140  $^{\circ}\text{C}$ , mientras que la tasa de alimentación de 5-etiliden-2-norborneno se incrementó en 1 mL/min a 0.5 mL/min a aproximadamente 140  $^{\circ}\text{C}$ .

10 Bajo las condiciones definidas anteriormente, el proceso de copolimerización se llevó a cabo de la manera de la polimerización en solución continua para preparar continuamente terpolímeros elásticos de los Ejemplos 1 a 6 en el estado de solución homogénea. Después de la suspensión de la reacción de polimerización en etanol, la solución polimerizada extraída de la parte superior del reactor se secó en un horno de vacío bajo vacío para producir cada polímero de los Ejemplos 1 a 6.

15 Para los polímeros individuales así obtenidos, el contenido de cada monómero, la actividad de los catalizadores y el peso molecular promedio en peso de los polímeros se presentan en la Tabla 1. A este respecto, el peso molecular promedio en peso de cada polímero se midió con PL GPC 220 equipado con tres columnas de lecho mixto lineales fabricadas por Polymer Laboratory Ltd. La medición se realizó a 160  $^{\circ}\text{C}$  utilizando 1,2,4-triclorobenceno como disolvente al flujo de 1,0 ml/min.

[Tabla 1]

	Contenido de etileno (% en peso)	Contenido de propileno (% en peso)	Contenido de 5-etiliden-2-norborneno (% en peso)	Actividad catalítica (kg/g-hr)	Mw (g/mol)
Ejemplo 1	52.6	44.0	3.4	39.2	269,110
Ejemplo 2	56.9	35.0	8.1	38.7	246,765
Ejemplo 3	57.1	35.1	7.8	42.6	369,514
Ejemplo 4	60.2	35.1	4.6	40.4	270,985
Ejemplo 5	62.3	34.1	3.6	48.0	159,311
Ejemplo 6	62.6	32.1	5.4	47.7	234,711

## 20 <Ejemplos comparativos 1 y 2> Terpolímero elástico de etileno, propileno y 5-etiliden-2-norborneno comercialmente disponible

Los cauchos EPDM disponibles comercialmente, DOW 4570 y Mitsui 3072 se usaron como terpolímeros elásticos de los Ejemplos comparativos 1 y 2, respectivamente.

### Ejemplo Experimental 1: Evaluación de propiedades (densidad y viscosidad de Mooney) de polímeros

25 Los polímeros obtenidos en los Ejemplos y los Ejemplos comparativos se midieron con respecto a la densidad al hacer una muestra de polímero tratada con un antioxidante (por ejemplo, Irganox 1076) en una lámina que tiene un grosor de 3 mm y un radio de 2 cm utilizando un molde de prensa y pesando la lámina con una balanza Mettler.

Además, la viscosidad Mooney de cada polímero se midió con el equipo Monsanto MV 2000E a 125  $^{\circ}\text{C}$ .

Las propiedades así medidas se presentan en la Tabla 2.

## 30 Ejemplo experimental 2: medición de la entalpía de cristalización y determinación de la expresión relacional del contenido de etileno y la entalpía de cristalización

35 Para los copolímeros de los Ejemplos y los Ejemplos comparativos, los datos de la curva DSC se adquirieron utilizando un instrumento de medición DSC (PerkinElmer DSC 6000). Más específicamente, cada muestra de copolímero se sometió al análisis de DSC calentando hasta aproximadamente 100  $^{\circ}\text{C}$  a una tasa de aproximadamente 0  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  a aproximadamente 20  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , manteniéndose a 100  $^{\circ}\text{C}$  durante aproximadamente 2 minutos y luego enfriando hasta

aproximadamente -150 °C a una tasa de aproximadamente -10 °C/min. Los datos de la curva DSC del Ejemplo comparativo 1 y del Ejemplo 2 así obtenidos se presentan en las Figs. 1 y 2, respectivamente.

5 A partir de los datos de la curva DSC, se calcularon la entalpía de cristalización y la temperatura de cristalización media  $T_c$  (°C) de cada copolímero. La temperatura de cristalización media se determinó como la temperatura de cristalización de cada copolímero. La temperatura de cristalización y la entalpía de cristalización de cada copolímero se presentan en la Tabla 2.

10 Los datos para cada copolímero se mostraron representando el contenido de etileno incluido en el copolímero en el eje x y la entalpía de cristalización medida para el copolímero en el eje y. Los datos se sometieron a regresión lineal para determinar la expresión relacional del contenido x de etileno y la entalpía y de cristalización. La expresión relacional es como se ilustra en la FIG. 3, que también presenta los datos de los Ejemplos comparativos 1 y 2 para la comparación con los datos de los Ejemplos.

**Ejemplo Experimental 3: Determinación de  $Re * Rc$**

15 Cada copolímero de Ejemplos y Ejemplos comparativos se analizó utilizando  $^{13}C$ -RMN para determinar las constantes de tasa de crecimiento individual,  $K_{11}$ ,  $K_{12}$ ,  $K_{21}$  y  $K_{22}$ . En este sentido, el instrumento de medición fue Bruker DRX 600 (600 MHz) y cada polímero disuelto en orto-diclorobenceno-d4 utilizado como disolvente se analizó a 100 °C.

Cada constante de tasa de crecimiento se calculó a partir de los datos de  $^{13}C$ -RMN mediante el análisis de la secuencia de la tríada utilizando el método de Randall [Journal of Polymer Science: Polymer Physics edición, 1973, 11, 275-287] y el método de Kakugo [Macromolecules 1982, 15, 1150]. Luego, el valor de  $Re * Rc$  se calculó con base en las ecuaciones dadas por  $Re = k_{11}/k_{12}$  y  $Rc = k_{22}/k_{21}$ .

20 El valor de  $Re * Rc$  para cada polímero se presenta en la Tabla 2.

[Tabla 2]

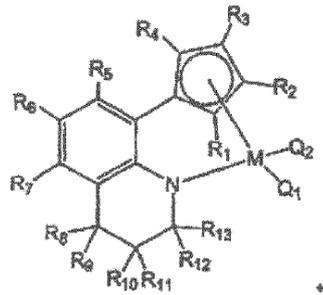
	Contenido de etileno (% en peso)	Contenido de 5-etiliden-2-norborneno (% en peso)	Viscosidad Mooney	Temperatura de cristalización (□)	Entalpía de cristalización (J/g)	$Re * Rc$
Ejemplo 1	52.6	3.4	82	3.7	1.8	0.922
Ejemplo 2	56.9	8.1	76	-17.5	12.2	0.942
Ejemplo 3	57.1	7.8	133	-14.5	13.2	0.843
Ejemplo 4	60.2	4.6	85	-7.0	13.4	0.979
Ejemplo 5	62.3	3.6	42	-1.1	18.3	0.820
Ejemplo 6	62.6	5.4	87	-0.6	19.4	0.930
Ejemplo Comparativo 1	47.2	5.0	72	-35.3	5.5	1.341
Ejemplo Comparativo 2	61.1	2.1	91	6.81	22.2	1.373

25 Con referencia a la Tabla 2 y la FIG. 3, los copolímeros de los Ejemplos 1 a 6 satisfacen la expresión relacional dada por  $1.55x - 80.00 \leq y \leq 1.55x - 75.00$ , especialmente,  $y = 1.55x - 78.06$  ( $R^2 = 0.907$ ), donde x es el contenido de etileno e y es la entalpía de la cristalización. Y, el valor de  $Re * Rc$  es menor que 1. Al contrario, los copolímeros de los Ejemplos comparativos 1 y 2 muestran la mayor entalpía de cristalización que los copolímeros de los Ejemplos 1 a 6 que tienen el mismo contenido de etileno y no satisfacen la expresión relacional dada por  $1.55x - 80.00 \leq y \leq 1.55x - 75.00$ , y el valor de  $Re * Rc$  es mayor que 1. Por lo tanto, se predice que los terpolímeros elásticos de los Ejemplos 1 a 6 tienen los monómeros individuales dispuestos uniformemente y alternativamente en la cadena del copolímero y por lo tanto, muestran el menor grado de cristalización con respecto al contenido de etileno y más excelencias en elasticidad y flexibilidad que los terpolímeros elásticos de los Ejemplos comparativos.

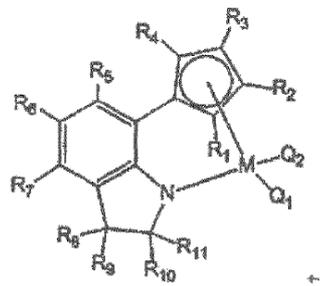
## REIVINDICACIONES

1. Un terpolímero elástico, que es un copolímero de 50 a 70% en peso de etileno, 25 a 45% en peso de una alfa-olefina C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>, y 2 a 10% en peso de un dieno de 5-etiliden-2-norborneno. según se obtiene en presencia de un catalizador de metal de transición del grupo 4, en donde el terpolímero elástico satisface que:
- 5 i) el peso molecular promedio en peso medido por GPC es de 100,000 a 500,000; y
- ii) el contenido x de etileno (% en peso) y la entalpía y de cristalización ( $\Delta H_c$ ; J/g) del copolímero medido por DSC como se ilustra en la especificación satisfacen la expresión relacional dada por  $1.55x - 80.00 \leq y \leq 1.55x - 75.00$  y
- 10 en donde  $Re * Rc$  es de 0.60 a 0.99, en donde Re es la constante de relación de reactividad que representa la distribución de etileno en el copolímero y Rc es la constante de relación de reactividad que representa la distribución de alfa-olefina en el copolímero,
- en donde  $Re = k_{11}/k_{12}$  y  $Rc = k_{22}/k_{21}$ , en donde k<sub>11</sub> es la constante de tasa de crecimiento cuando el etileno se une después del etileno en la cadena del copolímero; k<sub>12</sub> es la constante de tasa de crecimiento cuando la alfa-olefina se une después del etileno en la cadena del copolímero; k<sub>21</sub> es la constante de tasa de crecimiento cuando el etileno se une después de la alfa-olefina en la cadena del copolímero; y k<sub>22</sub> es la constante de tasa de crecimiento cuando la
- 15 alfa-olefina se une después de la alfa-olefina en la cadena del copolímero.
2. El terpolímero elástico como se reivindica en la reivindicación 1, en el que la temperatura de cristalización T<sub>c</sub> medida por DSC como se ilustra en la memoria descriptiva es de -55 a 30 °C.
3. El terpolímero elástico como se reivindica en la reivindicación 1, en el que el terpolímero elástico tiene una densidad de 0,840 a 0,895 g/cm<sup>3</sup>.
- 20 4. El terpolímero elástico como se reivindica en la reivindicación 1, en el que el terpolímero elástico tiene una viscosidad Mooney (ML<sub>1+4</sub> a 125 °C) de 5 a 180 medida con el equipo Monsanto MV 2000E a 125 °C.
5. El terpolímero elástico como se reivindica en la reivindicación 1, en el que la alfa-olefina comprende al menos uno seleccionado del grupo que consiste en propileno, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno.
6. Un método para preparar el terpolímero elástico como se reivindica en la reivindicación 1, comprendiendo el método:
- 25 copolimerizar una composición de monómero que comprende 50 a 70% en peso de etileno, 25 a 45% en peso de una alfa-olefina C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>, y 2 a 10% en peso de un dieno de 5-etiliden-2-norborneno, mientras se alimenta la composición continuamente en un reactor, en presencia de una composición de catalizador que comprende un primer compuesto de metal de transición representado por la siguiente Fórmula Química 1 y un segundo compuesto de metal de transición representado por la siguiente Fórmula Química 2:

[Fórmula Química 1]



[Fórmula Química 2]

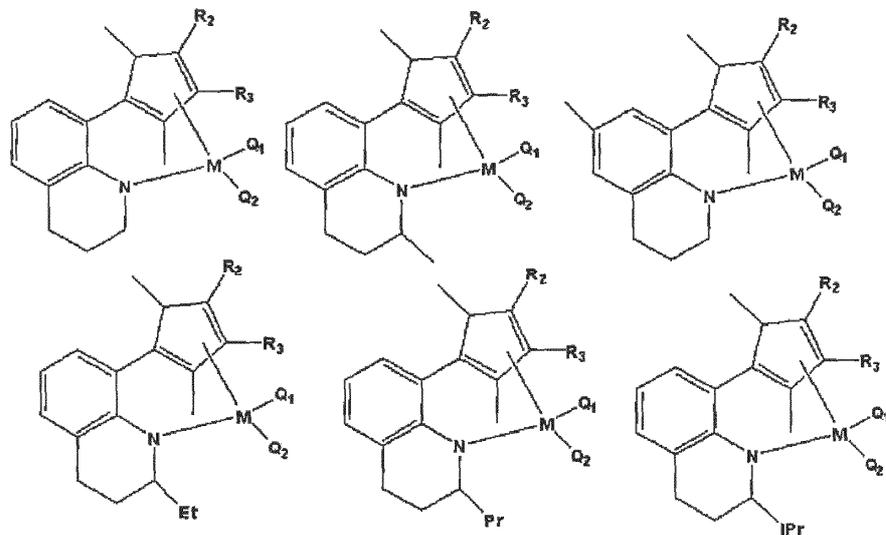


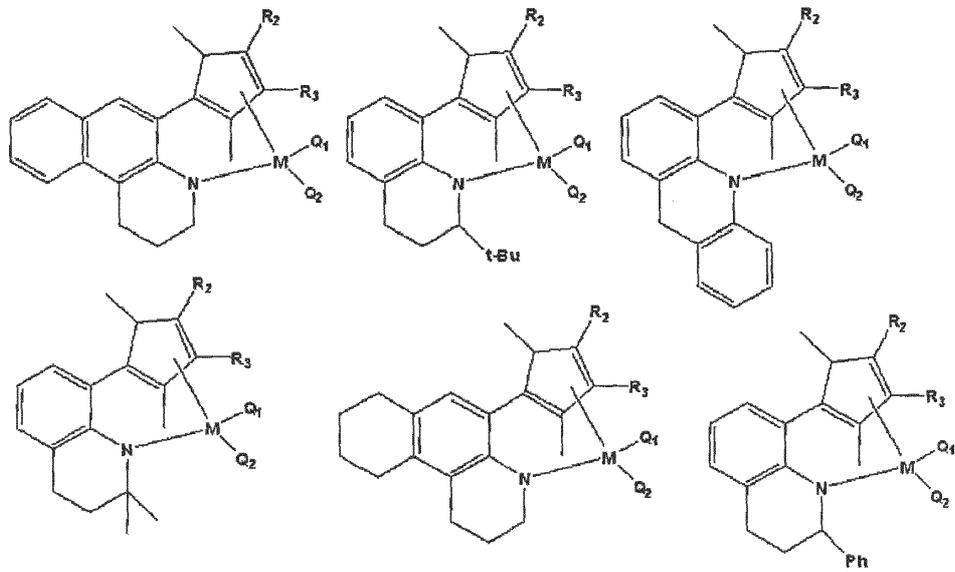
5 en donde R<sub>1</sub> a R<sub>13</sub> son iguales o diferentes entre sí e independientemente incluyen hidrógeno, un radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, un radical alquenilo C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>, un radical arilo C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>, un radical sililo, un radical alquilarilo C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>, un radical arilalquilo C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>, o un radical metaloide de un metal del grupo 4 sustituido con hidrocarbilo, en donde dos grupos adyacentes diferentes de R<sub>1</sub> a R<sub>13</sub> están conectados entre sí a través de un radical alquilideno que incluye un radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> o un radical arilo C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> para formar un anillo alifático o un anillo aromático;

M es un metal de transición del grupo 4; y

10 Q<sub>1</sub> y Q<sub>2</sub> son iguales o diferentes entre sí e independientemente incluyen un radical halógeno, un radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, un radical alquenilo C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>, un radical arilo C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>, un radical alquilarilo C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>, un radical arilalquilo C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>, un radical alquilamido C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> o un radical arilamido C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>.

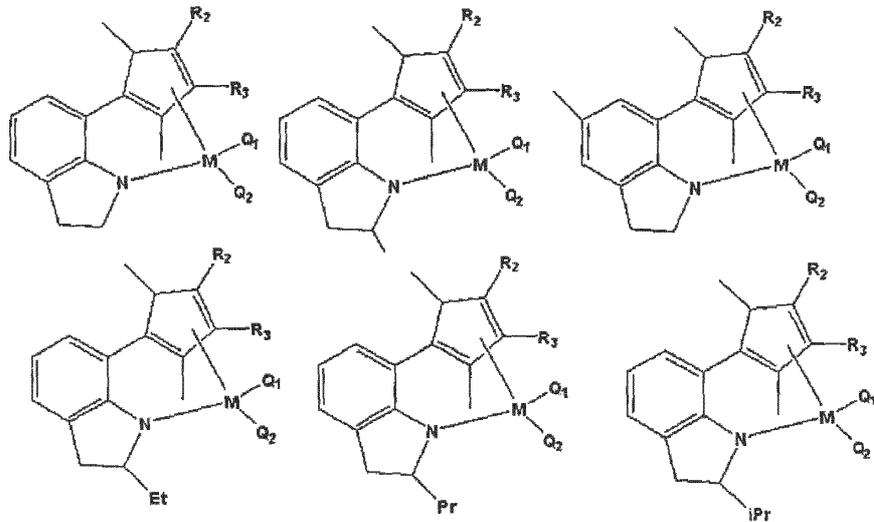
7. El método como se reivindica en la reivindicación 6, en el que el primer compuesto de metal de transición es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en compuestos representados por las siguientes fórmulas químicas:

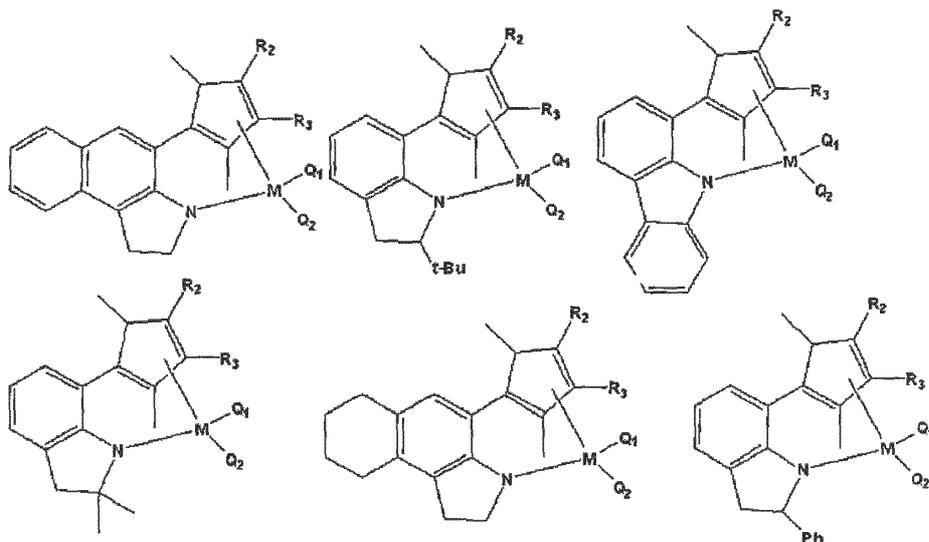




en donde R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> son iguales o diferentes entre sí e incluyen independientemente hidrógeno o un radical metilo; M es un metal de transición del grupo 4; y Q<sub>1</sub> y Q<sub>2</sub> son iguales o diferentes entre sí e incluyen independientemente un radical metilo, un radical dimetilimido o un radical cloro.

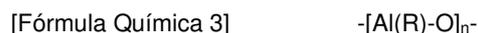
- 5 8. El método como se reivindica en la reivindicación 6, en el que el segundo compuesto de metal de transición es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en los compuestos representados por las siguientes fórmulas químicas:





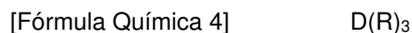
en donde  $R_2$  y  $R_3$  son iguales o diferentes entre sí e incluyen independientemente hidrógeno o un radical metilo; M es un metal de transición del grupo 4; y  $Q_1$  y  $Q_2$  son iguales o diferentes entre sí e incluyen independientemente un radical metilo, un radical dimetilimido o un radical cloro.

- 5 9. El método como se reivindica en la reivindicación 6, en el que la composición catalítica comprende además al menos uno seleccionado del grupo que consiste en compuestos representados por las siguientes fórmulas químicas 3, 4 y 5:



en donde R es igual o diferente entre sí e incluye independientemente un halógeno, un hidrocarburo  $C_1-C_{20}$  o un hidrocarburo  $C_1-C_{20}$  sustituido con un halógeno; y n es un número entero de al menos 2,

- 10 wherein R is the same as or different from each other and independently includes a halogen, a  $C_1-C_{20}$  hydrocarbon, or a  $C_1-C_{20}$  hydrocarbon substituted with a halogen; and n is an integer of at least 2,



en donde R es como se define en la Fórmula Química 3; y D es aluminio o boro,



- 15 en donde L es un ácido de Lewis neutro o catiónico; H es hidrógeno; Z es un elemento del grupo 13; A es igual o diferente entre sí e incluye independientemente un grupo arilo  $C_6-C_{20}$  o un grupo alquilo  $C_1-C_{20}$  en el que al menos un átomo de hidrógeno está sustituido por un átomo de halógeno, un hidrocarburo  $C_1-C_{20}$ , alcoxi o fenoxi, o no sustituido.

10. El método como se reivindica en la reivindicación 6, en el que la alfa-olefina es al menos una seleccionada del grupo que consiste en propileno, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno.

- 20 11. El método como se reivindica en la reivindicación 9, en el que la etapa de copolimerización se lleva a cabo mientras la composición de monómero, el primer y segundo compuestos de metales de transición y un compuesto de cocatalizador en estado sólido se introducen continuamente en el reactor.

12. El método como se reivindica en la reivindicación 11, en el que la etapa de copolimerización se lleva a cabo mientras el terpolímero elástico preparado se descarga continuamente desde el reactor.

Fig. 1

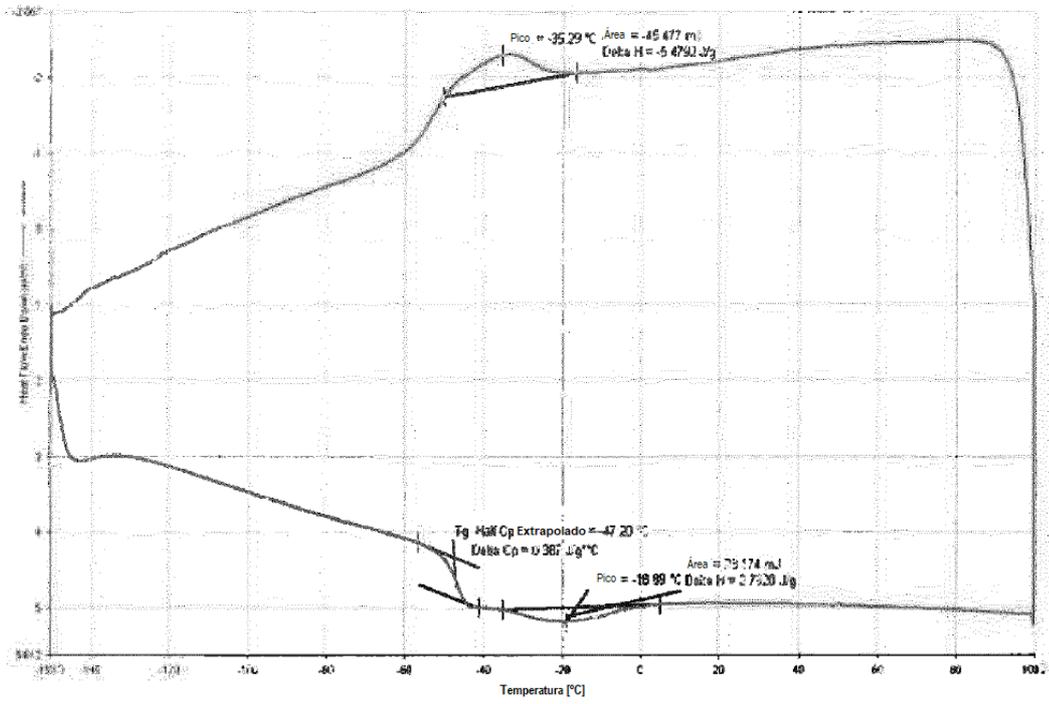


Fig. 2

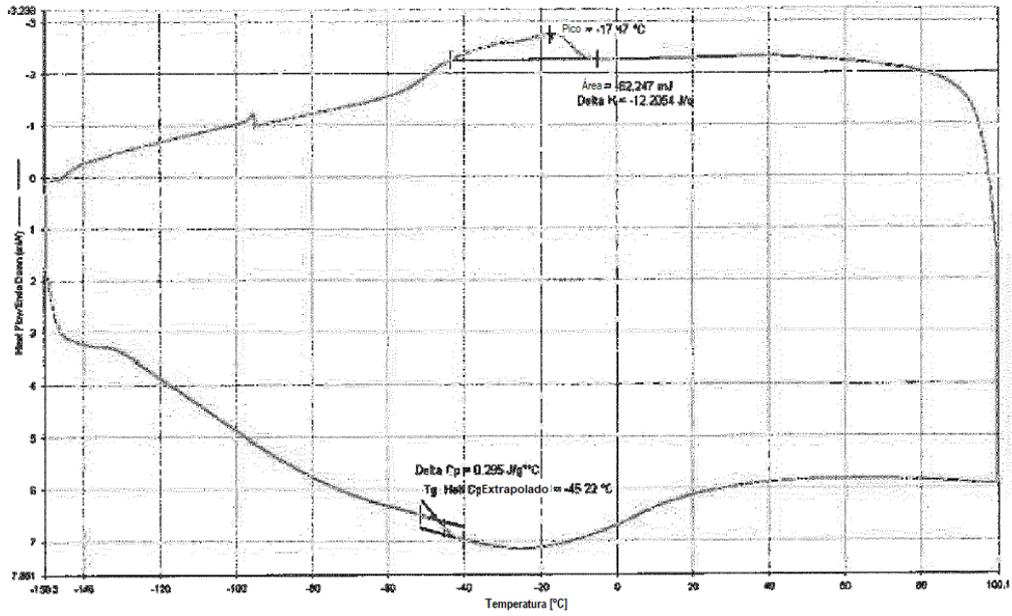


Fig. 3

