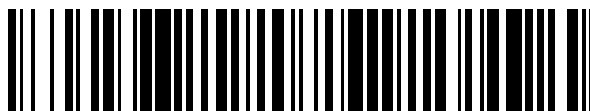


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 718 058**

51 Int. Cl.:

C08F 210/18 (2006.01)

C08F 4/64 (2006.01)

C08L 23/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.03.2016 E 16712576 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.01.2019 EP 3277737**

54 Título: **Procedimientos para la producción de interpolímeros de etileno/ α -olefina/no conjugados de peso molecular alto con niveles bajos de ramificación de cadena larga**

30 Prioridad:

31.03.2015 US 201562141110 P

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

27.06.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**FONTAINE, PHILIP P.;
SUN, LIXIN;
LI PI SHAN, COLIN;
TUBERQUIA, JUAN C.;
BROWN, SUSAN G.;
MADENJIAN, EDWARD O. y
BRENNAN, GREGORY J.**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 718 058 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

Procedimientos para la producción de interpolímeros de etileno/ α -olefina/no conjugados de peso molecular alto con niveles bajos de ramificación de cadena larga

Referencia a solicitudes relacionadas

- 5 La presente solicitud reivindica el beneficio de la solicitud provisional U.S. N.º 62/141110, presentado el 31 de marzo de 2015, y se incorpora en la presente por referencia.

Antecedentes

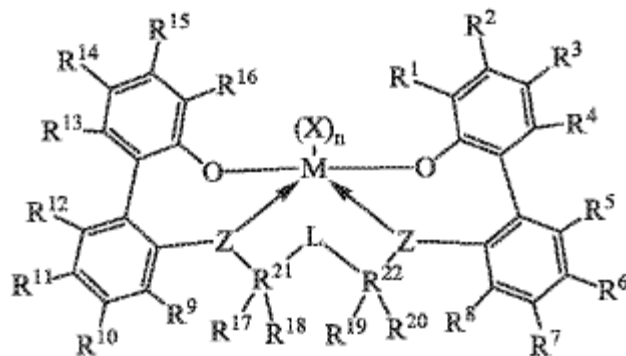
10 Los interpolímeros de etileno/ α -olefina/polieno no conjugado de alto peso molecular (por ejemplo, M_w mayor que 150.000 g/mol) (por ejemplo, terpolímeros de EPDM) con bajos niveles de ramificación de cadena larga (LCB), como lo indican las características de la reología (por ejemplo, tan delta, V0.1, V100), son útiles en muchas aplicaciones, tales como TPV (Vulcanizados termoplásticos) y compuestos de alta carga. Sin embargo, la producción de tales interpolímeros de alto peso molecular, en un procedimiento de disolución, ha sido desafiante, por dos motivos principales: a) las dificultades asociadas con el transporte de un polímero fundido de alta viscosidad a través y fuera de los reactores de disolución, y b) la necesidad de un catalizador que pueda producir tales interpolímeros de alto peso molecular en condiciones operativas comercialmente viables. Por lo tanto, existe la necesidad de nuevos procedimientos de polimerización para formar interpolímeros de etileno/ α -olefina/polieno no conjugado de alto peso molecular con bajos niveles de ramificación de cadena larga (LCB). Esta necesidad ha sido satisfecha por la siguiente invención.

Compendio de la invención

20 La invención proporciona un procedimiento para formar una composición polimérica que comprende al menos un interpolímero de etileno/ α -olefina/polieno no conjugado, y donde la composición polimérica tiene al menos las siguientes propiedades:

a) una relación de $M_w/V0.1$ mayor de, o igual a, 1,80 (g/mol)/(Pa·s);

25 dicho procedimiento que comprende la polimerización de una o más mezclas que comprenden etileno, una α -olefina y un polieno no conjugado en presencia de un sistema catalizador que comprende un complejo del ligando de metal de Fórmula (I):



(Fórmula I)

donde:

30 M es titanio, zirconio, o hafnio, cada uno de modo independiente está en un estado de oxidación formal de +2, +3, o +4; y n es un número entero de 0 a 3, y donde cuando n es 0, X es ausente; y

Cada X, de modo independiente, es un hidrocarbilo (C_1 - C_{40}), un heterohidrocarbilo (C_1 - C_{40}), o un haluro, y donde cada X, de modo independiente, es un ligando monodentado que es neutro, monoaniónico, o dianiónico; o

donde dos X se toman juntos para formar un ligando bidentado que es neutro, monoaniónico, o dianiónico; y

35 donde X y n se elige, de tal manera, que el complejo del ligando de metal de Fórmula I es, total, neutro; y

cada Z de modo independiente es un átomo de oxígeno, un átomo de azufre, $-N[\text{hidrocarbilo } (C_1-C_{40})]^-$, o $-P[\text{hidrocarbilo } (C_1-C_{40})]^-$; y

L es un hidrocarbilenio (C_1 - C_{40}) sustituido o no sustituido hidrocarbilenio, o un heterohidrocarbilenio (C_1 - C_{40}) sustituido

o no sustituido, y

donde, para L, el hidrocarbilo (C₁-C₄₀) tiene una porción que comprende un esqueleto del ligador del átomo de carbono 1 al átomo de carbono 10, que une R²¹ y R²² en la Fórmula I (al que L se une), o

5 donde, para L, el heterohidrocarbilo (C₁-C₄₀) tiene una porción que comprende un esqueleto del ligador átomo 1 al átomo 10, que une R²¹ y R²² en la Fórmula I, donde cada uno de los 1 a 10 átomos del esqueleto del ligador átomo 1 al átomo 10 del heterohidrocarbilo (C₁-C₄₀), de modo independiente, es uno de los siguientes; i) un átomo de carbono, ii) un heteroátomo, donde cada heteroátomo de modo independiente es -O- o -S-, o iii) un sustituyente seleccionado de -S(O)-, -S(O)₂-, -Si(R^c)₂-, -Ge(R^c)₂-, -P(R^c)-, o -N(R^c)-, y donde cada R^c es, de modo independiente, un hidrocarbilo (C₁-C₃₀) sustituido o no sustituido o heterohidrocarbilo (C₁-C₃₀) sustituido o no sustituido; y

10 R²¹ y R²² son cada uno, de modo independiente, C o Si; y

R¹ a R²⁰ cada uno, de modo independiente, se seleccionan del grupo que consiste en lo siguiente, un hidrocarbilo (C₁-C₄₀) sustituido o no sustituido, un heterohidrocarbilo (C₁-C₄₀) sustituido o no sustituido, -Si(R^c)₃, -Ge(R^c)₃, -P(R^c)₂, -N(R^c)₂, -OR^c, -SR^c, -NO₂, -CN, -CF₃, -S(O)R^c, -S(O)₂R^c, -N=C(R^c)₂, -OC(O)R^c, -C(O)OR^c, -N(R)C(O)R^c, -C(O)N(R^c)₂, un átomo de halógeno, y un átomo de hidrógeno; y donde cada R^c es de modo independiente un hidrocarbilo (C₁-C₃₀) sustituido o no sustituido, o un heterohidrocarbilo (C₁-C₃₀) sustituido o no sustituido; y

15 donde, cuando R¹⁷ es un átomo de hidrógeno, entonces R¹⁸ es un hidrocarbilo (C₁-C₄₀) sustituido o no sustituido, un heterohidrocarbilo (C₁-C₄₀) sustituido o no sustituido, -Si(R^c)₃,

20 -Ge(R^c)₃, -P(R^c)₂, -N(R^c)₂, -OR^c, -SR^c, -NO₂, -CN, -CF₃, -S(O)R^c, -S(O)₂R^c, -N=C(R^c)₂, -OC(O)R^c, -C(O)OR^c, -N(R)C(O)R^c, -C(O)N(R^c)₂, un átomo de halógeno; y donde cada R es de modo independiente donde cada R es de modo independiente un hidrocarbilo (C₁-C₃₀) o un heterohidrocarbilo (C₁-C₃₀) sustituido o no sustituido; o

25 donde, cuando R¹⁸ es un átomo de hidrógeno, entonces R¹⁷ es un hidrocarbilo (C₁-C₄₀), un heterohidrocarbilo (C₁-C₄₀) sustituido o no sustituido, -Si(R^c)₃, -Ge(R^c)₃, -P(R^c)₂, -N(R^c)₂, -OR^c, -SR^c, -NO₂, -CN, -CF₃, -S(O)R^c, -S(O)₂R^c, -N=C(R^c)₂, -OC(O)R^c, -C(O)OR^c, -N(R)C(O)R^c, -C(O)N(R^c)₂, un átomo de halógeno; y donde cada R^c es de modo independiente un hidrocarbilo (C₁-C₃₀) sustituido o no sustituido, o un heterohidrocarbilo (C₁-C₃₀) sustituido o no sustituido; y/o

30 donde, cuando R¹⁹ es un átomo de hidrógeno, entonces R²⁰ es un hidrocarbilo (C₁-C₄₀) sustituido o no sustituido, un heterohidrocarbilo (C₁-C₄₀) sustituido o no sustituido, -Si(R^c)₃, -Ge(R^c)₃, -P(R^c)₂, -N(R^c)₂, -OR^c, -SR^c, -NO₂, -CN, -CF₃, -S(O)R^c, -S(O)₂R^c, -N=C(R^c)₂, -OC(O)R^c, -C(O)OR^c, -N(R)C(O)R^c, -C(O)N(R^c)₂, un átomo de halógeno; y donde cada R^c es de modo independiente un hidrocarbilo (C₁-C₃₀) sustituido o no sustituido, o un heterohidrocarbilo (C₁-C₃₀) sustituido o no sustituido; o

35 donde, cuando R²⁰ es un átomo de hidrógeno, entonces R¹⁹ es un hidrocarbilo (C₁-C₄₀) sustituido o no sustituido, un heterohidrocarbilo (C₁-C₄₀) sustituido o no sustituido, -Si(R^c)₃, -Ge(R^c)₃, -P(R^c)₂, -N(R^c)₂, -OR^c, -SR^c, -NO₂, -CN, -CF₃, -S(O)R^c, -S(O)₂R^c, -N=C(R^c)₂, -OC(O)R^c, -C(O)OR^c, -N(R)C(O)R^c, -C(O)N(R^c)₂, un átomo de halógeno; y donde cada R^c es de modo independiente un hidrocarbilo (C₁-C₃₀) sustituido o no sustituido, o un heterohidrocarbilo (C₁-C₃₀) sustituido o no sustituido; y

donde, para la Fórmula I, dos o más de R¹ a R²², opcionalmente, puede formar una o más estructuras anulares y donde cada estructura anular tiene de 3 a 50 átomos en el anillo, que excluye cualquier átomo de hidrógeno.

Descripción detallada de la invención

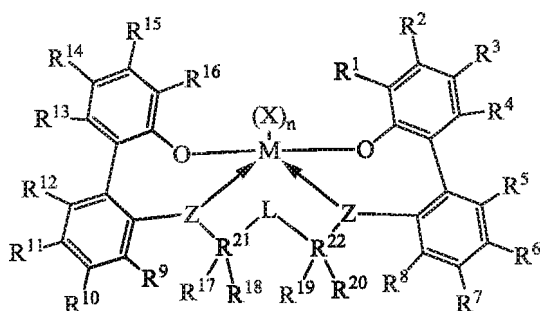
40 Se ha descubierto que los procedimientos de la invención se pueden usar para formar interpolímeros de etileno/α-olefina/polieno no conjugado (por ejemplo, terpolímeros de EPDM) con niveles muy bajos de ramificación de cadena larga (LCB). Los interpolímeros resultantes exhibieron un comportamiento reológico único (es decir, delta tan alto y V0.1/V100 alto), lo que permite que dichos interpolímeros se produzcan y transporten a través de las unidades de desvolatilización y las bombas de engranajes, típicamente utilizadas en los procedimientos de polimerización en disolución. Estos interpolímeros de alto peso molecular se pueden usar para formar formulaciones de TPV mejoradas y formulaciones de alta carga, cada una de las cuales requiere polímeros de mayor rendimiento con propiedades mecánicas mejoradas y mejor procesabilidad (por ejemplo, una mezcla más rápida de compuestos o una procesabilidad de extrusión mejorada).

50 Como se discutió anteriormente, la invención proporciona un procedimiento para formar una composición polimérica que comprende al menos un interpolímero de etileno/α-olefina/polieno no conjugado, y donde la composición polimérica tiene al menos de las siguientes propiedades:

a) una relación Mw/V0.1 mayor de, o igual a, 1,80 (g/mol)/(Pa·s), o mayor de, o igual a, 1,85 (g/mol)/(Pa·s), o mayor de, o igual a, 1,90 (g/mol)/(Pa·s), o mayor de, o igual a, 1,95 (g/mol)/(Pa·s), o mayor de, o igual a, 2,00 (g/mol)/(Pa·s);

dicho procedimiento que comprende la polimerización de una o más mezclas que comprenden etileno, una α-olefina

y un polieno no conjugado en presencia de un sistema catalizador que comprende un complejo del ligando de metal de Fórmula (I):



(Fórmula I), como se describe en la presente memoria. Aquí el Mw el Mw (gpc conv).

- 5 Un procedimiento de la invención puede comprender una combinación de dos o más realizaciones como se describe en la presente memoria.

El complejo del ligando de metal de Fórmula I puede comprender una combinación de dos o más realizaciones como se describe en la presente memoria.

- 10 La composición polimérica puede comprender una combinación de dos o más realizaciones como se describe en la presente memoria.

Como se emplea en esta memoria, R1 = R¹, R2 = R², R3 = R³ y así sucesivamente. Como es conocido en la técnica, O es oxígeno, S es azufre. Si es silicio y similares.

- 15 En una realización, una relación de Mw/V0.1 menor de, o igual a, 10,00 (g/mol)/(Pa·s), o menor de, o igual a, 9,50 (g/mol)/(Pa·s), o menor de, o igual a, 9,00 (g/mol)/(Pa·s), o menor de, o igual a, 8,50 (g/mol)/(Pa·s). Aquí el MW es el Mw (gpc conv).

En una realización, la composición polimérica tiene un tan delta (0,1 rad/seg, 190°C) mayor de, o igual a, 1,50, o mayor de, o igual a, 1,55, o mayor de, o igual a, 1,60, o mayor de, o igual a, 1,65, o mayor de, o igual a, 1,70.

En una realización, la composición polimérica tiene un tan delta (0,1 rad/seg, 190°C) menor de, o igual a, 6,00, o menor de, o igual a, 5,50, o menor de, o igual a, 5,00, o menor de, o igual a, 4,50, o menor de, o igual a, 4,00.

- 20 En una realización, el procedimiento comprende polimerizar la una o más mezclas en uno o más reactores, y donde la conversión del etileno en al menos un reactor es menor de 90,0%. En una realización adicional, la conversión del etileno es menor de 89,0%, o menor de 88,0%. En una realización, la conversión del etileno en al menos un reactor es mayor de 50,0%, o mayor de 55,0%, o mayor de 60,0%.

- 25 En una realización, el procedimiento comprende polimerizar la una o más mezclas en uno o más reactores, y donde la temperatura del reactor en al menos un reactor es menor de 150 °C, o menor de 140 °C, o menor de 145 °C.

En una realización, el procedimiento comprende polimerizar la una o más mezclas en uno o más reactores, y donde la temperatura del reactor en al menos un reactor es mayor de 90°C, o mayor de 100°C, o mayor de 110°C.

En una realización, la composición polimérica tiene un V0.1/V100 menor de, o igual a, 35,0, o menor de, o igual a, 32,0, o menor de, o igual a, 30,0.

- 30 En una realización, la composición polimérica tiene un peso molecular promedio ponderado (Mw) mayor de, o igual a, 120.000 g/mol, o mayor de, o igual a, 130.000 g/mol, o mayor de, o igual a, 140.000 g/mol, o mayor de, o igual a, 150.000 g/mol

En una realización, la composición polimérica tiene un peso molecular promedio ponderado (Mw) menor de, o igual a, 500.000 g/mol, o menor de, o igual a, 400.000 g/mol, o menor de, o igual a, 300.000 g/mol.

- 35 En una realización, la composición polimérica tiene una distribución del peso molecular (MWD) de 1,80 a 3,50, o de 1,85 a 3,20, o de 1,90 a 3,10.

En una realización, el interpolímero de etileno/α-olefina/polieno no conjugado es un interpolímero de etileno/α-olefina/dieno (EAODM). En una realización adicional, el interpolímero es un EPDM. En una realización adicional, el dieno es ENB.

- 40 En una realización, la composición polimérica comprende dos interpolímeros de etileno/α-olefina/polieno no conjugado, y donde los interpolímeros difieren en una o más de las siguientes propiedades: Mw, Mn, MWD, V0.1,

V100, V0.1/V100, densidad y/o viscosidad de Mooney. En una realización adicional, cada interpolímero de etileno/ α -olefina/polieno no conjugado es un interpolímeros de etileno/ α -olefina/dieno (EAODM). En una realización adicional, el interpolímero es un EPDM. En una realización adicional, el dieno es ENB.

5 En una realización, el procedimiento comprende polimerizar la una o más mezclas en un reactor o en dos reactores, por ejemplo uno o más reactores de polimerización, conectados en paralelo, serie, o sus combinaciones.

10 En una realización, el procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el procedimiento comprende polimerizar la mezcla en uno o más reactores, es una polimerización en disolución. Como se emplea en esta memoria, el término "polimerización en disolución" se refiere a un procedimiento de polimerización en el que el polímero formado es soluble en medio de reacción (por ejemplo, un disolvente a base de hidrocarburos como ISOPAR E). La solubilidad del polímero dependerá principalmente de la temperatura de polimerización y la concentración del polímero.

En una realización, la polimerización tiene lugar a una temperatura de 90 °C a 200 °C, además de 95 °C a 180 °C, también de 100 °C a 160 °C.

15 En una realización, se usan dos o más cocatalizadores en un procedimiento de la invención. Los cocatalizadores adecuados para uso incluyen aluminoxanos poliméricos u oligoméricos, especialmente metil aluminoxano, así como compuestos formadores de iones, no coordinantes, inertes y compatibles. Los ejemplos de cocatalizadores adecuados incluyen, pero sin limitación, metil aluminoxano modificado (MMAO), bis(alquil sebo hidrogenado)metilo, tetrakis(pentafluorofenil)borato(1-)amina, trietil aluminio (TEA), y cualquier combinación de los mismos.

20 En una realización, el sistema catalizador además comprende al menos un cocatalizador seleccionado de un borato, un alquil aluminio, un aluminoxano o una combinación de los mismos.

En una realización, uno o más de los co-catalizadores de activación anteriores se usan combinados entre sí. Una combinación especialmente preferida es una mezcla de un tri(hidrocarbilo(C₁-C₄) aluminio), tri(hidrocarbilo((C₁-C₄)borano, o un borato de amonio con un compuesto de aluminoxano oligomérico o polimérico).

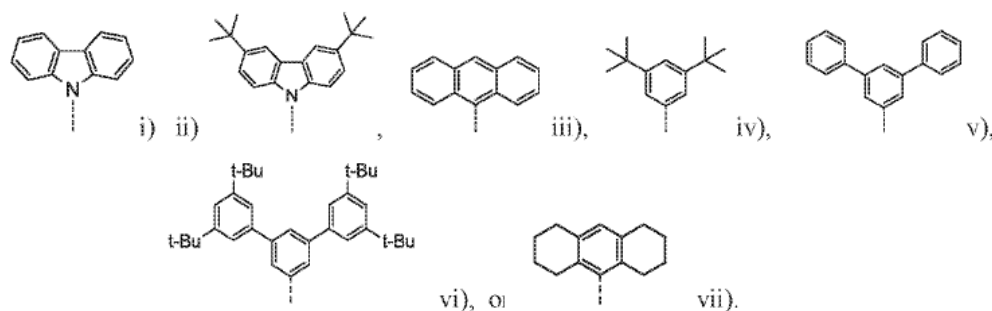
25 En una realización, la relación del número total de moles de uno o más complejos de ligando-metal de Fórmula I al número total de moles de uno o más de los catalizadores de activación es de 1:10.000 a 100:1. En algunas realizaciones, la relación es al menos 1:5000, en algunas otras realizaciones, al menos 1:1000; y 10:1 o menos, y en algunas otras realizaciones, 1:1 o menos.

En una realización, para la Fórmula I, cada hidrocarbilo (C₁-C₄₀) no está sustituido, y cada heterohidrocarbilo (C₁-C₄₀) no está sustituido.

30 En una realización, para la Fórmula I, al menos un hidrocarbilo (C₁-C₄₀), y/o al menos un heterohidrocarbilo (C₁-C₄₀) es, de modo independiente, sustituido con al menos en el sustituyente R^s, y donde cada sustituyente R^s, de modo independiente, se selecciona de los siguientes: un átomo de halógeno, un sustituyente polifluoro, un sustituyente perfluoro, F₃C-, FCH₂O-, F₂HCO-, F₃CO-, (R^c)₃Si-, (R^c)₃Ge, (R^c)O-, (R^c)S-, (R^c)S(O) (R^c)S(O)₂, (R^c)₂P-, (R^c)₂N-, (R^c)₂C=N-, NC-, (R^c)C(O)O-, (R^c)OC(O)-, -(R^c)C(O)N(R^c)- o -(R^c)₂NC(O) y donde cada R^c es de modo independiente un hidrocarbilo (C₁-C₃₀) sustituido o no sustituido, o un heterohidrocarbilo (C₁-C₃₀) sustituido o no sustituido; o donde cada hidrocarbilo (C₁-C₄₀), y cada heterohidrocarbilo (C₁-C₄₀), de modo independiente, está sustituido con un alquileo(C₁-C₁₈)no sustituido.

35

En una realización, dos o más de R¹ a R²² no forman una o más estructuras anulares. En una realización, para la Fórmula I, R¹ y R¹⁶ cada uno de modo independiente se seleccionan de los siguientes i) a vii):



40 En las estructuras i) a vii) anteriores, cada línea discontinua (-) representa el punto de unión (enlace covalente) al complejo de ligando metálico restante de Fórmula I

- M es titanio, zirconio, o hafnio. En una realización, M es zirconio o hafnio, y en otra realización M es zirconio. En algunas realizaciones, M está en un estado de oxidación formal de +2, +3, o +4. En algunas realizaciones, n es 0, 1, 2, o 3. Cada X de modo independiente es un ligando monodentado que es neutro, monoaniónico, o dianiónico; o dos Xs se toman juntos para formar un ligando bidentado que es neutro, monoaniónico, o dianiónico. X y n se eligen de manera tal que el complejo del ligando de metal de Fórmula (I) es, en general, neutro. En algunas realizaciones cada X de modo independiente es el ligando monodentado. En una realización, cuando existen dos o más X ligandos monodentados, cada X es el mismo. En algunas realizaciones el ligando monodentado es el ligando monoaniónico. El ligando monoaniónico tiene un estado de oxidación formal neto de -1. Cada ligando monoaniónico puede ser de modo independiente de hidruro, carbanión hidrocarbilo (C₁-C₄₀), carbanión heterohidrocarbilo (C₁-C₄₀), haluro, nitrato, HC(O)O-, hidrocarbilo (C₁-C₄₀)C(O)O-, -HC(O)N(H)-, hidrocarbilo(C₁-C₄₀)C(O)N(H)-, -hidrocarbilo(C₁-C₄₀)C(O)Nhidrocarbilo (C₁-C₂₀)-, R^KR^LB-, R^KR^LN-, R^KO-, R^KS-, R^KR^LP-, o R^MR^KR^L-Si-, donde cada R^K, R^L, y R^M de modo independiente es hidrógeno, hidrocarbilo (C₁-C₄₀), o heterohidrocarbilo (C₁-C₄₀), o R^K y R^L se toman juntos para formar unhidrocarbilo (C₂-C₄₀)o heterohidrocarbilo(C₁-C₄₀) y R^M es como se definió anteriormente.
- En una realización, cada X es igual, donde cada X es metilo; etilo; 1-propilo; 2-propilo; 1-butilo; 2,2,-dimetilpropilo; trimetilsililmetilo; fenilo; bencilo; o cloro. En algunas realizaciones n es 2 y cada X es igual.
- En una realización, al menos dos X son diferentes. En algunas realizaciones, n es 2 y cada X es diferente de metilo; etilo; 1-propilo; 2-propilo; 1-butilo; 2,2,-dimetilpropilo; trimetilsililmetilo; fenilo; bencilo; y cloro.
- El número entero n indica el número de X. En una realización, n es 2 o 3 y al menos dos X de modo independiente son ligandos monoaniónicos monodentados y un tercer X, si está presente, es un ligando monodentado neutro. En algunas realizaciones n es 2 en dos X se toman juntos para formar un ligando bidentado. En algunas realizaciones, el ligando bidentado es 2,2-dimetil-2-silapropano-1,3-diilo o 1,3-butadieno.
- En una realización, para la Fórmula I, M es zirconio.
- En una realización, para la Fórmula I, M es zirconio; y cada Z es un átomo de oxígeno.
- En una realización, para la Fórmula I, M es zirconio o hafnio, y además zirconio; n es 2; cada X, de modo independiente, es un hidrocarbilo (C₁-C₄₀), un heterohidrocarbilo (C₁-C₄₀), o un haluro; y R², R⁴, R⁵, R⁷, R⁸, R⁹, R¹⁰, R¹², R¹³ y R¹⁵ son cada uno hidrógeno.
- En una realización, cada X es, de modo independiente, un hidrocarbilo (C₁-C₄₀), un heterohidrocarbilo (C₁-C₄₀), o un haluro. En una realización adicional ambos X son iguales.
- En una realización, cada X es, de modo independiente, un hidrocarbilo (C₁-C₄₀), o un haluro. En una realización adicional ambos X son iguales.
- En una realización, cada X es, de modo independiente, un hidrocarbilo (C₁-C₄₀). En una realización adicional, ambos grupos X son iguales.
- En una realización, cada X es, de modo independiente, un alquilo (C₁-C₃), además etilo o metilo, y también metilo. En una realización adicional ambos X son iguales.
- En una realización, L se selecciona de los siguientes: -CH₂-, -CH₂CH₂-, -CH₂CH₂CH₂-; -CH(CH₃)CH₂CH(CH₃)-; -CH(CH₃)CH(CH₃)CH(CH₃)-; -CH₂C(CH₃)₂CH₂; 1,3-ciclopentano-diilo; o 1,3-ciclohexano-diilo. En algunas realizaciones L comprende el esqueleto ligador de 4 átomos de carbono (por ejemplo, L es -CH₂CH₂CH₂CH₂-; -CH₂C(CH₃)₂C(CH₃)₂CH₂-; 1,2-bis(metileno)ciclohexano; o 2,3-bis(metileno)-biciclo[2,2,2]octano). En algunas realizaciones L comprende el esqueleto ligador de 5 átomos de carbono (por ejemplo, L es -CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂- o 1,3-bis(metileno)ciclohexano). En algunas realizaciones L comprende esqueleto ligador de 6 átomos de carbono (por ejemplo, L es -CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂-o 1,2-bis(etileno)ciclohexano)
- En una realización, para la Fórmula I, L se selecciona de los siguientes: --CH₂CH₂CH₂-, -CH₂CH₂-o -CH₂-; y además -CH₂CH₂-o -CH₂-, y además -CH₂-.
- En una realización, para la Fórmula I, R², R⁴, R⁵, R⁷, R⁸, R⁹, R¹⁰, R¹², R¹³ y R¹⁵ son cada uno hidrógeno.
- En una realización, para la Fórmula I, R²¹ y R²² son cada uno C (carbono).
- En una realización, R¹⁷ o R¹⁸ es hidrógeno, y el otro es un hidrocarbilo no sustituido. En una realización adicional, R¹⁹ o R²⁰ es hidrógeno, y el otro es un hidrocarbilo no sustituido.
- En una realización, R¹⁹ o R²⁰ es hidrógeno, y el otro es un hidrocarbilo no sustituido. En una realización adicional, R¹⁷ o R¹⁸ es hidrógeno, y el otro es un hidrocarbilo no sustituido.
- En una realización, para la Fórmula I, R¹⁷, R¹⁸, R¹⁹ y R²⁰ son cada uno, de modo independiente, un hidrocarbilo (C₁-C₄₀) no sustituido. En una realización adicional, R¹⁷, R¹⁸, R¹⁹ y R²⁰ son cada uno, de modo independiente, un hidrocarbilo(C₁-C₃₀) no sustituido, además un hidrocarbilo (C₁-C₂₀) no sustituido, además un un hidrocarbilo (C₁-C₁₀)

no sustituido, además un hidrocarbilo (C₁-C₅) no sustituido y además un hidrocarbilo (C₁-C₃) no sustituido.

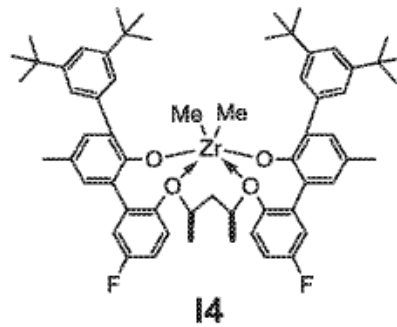
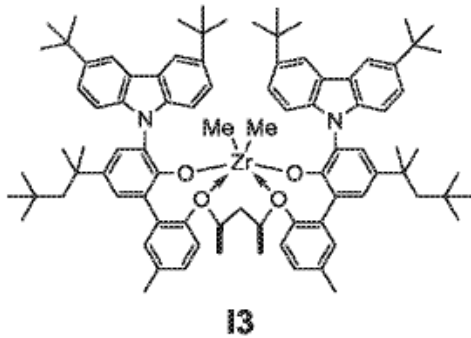
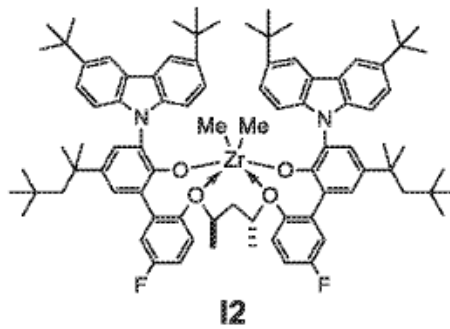
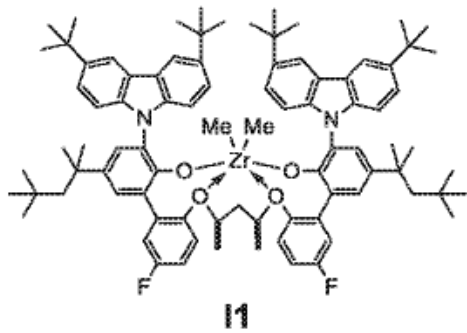
En una realización, para la Fórmula I, R³ y R¹⁴ son cada uno, de modo independiente, un hidrocarbilo (C₁-C₄₀) no sustituido. En una realización adicional, R³ y R¹⁴ son cada uno, de modo independiente, un hidrocarbilo (C₁-C₃₀) no sustituido, además un hidrocarbilo (C₁-C₂₀) no sustituido, además un hidrocarbilo (C₁-C₁₀) no sustituido, además un hidrocarbilo (C₁-C₅) y además un hidrocarbilo (C₁-C₃).

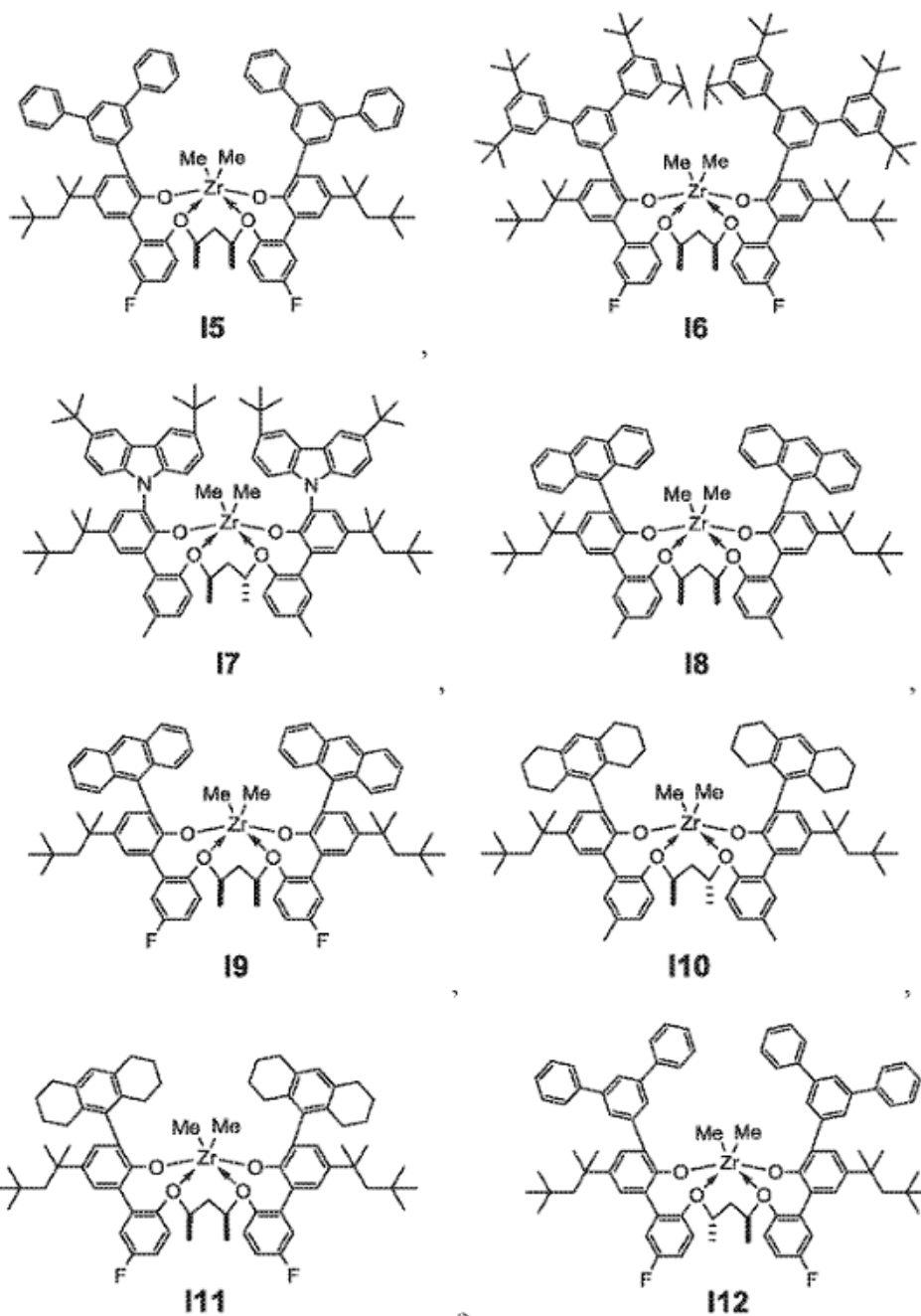
5

En una realización, para la Fórmula I, R⁶ y R¹¹ son cada uno, de modo independiente, un hidrocarbilo (C₁-C₄₀) no sustituido o un halógeno. En una realización adicional, R⁶ y R¹¹ son cada uno, de modo independiente, un hidrocarbilo (C₁-C₃₀) no sustituido, además un hidrocarbilo (C₁-C₂₀) no sustituido, además un hidrocarbilo (C₁-C₁₀) no sustituido, además un hidrocarbilo (C₁-C₅) y además un hidrocarbilo (C₁-C₃). En otra realización, para la Fórmula I, R⁶ y R¹¹ son cada uno, de modo independiente un halógeno, y además C1 o F, y también F.

10

En una realización, la Fórmula I se selecciona de los siguientes I1 a I12:





El complejo del ligando de metal de Fórmula (I) se describe, en la presente memoria, usando terminología de grupos químicos convencional. Cuando se usa para describir ciertos grupos químicos que contienen átomos de carbono (por ejemplo, alquilo (C₁-C₄₀), la expresión entre paréntesis (C₁-C₄₀) se puede representar mediante la forma "(C_x-C_y)", que significa que la versión no sustituida del grupo químico comprende de un número x de átomos de carbono a un número y de átomos de carbonos, donde cada x e y de modo independiente es un número independiente como se describe para el grupo químico.

El término "sustituido", como se emplea en esta memoria, con respecto a un compuesto químico, se refiere a un sustituyente que comprende al menos un heteroátomo (por ejemplo, O, S, N, P, etc.). Los sustituyentes incluyen, pero no se limitan a, los sustituyentes R^S, como se indicó anteriormente, como los siguientes: un átomo de halógeno, un sustituyente polifluoro, F₃C-, FCH₂O-, F₂HCO-, F₃CO-, (R^C)₃Si-, (R^C)₃Ge-, (R^C)O-, (R^C)S-, (R^C)S(O)-, (R^C)S(O)₂-, (R^C)₂P-, (R^C)₂N-, (R^C)₂C=N-, NC-, (R^C)C:(O)O-, (R^C)OC(O)-, (R^C)C(O)N(R^C)-, o (R^C)₂NC(O) y

donde R^C se describió anteriormente.

El término "no sustituido" como se emplea en esta memoria, con respecto a un compuesto químico, se refiere a la falta de un sustituyente que comprende al menos un heteroátomo (por ejemplo, O, S, N, P, etc.).

5 El término "hidrocarbilo" como se emplea en esta memoria, se refiere a un grupo químico monovalente (monorradical o radical) que contiene solo hidrógeno y átomos de carbono.

El término "hidrocarbilo sustituido" como se emplea en esta memoria, se refiere a un hidrocarbilo, en que al menos un átomo de hidrógeno está sustituido con un sustituyente que comprende al menos un heteroátomo. Los heteroátomos incluyen, pero no se limitan a, O, N, P y S,

10 El término "heterohidrocarbilo" como se emplea en esta memoria, se refiere a un hidrocarbilo, en el que al menos un átomo de carbono, o grupo CH, o grupo CH₂, está sustituido con un heteroátomo o un grupo químico que contiene al menos un heteroátomo. Los heteroátomos incluyen, pero no se limitan a, O, N, P y S.

El término "heterohidrocarbilo sustituido" como se emplea en esta memoria, se refiere a un heterohidrocarbilo en que al menos un átomo de hidrógeno está sustituido con un sustituyente que comprende al menos un heteroátomo. Los heteroátomos incluyen, pero no se limitan a, O, N, P y S.

15 El término "hidrocarbilenos" como se emplea en esta memoria, se refiere a un grupo químico divalente (dirradical) que contiene solo hidrógeno y átomos de carbono.

El término "hidrocarbilenos sustituido" como se emplea en esta memoria, se refiere a un hidrocarbilenos, en que al menos un átomo de hidrógeno está sustituido con un sustituyente que comprende al menos un heteroátomo. Los heteroátomos incluyen, pero no se limitan a, O, N, P y S.

20 El término "heterohidrocarbilenos," como se emplea en esta memoria, se refiere a un hidrocarbilenos, en que al menos un átomo de carbono, o grupo CH o grupo CH₂, está sustituido con un heteroátomo o a grupo químico que contiene al menos un heteroátomo. Los heteroátomos incluyen, pero no se limitan a, O, N, P y S.

25 El término "heterohidrocarbilenos sustituido" como se emplea en esta memoria, se refiere a un heterohidrocarbilenos, en que al menos un átomo de hidrógeno está sustituido con un sustituyente que comprende al menos un heteroátomo. Los heteroátomos incluyen, pero no se limitan a, O, N, P y S.

El término "átomo de halógeno" significa radical de átomo de flúor (F), átomo de cloro (Cl), átomo de bromo (Br) o átomo de yodo (I). Preferiblemente, cada átomo de halógeno de modo independiente es el radical Br, F o Cl, y más preferiblemente el radical F o Cl. El término "haluro" significa anión fluoruro (F⁻), cloruro (Cl⁻), bromuro (Br⁻) o yoduro (I⁻).

30 Preferiblemente, no existen enlaces O-O, S-S, o O-S, diferentes de enlaces O-S en un grupo funcional dirradical S(O) o S(O)₂, en el complejo del ligando de metal de Fórmula (I). Más preferiblemente, no existen enlaces O-O, N-N, P-P, N-P, S-S, o O-S, diferentes de los enlaces O-S en un grupo funcional dirradical S(O) o S(O)₂, en el complejo del ligando de metal de Fórmula (I).

Composición polimérica

35 También se describe una composición polimérica, que comprende al menos un interpolímero de etileno/ α -olefina/polieno no conjugado, dicha composición formada por un procedimiento de la invención descrito en la presente memoria.

La composición polimérica puede comprender una combinación de dos o más realizaciones como se describe en la presente memoria.

40 En una realización, la composición polimérica tiene una Mw/V0.1 ((g/mol)/(Pa·s)) de 1,80 a 10,00, o de 1,85 a 9,50, o de 1,90 a 9,00. En una realización adicional, el interpolímero de etileno/ α -olefina/polieno no conjugado es un interpolímero de etileno/ α -olefina/dieno (EAODM). En una realización adicional, el interpolímero es un EPDM. En una realización adicional, el dieno es ENB.

45 En una realización, la composición polimérica tiene un tan delta (0,1 rad/seg, 190 °C) de 1,50 a 5,50, o de 1,50 a 5,00, o de 1,50 a 4,50. En una realización adicional, el interpolímero de etileno/ α -olefina/polieno no conjugado es un interpolímero de etileno/ α -olefina/dieno (EAODM). En una realización adicional, el interpolímero es un EPDM. En una realización adicional, el dieno es ENB.

50 En una realización, la composición polimérica tiene una viscosidad de 0,1 rad/seg, 190 °C, mayor de, o igual a, 10.000 Pa·s, o mayor de, o igual a, 12.000 Pa·s, o mayor de, o igual a, 15.000 Pa·s. En una realización adicional, el interpolímero de etileno/ α -olefina/polieno no conjugado es un interpolímero de etileno/ α -olefina/dieno (EAODM). En una realización adicional, el interpolímero es un EPDM. En una realización adicional, el dieno es ENB,

En una realización, la composición polimérica tiene una viscosidad de 0,1 rad/seg, 190 °C, menor de, o igual a,

130.000 Pa·s, o menor de, o igual a, 125.000 Pa·s, o menor de, o igual a, 120.000 Pa·s, o menor de, o igual a, 110.000 Pa·s, o menor de, o igual a, 100.000 Pa·s. En una realización adicional, el interpolímero de etileno/ α -olefina/polieno no conjugado es un interpolímeros de etileno/ α -olefina/dieno (EAODM). En una realización adicional, el interpolímero es un EPDM. En una realización adicional, el dieno es ENB.

5 En una realización, la composición polimérica tiene una relación de reología (V0.1/V100 a 190 °C) mayor de, o igual a, 2,0, o mayor de, o igual a, 2,5, o mayor de, o igual a, 3,0. En una realización adicional, el interpolímero de etileno/ α -olefina/polieno no conjugado es un interpolímeros de etileno/ α -olefina/dieno (EAODM). En una realización adicional, el interpolímero es un EPDM. En una realización adicional, el dieno es ENB.

10 En una realización la composición polimérica tiene una relación de reología (V0.1/V100 a 190 °C) menor de, o igual a, 35,0, o menor de, o igual a, 32,0, o menor de, o igual a, 30,0. En una realización adicional, el interpolímero de etileno/ α -olefina/polieno no conjugado es un interpolímero de etileno/ α -olefina/dieno (EAODM). En una realización adicional, el interpolímero es un EPDM En una realización adicional, el dieno es ENB.

15 En una realización, la composición polimérica tiene un peso molecular promedio ponderado (Mw) mayor de, o igual a, 120.000 g/mol, o mayor de, o igual a, 150.000 g/mol, o mayor de, o igual a, 180.000 g/mol. En una realización adicional, el interpolímero de etileno/ α -olefina/polieno no conjugado es un interpolímero de etileno/ α -olefina/dieno (EAODM). En una realización adicional, el interpolímero es un EPDM. En una realización adicional, el dieno es ENB.

20 En una realización, la composición polimérica tiene un peso molecular promedio ponderado (Mw) menor de, o igual a, 400.000 g/mol, o menor de, o igual a, 350.000 g/mol, o menor de, o igual a, 300.000 g/mol. En una realización adicional, el interpolímero de etileno/ α -olefina/polieno no conjugado es un interpolímero de etileno/ α -olefina/dieno (EAODM). En una realización adicional, el interpolímero es un EPDM. En una realización adicional, el dieno es ENB.

En una realización, la composición polimérica tiene una MWD menor de, o igual a, 3,50, además menor de, o igual a, 3,20, además menor de, o igual a, 3,00. En una realización adicional, el interpolímero de etileno/ α -olefina/polieno no conjugado es un interpolímero de etileno/ α -olefina/dieno (EAODM). En una realización adicional, el interpolímero es un EPDM. En una realización adicional, el dieno es ENB.

25 En una realización, la composición polimérica tiene una MWD mayor de, o igual a, 1,80, o mayor de, o igual a, 1,90, o mayor de, o igual a, 2,00. En una realización adicional, el interpolímero de etileno/ α -olefina/polieno no conjugado es un interpolímero de etileno/ α -olefina/dieno (EAODM). En una realización adicional, el interpolímero es un EPDM. En una realización adicional, el dieno es ENB.

30 En una realización, la composición polimérica tiene un "Área del pico de 13C RMN" que es el $\left\{ \left[\frac{\text{área del pico de 13C RMN de 21,3 ppm a 21,8 ppm}}{\text{área integral total de 19,5 ppm a 22,0 ppm}} \right] \times 100 \right\}$, que es mayor de, o igual a, 3,0 por ciento, o mayor de, o igual a 4,0 por ciento, o mayor de, o igual a 5,0 por ciento, según se determina por 13C RMN.

35 En una realización adicional, el interpolímero de etileno/ α -olefina/polieno no conjugado es un interpolímeros de etileno/ α -olefina/dieno (EAODM). En una realización adicional, el interpolímero es un EPDM. En una realización adicional, el dieno es ENB.

40 En una realización, la composición polimérica tiene un "Área del pico de 13C RMN" que es el $\left\{ \left[\frac{\text{área del pico de 13C RMN de 21,3 ppm a 21,8 ppm}}{\text{área integral total de 19,5 ppm a 22,0 ppm}} \right] \times 100 \right\}$, que es de 3,0 a, 30,0 por ciento, o de 4,0 a 30,0 por ciento, o de 5,0 a 30,0 por ciento, según se determina por 13C RMN. En una realización adicional, el interpolímero de etileno/ α -olefina/polieno no conjugado es un interpolímeros de etileno/ α -olefina/dieno (EAODM). En una realización adicional, el interpolímero es un EPDM. En una realización adicional, el dieno es ENB.

45 En una realización, la composición polimérica comprende más de, o igual a, 90 por ciento en peso, o mayor de, o igual a, 95 por ciento en peso, o mayor de, o igual a, 98 por ciento en peso, del interpolímero de etileno/alfa-olefina/polieno no conjugado, sobre la base del peso de la composición polimérica. En una realización adicional, el interpolímero de etileno/alfa-olefina/polieno no conjugado es un interpolímeros de etileno/ α -olefina/dieno (EAODM). En una realización adicional, el interpolímero es un EPDM. En una realización adicional, el dieno es ENB.

50 En una realización, la composición polimérica además comprende un segundo interpolímero de etileno/alfa-olefina/polieno no conjugado, y donde el interpolímero y el segundo interpolímero difiere en una o más de las siguientes propiedades: Mw, Mn, MWD, V0.1, V100, V0.1/V100, densidad y/o viscosidad de Mooney, En una realización adicional, la composición polimérica comprende mayor de, o igual a, 90 por ciento en peso, o mayor de, o igual a, 95 por ciento en peso, o mayor de, o igual a, 98 por ciento en peso, de la suma del peso del segundo interpolímero de etileno/alfa-olefina/polieno no conjugado y el interpolímero de etileno/alfa-olefina/polieno no conjugado, sobre la base del peso de la composición polimérica. En una realización adicional, cada interpolímero de etileno/alfa-olefina/polieno no conjugado es un interpolímeros de etileno/ α -olefina/dieno (EAODM). En una realización adicional, cada interpolímero es un EPDM. En una realización adicional, el dieno es ENB.

55 En una realización, la composición polimérica tiene una viscosidad de Mooney mayor de, o igual a, 15, o mayor de, o

igual a, 20, o mayor de, o igual a, 30, o mayor de, o igual a, 40, o mayor de, o igual a, 50, o mayor de, o igual a, 60, o mayor de, o igual a, 70 (ML 1+4, 125°C). En una realización adicional, el interpolímero de etileno/α-olefina/polieno no conjugado es un interpolímeros de etileno/α-olefina/dieno (EAODM). En una realización adicional, el interpolímero es un EPDM. En una realización adicional, el dieno es ENB.

- 5 En una realización, la composición polimérica tiene una viscosidad de Mooney menor de, o igual a, 150, o menor de, o igual a, 140, o menor de, o igual a, 130, o menor de, o igual a, 120 (ML 1+4, 125°C). En una realización adicional, el interpolímero de etileno/α-olefina/polieno no conjugado es un interpolímero de etileno/α-olefina/dieno (EAODM). En una realización adicional, el interpolímero es un EPDM. En una realización adicional, el dieno es ENB.

La viscosidad de Mooney es la de la composición polimérica sin relleno y sin aceite.

- 10 En una realización, la composición polimérica comprende de 40 a 80 por ciento en peso etileno, o de 45 a 75 por ciento en peso de etileno, sobre la base del peso de la composición polimérica. En una realización adicional, el interpolímero de etileno/α-olefina/polieno no conjugado es un interpolímeros de etileno/α-olefina/dieno (EAODM). En una realización adicional, el interpolímero es un EPDM. En una realización adicional, el dieno es ENB.

- 15 En una realización, la composición polimérica comprende de 2,0 a 7,0 por ciento en peso, o de 2,5 a 6,5 por ciento en peso, o de 3,0 a 6,0 por ciento en peso, o de 3,5 a 5,5 por ciento en peso, sobre la base del peso de la composición polimérica. En una realización adicional, el interpolímero de etileno/alfa-olefina/polieno no conjugado es un interpolímeros de etileno/α-olefina/dieno (EAODM). En una realización adicional, el interpolímero es un EPDM. En una realización adicional, el dieno es ENB.

- 20 En una realización, la composición polimérica tiene una densidad de 0,860 a 0,920 g/cc, o de 0,860 a 0,910 g/cc, o de 0,860 a 0,900 g/cc, o de 0,860 a 0,890 g/cc (1 cc = 1 cm³). En una realización adicional, el interpolímero de etileno/α-olefina/polieno no conjugado es un interpolímeros de etileno/α-olefina/dieno (EAODM). En una realización adicional, el interpolímero es un EPDM. En una realización adicional, el dieno es ENB.

Interpolímeros de etileno/α-olefina/polienos no conjugados

- 25 Los interpolímeros de etileno/α-olefina/polieno no conjugado (que incluyen el segundo de los interpolímeros de etileno/α-olefina/polieno no conjugado), para las composiciones poliméricas descritas en la presente memoria, comprenden, en forma polimerizada, etileno, una α-olefina, y un polieno no conjugado. Los ejemplos adecuados de α-olefinas incluyen las α-olefinas C₃-C₂₀, además α-olefinas C₃-C₁₀, y preferiblemente propileno. Los ejemplos adecuados de polienos no conjugados incluyen los dienos no conjugados C₄-C₄₀.

- 30 La α-olefina puede ser un compuesto alifático o aromático. La α-olefina es preferiblemente un compuesto alifático C₃-C₂₀, preferiblemente un compuesto alifático C₃-C₁₆, y más preferiblemente un compuesto alifático C₃-C₁₀. Las α-olefinas alifáticas C₃-C₁₀ preferidas se seleccionan del grupo que consiste en propileno, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno, y más preferiblemente propileno. En una realización adicional, el interpolímero es un terpolímero de etileno/propileno/-diene (EPDM). En una realización adicional, el dieno es 5-etiliden-2-norborneno(ENB).

- 35 Los polienos no conjugados ilustrativos incluyen dienos acíclicos de cadena lineal, tales como 1,4-hexadieno y 1,5-heptadieno; dienos acíclicos de cadena ramificada, tales como 5-metil-1,4-hexadieno, 2-metil-1,5-hexadieno, 6-metil-1,5-heptadieno, 7-metil-1,6-octadieno, 3,7-dimetil-1,6-octadieno, 3,7-dimetil-1,7-octadieno, 5,7-dimetil-1,7-octadieno, 1,9-decadieno, e isómeros mixtos de dihidromirceno; dienos acíclicos de anillo único tales como 1,4-ciclohexadieno, 1,5-ciclooctadieno y 1,5-ciclododecadieno; dienos de alicíclicos de múltiples anillos fusionados y con puente, tales como tetrahidroindeno, metil tetrahidroindeno; alqueniilo, alquiliden, cicloalqueniil y cicloalquiliden norbornenos tales como 5-metilen-2-norborneno (MNB), 5-etiliden-2-norborneno (ENB), 5-vinil-2-norborneno, 5-propenil-2-norborneno, 5-isopropiliden-2-norborneno, 5-(4-ciclopentenil)-2-norborneno, y 5-ciclohexiliden-2-norborneno. El polieno es preferiblemente un dieno no conjugado seleccionado del grupo que consiste en ENB, dicitlopentadieno, 1,4-hexadieno, 7-metil-1,6-octadieno, y preferiblemente, ENB, dicitlopentadieno y 1,4-hexadieno, más preferiblemente ENB y dicitlopentadieno, e incluso más preferiblemente ENB.

- 45 En una realización, el interpolímero de etileno/α-olefina/polieno no conjugado comprende una cantidad mayoritaria de etileno polimerizado, sobre la base del peso del interpolímero. En una realización adicional, el interpolímero de etileno/α-olefina/polieno no conjugado es un interpolímeros de etileno/α-olefina/dieno. En una realización adicional, el interpolímero es un EPDM. En una realización adicional, el dieno es ENB.

- 50 En una realización, el segundo interpolímero de etileno/α-olefina/polieno no conjugado comprende una cantidad mayoritaria de etileno polimerizado, sobre la base del peso del interpolímero. En una realización adicional, el segundo interpolímero de etileno/α-olefina/polieno no conjugador es un interpolímero de etileno/α-olefina/dieno. En una realización adicional, el segundo interpolímero es un EPDM. En una realización adicional, el dieno es ENB.

- 55 En una realización, el interpolímero de etileno/α-olefina/polieno no conjugado tiene una distribución del peso molecular (Mw/Mn) de 1,8 a 3,50, o de 1,85 a 3,20, o de 1,90 a 3,00. En una realización adicional, el interpolímero de etileno/α-olefina/polieno no conjugado es un interpolímero de etileno/α-olefina dieno (EAODM). En una realización adicional, el interpolímero es un EPDM. En una realización adicional, el dieno es ENB.

En una realización, el segundo interpolímero de etileno/α-olefina/polieno no conjugado tiene una distribución del peso molecular (Mw/Mn) de 1,8 a 3,50, o de 1,85 a 3,20, o de 1,90 a 3,00. En una realización adicional, el segundo interpolímero de etileno/α-olefina/polieno no conjugado es un interpolímero de etileno/α-olefina dieno (EAODM). En una realización adicional, el segundo interpolímero es un EPDM. En una realización adicional, el dieno es ENB.

5 En una realización, el interpolímero de etileno/α-olefina/polieno no conjugado tiene una viscosidad de Mooney, ML(I+4) a 125°C, mayor de, o igual a, 70, además mayor de, o igual a, 75, además mayor de, o igual a 80. En una realización adicional, el interpolímero de etileno/α-olefina/polieno no conjugado es un interpolímero de etileno/α-olefina/dieno. En una realización adicional, el interpolímero es un EPDM. En una realización adicional, el dieno es ENB.

10 En una realización, el interpolímero de etileno/α-olefina/polieno no conjugado tiene una viscosidad de Mooney, ML(I+4) a 125 °C, menor de 120, o menor de, o igual a, 110, o menor de, o igual a, 100. En una realización adicional, el interpolímero de etileno/α-olefina/polieno no conjugado es un interpolímero de etileno/α-olefina/dieno. En una realización adicional, el interpolímero es un EPDM. En una realización adicional, el dieno es ENB.

15 La viscosidad de Mooney es la del interpolímero puro. El interpolímero puro se refiere al interpolímero sin relleno y sin aceite.

En una realización, el interpolímero de etileno/α-olefina/polieno no conjugado tiene una densidad de 0,860 a 0,920 g/cc, o de 0,860 a 0,910 g/cc, o de 0,860 a 0,900 g/cc, o 0,860 a 0,890 g/cc (1 cc = 1 cm³). En una realización adicional, el interpolímero de etileno/α-olefina/polieno no conjugado es un interpolímeros de etileno/α-olefina/dieno (EAODM). En una realización adicional, el interpolímero es un EPDM. En una realización adicional, el dieno es ENB.

20 En una realización, el segundo interpolímero de etileno/α-olefina/polieno no conjugado tiene una densidad de 0,860 a 0,920 g/cc, o de 0,860 a 0,910 g/cc, o de 0,860 a 0,900 g/cc, o de 0,860 a 0,890 g/cc (1 cc = 1 cm³). En una realización adicional, el segundo interpolímero de etileno/α-olefina/polieno no conjugado es un interpolímero de etileno/α-olefina/dieno (EAODM). En una realización adicional, el interpolímero es un EPDM, En una realización adicional, el dieno es ENB.

25 Un interpolímero de etileno/α-olefina/polieno no conjugado puede comprender una combinación de dos o más realizaciones como se describe en la presente memoria.

Un interpolímero de etileno/α-olefina/polieno no conjugado puede comprender una combinación de dos o más realizaciones como se describe en la presente memoria.

30 Un terpolímero de EPDM puede comprender una combinación de dos o más realizaciones como se describe en la presente memoria.

Composiciones y aplicaciones

También se describe una composición que comprende la composición polimérica formada por un procedimiento de la invención.

35 La composición puede comprender una combinación de dos o más realizaciones como se describe en la presente memoria.

Una composición puede comprender uno o más aditivos adicionales. Los aditivos adecuados incluyen, pero no se limitan a, rellenos, antioxidantes, estabilizantes UV, retardantes de llama, colorantes o pigmentos, agentes de reticulación, y combinaciones de los mismos.

40 En una realización, la composición además comprende un agente de reticulación. Los agentes de reticulación incluyen, pero no se limitan a, compuestos que contienen azufre, tales como azufre elemental, 4,4'-ditiomorfolina, di-y polisulfuros de tiuram, disulfuros de alquilfenol, y 2-morfolino-ditiobenzotiazol; y peróxidos, tales como peróxido de di-terc-butilo, peróxido de terc-butilcumilo, peróxido de dicumilo, 2,5-dimetil-2,5-di-(terc-butilperoxi)hexano, di-(terc-butilperoxiisopropil)benceno, peroxibenzoato de terc-butilo y 1,1-di-(terc-butilperoxi)-3,3,5-trimetil ciclohexano,

45 También se proporciona una composición reticulada formada de una composición de la invención de una o más realizaciones descritas en la presente memoria.

En una realización, la composición además comprende un aceite. Los aceites incluyen, pero no se limitan a, aceites de petróleo, tales como aceites aromáticos y nafténicos; aceites de polialquilbenceno; y monoésteres de ácidos orgánicos.

50 En una realización, una composición además comprende un relleno. Los rellenos adecuados incluyen, pero no se limitan a, arcilla, CaCO₃, talco, negro de carbón y fibras minerales.

En una realización, una composición además comprende un polímero termoplástico. Los polímeros incluyen, pero no se limitan a, polímeros a base de propileno, polímeros a base de etileno e interpolímeros de múltiples bloques de

olefinas. Los polímeros a base de etileno adecuados incluyen, pero no se limitan a, polietileno de alta densidad (HDPE), polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), polietileno de muy baja densidad (ULDPE), polietileno de densidad ultra baja (ULDPE), interpolímeros de etileno/ α -olefina lineales homogéneamente ramificados, e interpolímeros de etileno/ α -olefina sustancialmente lineales ramificados homogéneamente (que son interpolímeros de etileno/ α -olefina ramificados de cadena larga homogéneamente ramificados).

En una realización, la composición comprende mayor de, o igual a, 90 por ciento en peso, o mayor de, o igual a, 95 por ciento en peso, o mayor de, o igual a, 99 por ciento en peso, de la composición polimérica, sobre la base del peso de la composición. En una realización adicional, la composición polimérica comprende mayor de, o igual a, 90 por ciento en peso, o mayor de, o igual a, 95 por ciento en peso, o mayor de, o igual a, 98 por ciento en peso del interpolímero de etileno/alfa-olefina/polieno no conjugado o la suma de este interpolímero y un segundo interpolímero de etileno/alfa-olefina/polieno no conjugado, cada una sobre la base del peso de la composición polimérica. En una realización adicional, cada interpolímero de etileno/alfa-olefina/polieno no conjugado es un interpolímeros de etileno/ α -olefina/dieno (EAODM). En una realización adicional, cada interpolímero es un EPDM. En una realización adicional, el dieno es ENB

También se describe un artículo que comprende al menos un componente formado a partir de una composición de una o más realizaciones descritas en la presente memoria. Los artículos incluyen, pero no se limitan a, láminas, espumas, productos moldeados y piezas extrudidas. Los artículos adicionales incluyen partes de automóviles, burletes, correas, mangueras, revestimientos de cables y alambres, materiales para pisos, juntas, neumáticos, partes de computadoras, materiales de construcción y componentes de calzado. En una realización, el artículo es una parte automotriz.

Un artículo puede comprender una combinación de dos o más realizaciones descritas en la presente memoria.

Definiciones

A menos que se indique lo contrario, implícito del contexto, o habitual en la técnica, todas las partes y porcentajes se basan en el peso, y todos los procedimientos de prueba están actualizados a la fecha de presentación de esta descripción.

El término "composición", como se emplea en esta memoria, incluye los materiales, que comprenden la composición, así como los productos de reacción y los productos de descomposición formados a partir de los materiales de la composición. Cualquier producto de reacción o producto de descomposición está típicamente presente en cantidades traza o residual.

El término "composición polimérica" como se emplea en esta memoria, incluyen los materiales que comprenden la composición polimérica, así como los productos de reacción y los productos de descomposición formados a partir de los materiales de la composición polimérica. Cualquier producto de reacción o producto de descomposición está típicamente presente en cantidades traza o residual. La composición polimérica puede contener, por ejemplo, un interpolímero de etileno/ α -olefina/polieno no conjugado, o puede contener uno de dichos interpolímeros y uno o más aditivos. La composición polimérica puede contener dos o más interpolímeros diferentes de etileno/ α -olefina/polieno no conjugado, o puede contener dichos interpolímeros y uno o más aditivos.

El término "polímero," como se emplea en esta memoria, se refiere a un compuesto polimérico preparado mediante la polimerización de monómeros, ya sea del mismo tipo o de un tipo diferente. El término genérico polímero abarca el término homopolímero (empleado para referirse a polímeros preparados a partir de un solo tipo de monómero, con el entendimiento de que se pueden incorporar cantidades traza de impurezas en la estructura del polímero) y el término interpolímero como se define más adelante. Se pueden incorporar cantidades traza de impurezas, tales como residuos de catalizador, y/o dentro del polímero.

El término "interpolímero" como se emplea en esta memoria, se refiere a polímeros preparados mediante la polimerización de al menos dos tipos diferentes de monómeros. El término interpolímero en consecuencia incluye el término copolímero (empleado para referirse a polímeros preparados a partir de dos tipos diferentes de monómeros) y polímeros preparados a partir de más de dos tipos diferentes de monómeros.

El término, "polímero a base de olefina" como se emplea en esta memoria, se refiere a un polímero que comprende, en forma polimerizada, una cantidad mayoritaria de monómero de olefina, por ejemplo etileno o propileno (sobre la base del peso del polímero), y opcionalmente pueden comprender uno o más comonómeros.

El término "polímero a base de etileno" como se emplea en esta memoria, se refiere a un polímero que comprende, en forma polimerizada, un porcentaje mayoritario de etileno (sobre la base del peso del polímero), y opcionalmente puede comprender uno o más comonómeros.

El término "interpolímero a base de etileno" como se emplea en esta memoria, se refiere a un polímero que comprende, en forma polimerizada, un porcentaje mayoritario de etileno (sobre la base del peso de el interpolímero), y al menos un comonómero.

El término "interpolímero de etileno/ α -olefina/polieno no conjugado," como se emplea en esta memoria, se refiere a un polímero que comprende, en forma polimerizada, etileno, una α -olefina, y un polieno no conjugado. En una realización, el "interpolímero de etileno/ α -olefina/ polieno no conjugado" comprende un porcentaje mayoritario de etileno (sobre la base del peso del interpolímero). El término "interpolímero de etileno/ α -olefina/dieno" como se emplea en esta memoria, se refiere a un polímero que comprende, en forma polimerizada, etileno, una α -olefina, y un dieno. En una realización, el "interpolímero de etileno/ α -olefina/dieno" comprende un porcentaje mayoritario de etileno (sobre la base del peso del interpolímero).

El término, "copolímero de etileno/ α -olefina" como se emplea en esta memoria, se refiere a un copolímero que comprende, en forma polimerizada, una cantidad mayoritaria de monómero de etileno (sobre la base del peso del copolímero), y una α -olefina, como los dos únicos dos tipos de monómero.

El término, "polímero a base de propileno" como se emplea en esta memoria, se refiere a un polímero que comprende, en forma polimerizada, una cantidad mayoritaria de monómero de propileno (sobre la base del peso del polímero), y opcionalmente puede comprender uno o más comonómeros.

Los términos "que comprende", "que incluye", "que tiene" y sus derivados, no pretenden excluir la presencia de ningún componente, etapa o procedimiento adicional, sea o no que el mismo se describa específicamente. Con el fin de evitar cualquier duda, todas las composiciones descritas mediante el uso del término "que comprende" pueden incluir cualquier aditivo, adyuvante o compuesto adicional, sea polimérico o de otro tipo, a menos que se indique lo contrario. En contraste, el término "que consiste esencialmente en" excluye del alcance de cualquier cita posterior a cualquier otro componente, etapa o procedimiento, con excepción de aquellos que no son esenciales para la operabilidad. El término "que consiste en" excluye cualquier componente, etapa o procedimiento que no esté específicamente delineado o listado.

Métodos de ensayo

Densidad

Las muestras para las mediciones de densidad se prepararon de acuerdo con ASTM D 4703-10 (Procedimiento B, 15 °C por minuto de enfriamiento). Aproximadamente 7 g de muestra se colocaron en un molde de "2" x 2" x 135 mil de espesor", y se prensó a 374 °F (190 °C) durante seis minutos a 3.000 lb_f. Posteriormente la presión se incrementó a 30.000 lb_f durante cuatro minutos. Esto fue seguido por enfriamiento a 15 °C por minuto, a 30.000 lb_f, hasta aproximadamente una temperatura de 40 °C. La muestra de polímero (placa) "2" x 2 "x 135 mil" posteriormente se retiró del molde, y se cortaron tres muestras de la placa con un troquelador de ½" x1". Las mediciones de densidad se realizaron dentro de una hora después del prensado de la muestra, utilizando ASTM D792-13, Procedimiento B. La densidad se informó como un promedio de tres mediciones.

Índice de fluidez

El índice de fluidez (D) se mide de acuerdo con la norma ASTM-D 1238, condición 190 °C/2,16 kg, y se informa en gramos eluidos por 10 minutos. La velocidad de flujo de fusión (I_{10}) se mide de acuerdo con ASTM-D 1238, condición 190 °C/10 kg, y se informa en gramos eluidos por 10 minutos.

Cromatografía por permeación de gel convencional (GPC conv)

Un sistema cromatográfico de alta temperatura GPC-IR de PolymerChAR (Valencia, España) se equipó con detectores de precisión (Amherst, MA), un detector de dispersión de luz láser de 2 ángulos modelo 2040, un detector de infrarrojos IR5 y un viscosímetro de 4 capilares, ambos de PolymerChar. La recolección de datos se realizó usando el software PolymerChAR InstrumentControl y la interfaz de recolección de datos. El sistema estaba equipado con un dispositivo de desgasificación de disolventes en línea y un sistema de bombeo de Agilent Technologies (Santa Clara, CA).

La temperatura de inyección se controló a 150 grados Celsius. Las columnas utilizadas fueron tres columnas "Mixed-B" de 10 micrones de Polymer Laboratories (Shropshire, UK). El disolvente utilizado fue 1,2,4-triclorobenceno. Las muestras se prepararon a una concentración de "0,1 gramos de polímero en 50 mililitros de disolvente". El disolvente cromatográfico y el disolvente para la preparación de la muestra contenían "200 ppm de hidroxitolueno butilado (BHT)". Ambas fuentes de disolvente se rociaron con nitrógeno. Las muestras de polímeros a base de etileno se agitaron suavemente a 160 grados Celsius durante tres horas. El volumen de inyección fue de 200 microlitros y el caudal de flujo fue de 1 mililitro/minuto. El conjunto de columnas de GPC se calibró mediante la corrida de 21 patrones de poliestireno de "distribución de peso molecular estrecha". El peso molecular (MW) de los estándares varía de 580 a 8.400.000 g/mol, y los estándares estaban contenidos en seis mezclas de "cócteles". Cada mezcla estándar tenía al menos una década de separación entre pesos moleculares individuales. Las mezclas estándares se adquirieron en Polymer Laboratories. Los estándares de poliestireno se prepararon a "0,025 g en 50 mL de disolvente" para pesos moleculares iguales o mayores de 1.000.000 g/mol, y a "0,050 g en 50 mL de disolvente" para pesos moleculares menores de 1.000.000 g/mol.

Los patrones de poliestireno se disolvieron a 80 °C, con agitación suave, durante 30 minutos. Las mezclas de

estándares estrechos se corrieron primero, y en orden decreciente del "componente de peso molecular más alto", para minimizar la degradación. Los pesos moleculares pico del estándar de poliestireno se convirtieron en peso molecular de polietileno usando la Ecuación 1 (como se describe en Williams and Ward, *J. Polym. Sci Polym. Letters*, 6, 621 (1968)):

5 $M_{\text{polietileno}} = A \times (M_{\text{poliestireno}})^B$ (Ecuación 1),

donde M es el peso molecular, A es igual a 0,4316 y B es igual a 1,0.

Peso molecular promedio numérico ($M_n(\text{gpc conv})$), peso molecular promedio ponderado ($M_w\text{-gpc conv}$), y peso molecular promedio z ($M_z(\text{gpc conv})$) se calcularon de acuerdo con las siguientes Ecuaciones 2-4

$$M_n(\text{conv gpc}) = \frac{\sum_{i=RV \text{ inicio de integración}}^{i=RV \text{ fin de integración}} (IR^{\text{canal de medición}}_i)}{\sum_{i=RV \text{ inicio de integración}}^{i=RV \text{ fin de integración}} \left(IR^{\text{canal de medición}}_i / \text{Log}M_{PE_i} \right)} \quad (\text{Ecuación 2})$$

$$M_w(\text{conv gpc}) = \frac{\sum_{i=RV \text{ inicio de integración}}^{i=RV \text{ fin de integración}} (\text{Log}M_{PE_i} IR^{\text{canal de medición}}_i)}{\sum_{i=RV \text{ inicio de integración}}^{i=RV \text{ fin de integración}} (IR^{\text{canal de medición}}_i)} \quad (\text{Ecuación 3})$$

$$M_z(\text{conv gpc}) = \frac{\sum_{i=RV \text{ inicio de integración}}^{i=RV \text{ fin de integración}} (\text{Log}M_{PE_i}^2 IR^{\text{canal de medición}}_i)}{\sum_{i=RV \text{ inicio de integración}}^{i=RV \text{ fin de integración}} (\text{Log}M_{PE_i} IR^{\text{canal de medición}}_i)} \quad (\text{Ecuación 4})$$

- 10 En las ecuaciones 2-4, el RV es el volumen de retención de la columna (espaciado linealmente), recolectado en "1 punto por segundo", el IR es la señal del detector de IR con sustracción de la línea de base, en voltios, del canal de medición IR5 del instrumento GPC, y $\text{Log}M_{PE}$ es el MW equivalente a polietileno determinado a partir de la Ecuación 1. El cálculo de los datos se realizó con el "software GPC One (versión 2,013H)" de PolymerChar.

Espectroscopia mecánica dinámica (DMS)

- 15 El cizallamiento oscilatorio de ángulo pequeño (DMS de fusión) se realizó usando un TA Instruments ARES, equipado con "placas paralelas de 25 mm", bajo una purga de nitrógeno. El tiempo entre la carga de la muestra, y el comienzo de la prueba, se estableció en cinco minutos para todas las muestras. Los experimentos se realizaron a 190 °C, en un rango de frecuencia de 0,1 a 100 rad/s. La amplitud de la tensión se ajustó en función de la respuesta de las muestras de 1 a 3%. La respuesta a la tensión se analizó en términos de amplitud y fase, a partir de la cual se
- 20 determinaron el módulo de almacenamiento (G'), el módulo de pérdida (G''), la viscosidad dinámica η^* , el tan delta y el ángulo de fase. Las muestras para Espectroscopia mecánica dinámica fueron discos moldeados por compresión de "25 mm de diámetro x 3,3 mm de espesor", formados a 180 °C, y una presión de moldeo de 10 MPa, durante cinco minutos, y posteriormente se enfriaron entre platinas enfriadas (15-20 °C) durante dos minutos. Se registró la relación de reología ($V_{0.1}/V_{100}$ a 190 °C: también conocida como "RR").

25 *Viscosidad de Mooney*

La viscosidad Mooney (ML1+4 a 125 °C) se midió de acuerdo con ASTM 1646, con un tiempo de precalentamiento de un minuto y un tiempo de operación del rotor de cuatro minutos. El instrumento es un viscosímetro Mooney 2000 de Alpha Technologies.

Procedimiento 13C RMN para análisis de composición EPDM

- 30 Las muestras se prepararon mediante la adición de aproximadamente "2,6 g de una mezcla 50/50 de tetracloroetano-d2/ortodichlorobenceno que contiene 0,025 M en acetilacetato de cromo (agente de relajación)" rm "muestra de 0,2 g" en un tubo RMN de "10 mm". Las muestras se disolvieron y homogeneizaron mediante el calentamiento del tubo y su contenido a 150 °C. Los datos fueron recolectados usando un espectrómetro Braker de 400 MHz, equipado con un CryoProbe de alta temperatura Bruker Dual DUL. Los datos se adquirieron usando 160
- 35 barridos por archivo de datos, un retardo de repetición de pulso de 6 segundos, con una temperatura de muestra de 120 °C. La adquisición se llevó a cabo utilizando un ancho espectral de 25.000Hz y un tamaño de archivo de 32K puntos de datos.

Los análisis espectrales de RMN de la composición de los ejemplos se llevaron a cabo usando el siguiente procedimiento de análisis. La cuantificación de los monómeros presentes en EPDM se puede calcular utilizando las

40 siguientes ecuaciones (1A a 9A).

El cálculo de moles de etileno normaliza el rango espectral de 55,0 a 5,0 ppm a 1000 unidades integrales. La contribución en el área integral normalizada solo representa 7 de los carbonos de ENB. Los picos de dieno ENB a 111 y 147 ppm se excluyen del cálculo debido a la preocupación de que los enlaces dobles puedan reaccionar a altas temperaturas.

$$\text{Ecuación 1A} \quad \text{molesEth} = \frac{(1000 - 3 * \text{molesP} - 7 * \text{molesENB})}{2}$$

$$\text{Ecuación 2A} \quad \text{molesENB} = \text{CH3}(13.6 - 14.7 \text{ ppm})$$

$$\text{Ecuación 3A} \quad \text{molesP} = \text{CH3}(19.5 - 22.0 \text{ ppm})$$

$$\text{Ecuación 4A} \quad \text{mole\%etileno} = \frac{100 * \text{molesE}}{\text{molesE} + \text{molesP} + \text{molesENB}}$$

$$\text{Ecuación 5A} \quad \text{mole\%propileno} = \frac{100 * \text{molesP}}{\text{molesE} + \text{molesP} + \text{molesENB}}$$

$$\text{Ecuación 6A} \quad \text{mole\%ENB} = \frac{100 * \text{molesENB}}{\text{molesE} + \text{molesP} + \text{molesENB}}$$

$$\text{Ecuación 7A} \quad \text{W\%etileno} = \frac{100 * \text{mole\%E} * 28}{\text{mole\%E} * 28 + \text{mole\%P} * 42 + \text{mole\%ENB} * 120}$$

$$\text{Ecuación 8A} \quad \text{W\%propileno} = \frac{100 * \text{mole\%P} * 42}{\text{mole\%E} * 28 + \text{mole\%P} * 42 + \text{mole\%ENB} * 120}$$

$$\text{Ecuación 9A} \quad \text{W\%ENB} = \frac{100 * \text{mole\%ENB} * 120}{\text{mole\%E} * 28 + \text{mole\%P} * 42 + \text{mole\%ENB} * 120}$$

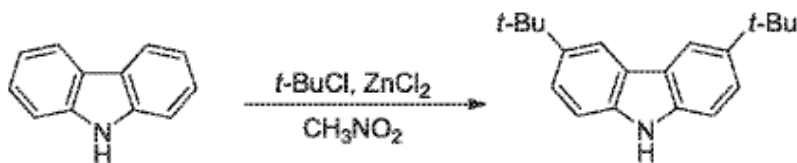
5 El análisis espectral de RMN de algunos interpolímeros de la invención muestra un área de pico, de 21,3 ppm a 21,8 ppm (% de marcador de tacticidad PP), mayor de 3,0% (aún mayor de 4,0%) del área integral total de 19,5 ppm a 22,0 ppm. El análisis espectral similar de algunos ejemplos comparativos, muestra menos de 3,0% del área integral total de 19,5 ppm a 22,0 ppm (ver Ejemplos C y D). Los datos espectrales hacen referencia al esqueleto del
10 EEE a 30 ppm. Las respuestas de picos en esta región se han relacionado típicamente con diferencias en la tacticidad del propileno incorporado en el polímero. Se puede hacer un análisis similar para otro tipo interpolímero de etileno/ α -olefina/polieno no conjugado.

15 El análisis espectral RMN adicional de algunos EPDM de la invención mostró un área de pico (correspondiente a CH₃ del extremo de la cadena alifática) de la región de desplazamiento químico 14,0 a 14,3 ppm, que cuando el área integrada total (región de desplazamiento químico 1 a 55 ppm) se ajusta a un valor de 1000, se integra a un área pico mayor de 0,5 (> 0,5 extremos de cadena por 1000 carbonos, ACE). Un análisis espectral similar de los EPDM comparativos mostró menos de 0,5 ACE o no detectado del área integral total de 10 a 55 ppm. Los datos espectrales tenían como referencia el esqueleto de EEE a 30 ppm. Las respuestas pico en esta región generalmente
20 están relacionadas con las diferencias en los extremos de la cadena que se han incorporado en el EPDM. Se puede hacer un análisis similar para otro tipo de interpolímero de etileno/ α -olefina/polieno no conjugado.

Experimental

Los siguientes ejemplos ilustran la presente invención, pero no pretenden limitar el alcance de la invención.

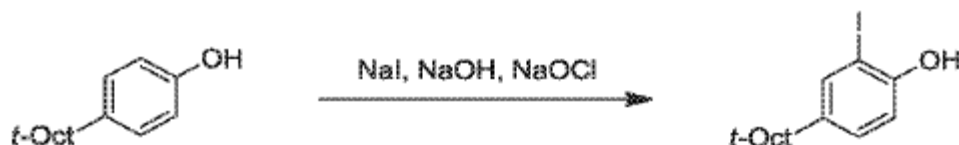
Preparación de 3,6-bis(1,1-dietil)l-9H-carbazol.



Un balón de tres bocas de 500 mL, equipado con un agitador superior, un burbujeador de gas nitrógeno y un embudo de adición, se cargó con 20,02 g (120,8 mmol) de carbazol, 49,82 g (365,5 mmol) de ZnCl₂, y 300 mL de nitrometano a temperatura ambiente. A la suspensión marrón oscuro resultante, se añadieron 49,82 g (365,5 mmol) de 2-cloro-2-metilpropano (también conocido como cloruro de ter-butilo), gota a gota del embudo de adición, durante el período de 2,5 horas. Después de completar la adición, la suspensión resultante se agitó durante 18 horas adicionales, y la mezcla de reacción se vertió en 800 mL de agua helada y se extrajo con cloruro de metileno (3 x 500 mL). Los extractos combinados se secaron con sulfato de magnesio anhidro, se filtraron y se concentraron, primero por evaporación rotatoria, y posteriormente por evaporación a alto vacío para eliminar el nitrometano. El residuo resultante se disolvió en cloruro de metileno caliente (70 mL), seguido de hexanos calientes (50 mL), y la disolución resultante se enfrió a temperatura ambiente, y posteriormente se colocó en un refrigerador durante la noche. Los sólidos resultantes, que se formaron, se aislaron, se lavaron con hexanos fríos y posteriormente se secaron a alto vacío para producir 10,80 g (32,0%) del producto deseado en forma de cristales blanquecinos.

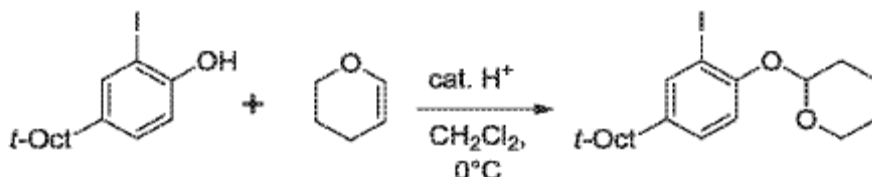
¹H RMN (400 MHz, CDCl₃) δ 8,11 (d, J=1,6 Hz, 2H), 7,75 (s, 1H), 7,48 (dd, J= 8,5, 1,9 Hz, 2H), 7,31 (d, J= 8,5 Hz, 2H), 1,48 (s, 18H). ¹³{¹H} RMN(101 MHz, CDCl₃) δ 142,17 (s), 137,96 (s), 123,45 (s), 123,28 (s), 116,11 (s), 109,97 (s), 34,73 (s), 32,09 (s).

Preparación de 2-yodo-4-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)fenol



A una disolución agitada de 10,30 g (50,00 mmol) de 4-(2,4,4-trimetilpentan-2-il) fenol, en 125 mL de metanol, a 0 °C, se añadieron 7,48 g (50,00 mmol) de NaI y 2,00 g (50,0 mmol) de NaOH. A la mezcla resultante, se añadieron 86 mL de una disolución acuosa de NaOCl 5% (lavandina comercial) durante un período de una hora. La suspensión resultante se agitó durante una hora más, a 0 °C, posteriormente se añadieron 30 mL de disolución acuosa de Na₂S₂O₃ 10%, y la mezcla de reacción resultante se acidificó con la adición de ácido clorhídrico diluido. La mezcla resultante se extrajo con cloruro de metileno y la capa orgánica resultante se lavó con salmuera y posteriormente se secó sobre sulfato de magnesio anhidro. Los productos volátiles se eliminaron al vacío y el residuo resultante se purificó por cromatografía flash sobre gel de sílice, eluyendo con 5 volúmenes por ciento (% en vol) de acetato de etilo en hexanos, para producir 11,00 g (66%) del producto deseado, como un aceite viscoso. ¹H RMN (CDCl₃) δ 7,60 (d, J= 2,5 Hz, 1H), 7,25 (dd, J= 8,5 y 2,2 Hz, 1H), 6,90 (d, J= 8,5 Hz, 1H), 5,13 (s, 1H), 1,69 (s, 2H), 1,32 (s, 6H) y 0,74 (s, 9H). ¹³C{¹H} RMN(CDCl₃) δ 152,21, 144,52, 135,56, 128,03, 114,17, 85,36, 56,92, 38,01, 32,43, 31,90 y 31,64. GC/MS (m/e): 332 (M⁺).

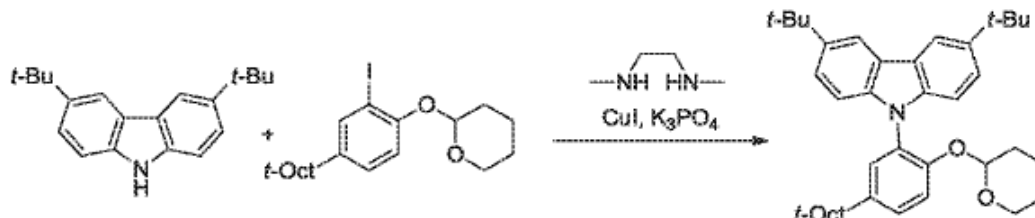
Preparación de 2-(2-yodo-4-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)fenoxi)tetrahidro-2H-pirano.



A una disolución agitada de 4,91 g (14,8 mmol) de 4-(2,4,4-trimetilpentan-2-il) fenol y 1,50 g (17,8 mmol) de 3,4-dihidropirano, en 5 mL de cloruro de metileno, a 0 °C, se añadieron 0,039 g (0,205 mmol) de monohidrato de ácido para-toluensulfónico. La disolución resultante se dejó calentar a temperatura ambiente y se agitó durante aproximadamente 10 minutos. Posteriormente se añadió trietilamina (0,018 g, 0,178 mmol), y la mezcla resultante se diluyó con 50 mL de cloruro de metileno, y se lavó sucesivamente con 50 mL cada vez de NaOH 1 M, agua y salmuera. La fase orgánica se secó con sulfato de magnesio anhidro, se filtró y se concentró, para dar un material

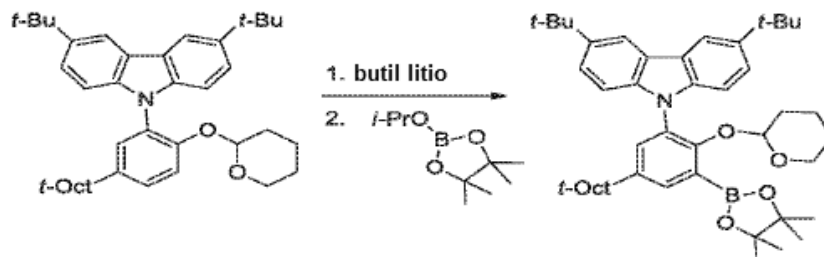
bruto, que se purificó por cromatografía flash sobre gel de sílice, usando 5% en volumen de acetato de etilo en hexanos, para producir 5,18 g (93,12%) del producto deseado como aceite dorado. ^1H RMN (CDCl_3) δ 7,74 (d, J = 2,3 Hz, 1H), 7,27 (dd, J = 2,3 y 8,6 Hz, 1H), 6,99 (d, J = 8,6 Hz, 1H), 5,49 (m, 1H), 3,91 (m, 1H), 3,61 (m, 1H), 2,20-1,60 (m, 6H), 1,69 (s, 2H), 1,34 (s, 6H) y 0,75 (s, 9H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (CDCl_3) δ 153,27, 145,49, 136,98, 127,08, 114,44, 96,72, 87,09, 61,69, 56,91, 37,95, 32,33, 31,81, 31,52, 31,44, 30,26, 25,27, 18,36.

Preparación de 3,6-di-terc-butil-9-(2-(tetrahidro-2H-piran-2-iloxi)-5-(2,4,4-trimetil-pentan-2-il)fenil)-9H-carbazol.



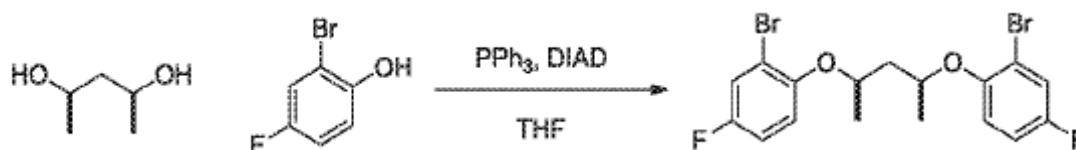
A un balón de tres bocas y 50 mL, equipado con una barra de agitación y condensador, bajo atmósfera de N_2 , se añadió lo siguiente: 20 mL de tolueno seco, 5,00 g (12,01 mmol) de 2-(2-yodo-4-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)fenoxi)tetrahidro-2H-pirano, 3,56 g (12,01 mmol) de 3,6-di-terc-butil carbazol, 0,488 g (2,56 mmol) de CuI, 7,71 g (36,2 mmol) de K_3PO_4 , y 0,338 g (3,84 mmol) de N,N'-dimetiletilendiamina. La mezcla de reacción resultante se calentó a reflujo durante 48 horas, se enfrió y se filtró a través de un lecho de gel de sílice. El gel de sílice se enjuagó con tetrahidrofurano (THF), y la disolución resultante se concentró para dar un residuo bruto. La purificación se realizó por recristalización en acetonitrilo, para producir 4,57 g (67,0%) del producto deseado en forma de un sólido blanco. ^1H RMN (CDCl_3) δ 8,13 (t, J = 1,71 Hz, 1H), 7,48 (d, J = 2,4 Hz, 1H), 7,40 (m, 3H), 7,31 (d, J = 8,68 Hz, 1H), 7,14 (d, J = 8,68 Hz, 1H), 7,08 (d, J = 8,56 Hz, 1H), 5,22 (t, J = 2,81 Hz, 1H), 3,72 (td, J = 11,12 y 2,8 Hz, 1H), 3,47 (dt, J = 11,12 y 3,47 Hz, 1H), 1,75 (s, 2H), 1,474 (s, 9H), 1,472 (s, 9H), 1,394 (s, 3H), 1,391 (s, 3H), 1,37-1,12 (m, 6H), 0,82 (s, 9H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (CDCl_3) δ 150,96, 144,22, 142,07, 140,02, 127,49, 126,60, 126,56, 123,14, 123,12, 122,96, 116,37, 115,88, 115,72, 110,18, 109,52, 97,02, 61,56, 57,03, 38,23, 34,69, 32,41, 32,07, 31,86, 31,72, 31,50, 29,98, 25,06, 17,61.

Preparación de 3,6-di-terc-butil-9-(2-((tetrahidro-2H-piran-2-il)oxi)-3-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)fenil)-9H-carbazol.



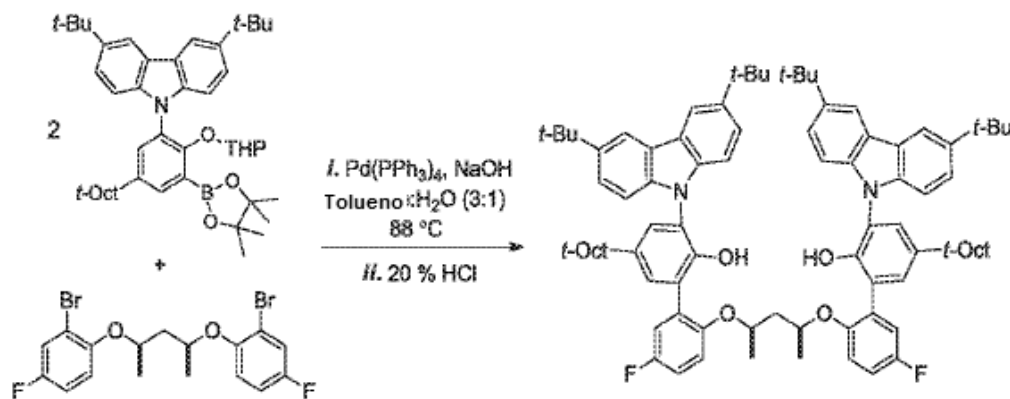
A una disolución agitada de 2,5 g (4,4 mmol) de derivado de carbazol en 40 mL de THF, a 0 °C, bajo atmósfera de nitrógeno, se añadieron 2,8 mL (7,0 mmol) de n-butil litio (disolución 2,5 M en hexanos), durante un período de 5 minutos. La disolución se agitó a 0 °C durante tres horas más. A esto se le añadió 2-isopropoxi-4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolano (1,44 mL, 7,0 mmol) y la agitación continuó a 0 °C durante una hora más. La mezcla de reacción se calentó lentamente a temperatura ambiente, y se agitó durante 18 horas. La mezcla de reacción se concentró a sequedad y por evaporación giratoria, y se añadieron 100 mL de agua helada. La mezcla se extrajo con cloruro de metileno. La capa orgánica se lavó con salmuera y se secó sobre sulfato de magnesio anhidro. La eliminación del disolvente, seguido de la recristalización en acetonitrilo, proporcionó 2,4 g (78,6%) del producto del título como un sólido blanco. ^1H RMN (CDCl_3) δ 8,30-7,96 (m, 2H), 7,81 (d, J = 2,5 Hz, 1H), 7,58-7,32 (m, 3H), 7,14 (d, J = 8,6 Hz, 2H), 4,85 (d, J = 2,8 Hz, 1H), 2,76 (td, J = 11,0, 2,7 Hz, 1H), 2,59 (dd, J = 7,9, 3,5 Hz, 1H), 1,73 (s, 2H), 1,67-0,87 (m, 6H), 1,46 (s, 9H), 1,45 (s, 9H), 1,38 (s, 9H), 1,37 (s, 9H), 0,78 (s, 9H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (CDCl_3) δ 156,25, 145,86, 142,05, 142,01, 139,79, 139,78, 133,82, 130,61, 129,72, 123,39, 123,37, 123,05, 115,59, 115,55, 110,20, 110,11, 101,41, 83,64, 61,20, 56,95, 38,37, 34,68, 32,42, 32,08, 31,90, 31,45, 29,97, 25,06, 25,04, 24,79, 18,16. MS m/e 716,38 (M+Na).

Preparación de meso-4,4'-pentano-2,4-diilbis(oxi))bis(3-bromo-1-fluorobenceno).



Un balón de tres bocas de 2L, equipado con un termómetro, un agitador magnético, un embudo de adición, una capa de nitrógeno, se cargó con 2,4-pentanodiol (30,46 g, 292,5 mmol, 1 equiv), 2-bromo-4-fluorofenol (114,39 g, 598,9 mmol, 2,04 equiv), trifenilfosfina (157,12 g, 599,0 mmol, 2,04 equiv) y THF (600 mL), y los contenidos se enfriaron a 2 °C en un baño de agua con hielo. Se añadió una disolución de DIAD (121,11 g, 598,9 mmol, 2,04 equiv) En THF (130 mL), en el embudo de adición, a tal velocidad, para mantener la reacción por debajo de 5 °C (la adición tardó aproximadamente 4 h). La mezcla resultante se agitó a 2 °C durante una hora adicional, y se tomó una muestra para el análisis de GC-MS, lo que indicó que la reacción estaba cerca de la finalización. Después de agitar durante la noche, a temperatura ambiente, los productos volátiles se eliminaron a presión reducida. Se añadió ciclohexano (700 mL) al residuo y la suspensión se agitó a temperatura ambiente durante 30 minutos. El sólido insoluble se filtró, se enjuagó con ciclohexano (100 mL x 3). La disolución de ciclohexano se lavó con NaOH 1 N (200 mL), agua (200 mL), HCl 1 N (200 mL), agua (500 mL x 2) y posteriormente se concentró, a presión reducida, para dar un residuo oleoso. El residuo oleoso se disolvió en hexano (100 mL) y posteriormente se pasó a través de un lecho de gel de sílice (315 g), eluyendo con hexano (300 mL), y hexano-EtOAc (20: 1 en volumen, 2 L de hexano + 100 mL de EtOAc), se concentró y se secó, para dar el grupo de fondo deseado (123,8 gramos, 94% de rendimiento). ¹H RMN (400 MHz, C₆D₆) δ 7,14 (dd, J = 8,4, 3,9 Hz, 2H), 6,64 (dt, J = 9,1, 3,9 Hz, 2H), 6,48 (dd, J = 9,0, 3,7 Hz, 2H), 4,22 (m, 2H), 2,17 (dt, J = 13,6, 6,5 Hz, 1H), 1,45 (dt, J = 13,6, 5,6 Hz, 1H), y 0,98 (d, J = 6,1 Hz, 6H). ¹³C RMN (101 MHz, CDCl₃) δ 156,9 (d, J = 235,8 Hz), 150,9 (d, J = 2,8 Hz), 120,9 (d, J = 25,8 Hz), 115,62 (d, J = 7,7 Hz), 114,9 (d, J = 21,5 Hz), 113,7(d, J = 10,1 Hz), 72,8, 42,7, y 19,6. ¹⁹F RMN (376 MHz, C₆D₆) δ -121,33.

Preparación del ligando



Procedimiento 1: A un recipiente del reactor de 2 L se añadió meso-4,4'-pentano-2,4-diilbis(oxi)) bis(3-bromo-1-fluorobenceno) (80 g, 177,7 mmol) y 3,6-di-terc-butil-9-(2-((tetrahidro-2H-piran-2-il)oxi)-3-(4,4,5,5-tetrametil-1, 3,2-dioxaborolan-2-il)-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il) fenil)-9H-carbazol (271,3 g, 391,0 mmol) disuelto en 800 mL de tolueno, bajo atmósfera de nitrógeno, con agitación. A esto se le añadió NaOH (42,7 g disueltos en 100 mL de agua, 1,0 mol), seguido de la rápida adición de Pd(PPh₃)₄ (8,21 g, 7,11 mmol), y la reacción se calentó a 88 °C. El curso de la reacción se controló a través de LC, hasta que se consideró completo en la marca de cinco horas. En este punto, el recipiente de reacción se enfrió a rt (temperatura ambiente), se eliminó la capa cáustica y se añadieron 200 mL de una disolución de HCl 20%, y la reacción se calentó una vez más a 88 °C durante cinco horas. El reactor se enfrió a temperatura ambiente, la capa acuosa se eliminó y la capa orgánica se lavó con salmuera y se secó sobre MgSO₄. La filtración para eliminar el MgSO₄, seguida de concentración por evaporación rotatoria, proporcionó un sólido blanquecino, que se lavó con acetonitrilo, y el sólido restante se secó al vacío para proporcionar complejo de ligando puro (199,5 gramos, 89% de rendimiento).

Procedimiento 2 (procedimiento de dos etapas)

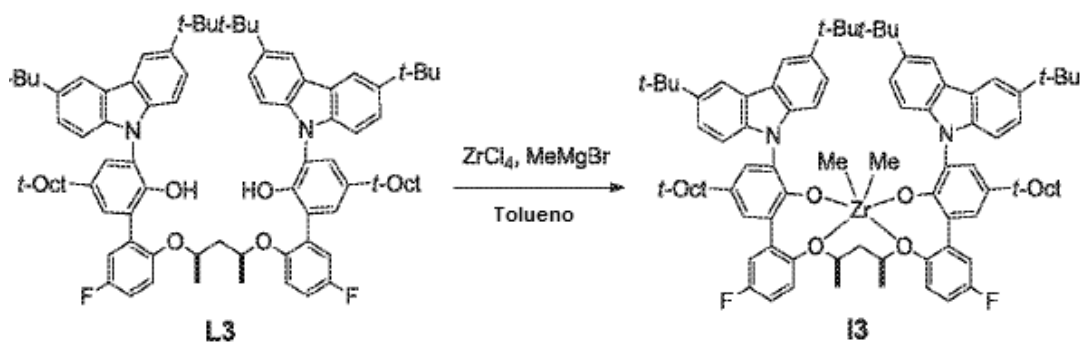
Ph₃P (1,05 g, 4 mmol), meso-4,4'-pentano-2,4-diilbis(oxi))bis(3-bromo-1-fluorobenceno) (45,01 g, 100,0 mmol), alícuota 336 (0,326 g) y tolueno (500 mL) se añadieron a un balón de tres bocas de 2 litros, equipado con

condensador de agua fría, agitador magnético, un termómetro y una capa de nitrógeno en un baño de aceite. La mezcla se roció con nitrógeno durante 30 minutos. Se añadió Pd(OAc)₂ (449,02 mg, 2,0 mmol, 0,02 equiv), y la mezcla se agitó durante 5-10 minutos, hasta que se disolvió el sólido Pd (OAc)₂, mientras se burbujeaba con nitrógeno. Posteriormente se añadió NaOH 2 N (300 mL, pre-rociado con nitrógeno), bajo nitrógeno, y la mezcla se roció con nitrógeno durante cinco minutos. La mezcla de reacción se calentó a 75-78 °C, y se añadió una disolución de 3,6-di-tercbutil-9-(2-((tetrahidro-2H-piran-2-il)oxi)-3-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)fenil)-9H-carbazol (156,64 g, 220 mmol), en 400 mL de tolueno (rociado con nitrógeno durante 30 minutos), durante tres horas, a través de una bomba de jeringa. La mezcla de reacción se calentó a 80-86 °C durante la noche (la reacción se completó durante 4-6 h controlado por LC), bajo atmósfera de nitrógeno, en un baño de aceite a 105 °C, lo que dio como resultado una mezcla oscura. Después de enfriarse a 50 °C, se burbujeó aire en la mezcla de reacción durante una hora para destruir el catalizador. A continuación, la mezcla de reacción se decantó para el corte de fase. Se retiró la capa acuosa inferior y se extrajo con tolueno (100 mL). La fase de tolueno se lavó con agua (500 mL x 2). A continuación, se añadió HCl 2 N (300 mL, preparado a partir de 100 mL de HCl 6 N + 200 mL de H₂O) a la disolución de tolueno. La mezcla resultante se agitó a 80-86 °C, en un baño de aceite a 105-108 °C, bajo nitrógeno durante la noche.

El análisis de LC de la mezcla de reacción indicó que la desprotección del grupo THP estaba completa. La mezcla de reacción se dejó enfriar a temperatura ambiente. Se eliminó la capa acuosa inferior, que se extrajo posteriormente con tolueno (100 mL). La fase de tolueno amarillo a marrón se lavó con agua (500 mL x 2). La disolución de tolueno se filtró a través de un lecho de gel de sílice (60-100 g). La torta húmeda de gel de sílice se enjuagó con tolueno (100 mL). La disolución de tolueno ligeramente amarilla se concentró, a presión reducida, mediante un evaporador rotatorio, que dio un residuo espeso (-185,5 g). Se añadió acetonitrilo (500 mL) al residuo y la mezcla se centrifugó en un evaporador rotatorio a 60 °C. El residuo espeso se disolvió gradualmente, formando una disolución transparente ligeramente amarilla. El sólido blanco precipitó de la disolución después de un tiempo. Después de enfriar a temperatura ambiente durante la noche, el sólido se recogió por filtración, se lavó/enjuagó con acetonitrilo (200 mL x 2), se secó por succión y se secó en un horno de vacío, para dar el producto deseado (115,5 gramos, 92,0% de rendimiento).

¹HRMN (400 MHz, C₆D₆) δ 8,45 (t, J = 2,4 Hz, 4H), 7,50-7,56 (m, 6H), 7,41 (d, J = 8,8 Hz, 2H), 7,16 (oscurecido por CD₅H), 6,32 (s, 2H), 6,30 (dd, J = 9,3, 4,7 Hz, 2H), 6,23 (s, 2H), 4,16 (m, 2H), 2,01 (dt, J = 14,3, 6,9 Hz, 1H), 1,55 (s, 4H), 1,37 (dt, J = 14,2, 5,0 Hz, 1H), 1,44 (s, 18H), 1,43 (s, 18H), 1,20 (s, 12H), 0,83 (d, J = 6,0 Hz, 6H), y 0,80 (s, 18H). ¹³C{¹H} RMN (101 MHz, C₆D₆) δ 158,2 (d, J = 241,2 Hz), 149,8 (d, J = 1,7 Hz), 148,9, 143,2, 143,0, 143,0, 140,7 (d, J = 5,5 Hz), 131,1 (d, J = 7,5 Hz), 129,4, 127,2, 126,1, 124,2 (d, J = 2,7 Hz), 118,9 (d, J = 23,4 Hz), 117,3 (d, J = 9,2 Hz), 116,8, 115,8 (d, J = 22,8 Hz), 110,2 (d, J = 10,0 Hz), 73,7, 57,1, 42,66, 38,3, 34,9, 32,5, 32,2, 32,1, 31,7, 31,6, y 19,5. ¹⁹F RMN (376 MHz, C₆D₆) δ -120,95.

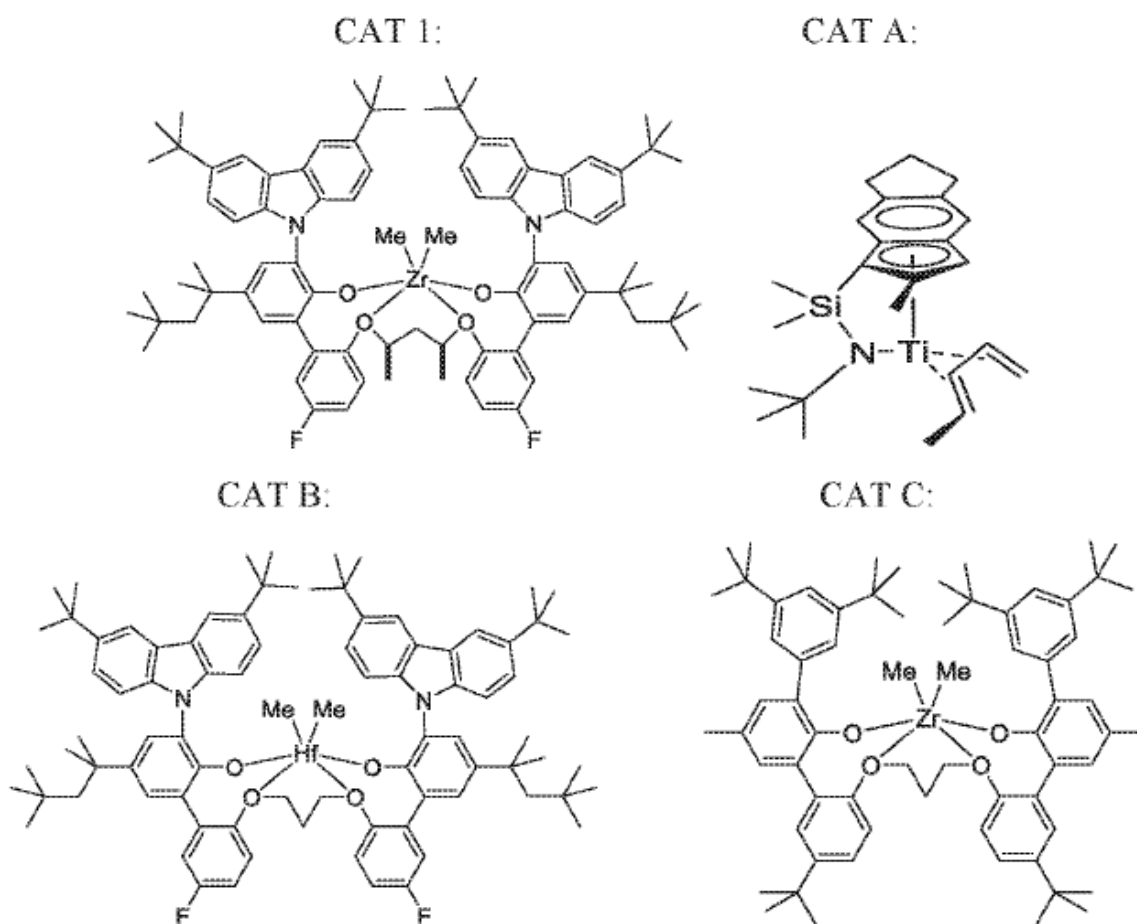
Preparación del procatalizador (I1)



A un reactor de 5 L se cargó con 4,5 L de tolueno y se enfrió a -30 °C. A esto, se añadió ZrCl₄ (38,81 g, 166,8 mmol), seguido de MeMgBr (211,8 mL de una disolución 3 M, 635,5 mmol). La mezcla resultante se dejó agitar durante cinco minutos, después de lo cual, se añadió el ligando L3 (199,5 g, 158,9 mmol). La suspensión se dejó calentar gradualmente a temperatura ambiente, se agitó y durante tres horas adicionales y posteriormente se filtró. Posteriormente se eliminó el tolueno, al vacío, para proporcionar I3 como un sólido blanquecino con buena pureza (cuantitativo, 234 gramos). ¹H RMN (400 MHz, C₆D₆) δ 8,53 (m, 2H), 8,41 (dd, J = 2,0, 12,0 Hz, 2H), 7,72 (m, 2H), 7,67 (d, J = 3,0 Hz, 1H), 7,57-7,61 (m, 6H), 7,44 (ddd, J = 2,9, 8,1, 9,4 Hz, 2H), 7,24 (dd, J = 2,0, 14 Hz, 2H), 7,01 (dd, J = 3,7, 8,9 Hz, 2H), 6,95 (dd, 4,0, 7,3 Hz, 1H), 6,60 (m, 2H), 4,95 (dd, J = 4,4, 8,2 Hz, 2H), 4,82 (dd, J = 4,4, 8,2 Hz, 2H), 4,21 (m, 2H), 3,78 (m, 2H), 1,64 (s, 3H), 1,58 (s, 3H), 1,48 (s, 9H), 1,46 (s, 9H), 1,32 (s, 9H), 1,30 (s, 9H), 0,77-0,90 (m, 8H), 1,20-1,28 (m, 8H), 0,60 (d, J = 7,3 Hz, 3H), 0,41 (d, J = 7,3 Hz, 3H), -0,72 (s, 3H), y -0,88 (s, 3H). ¹⁹F RMN (376 MHz, C₆D₆) δ -114,83.

En general, otros sistemas catalizadores de la invención, que comprenden otros complejos del ligando de metales (de Fórmula 1), se pueden preparar de manera análoga a 13 (que se muestra arriba), utilizando diferentes precursores químicos. Específicamente, los ligandos de la invención se pueden preparar usando una variedad de vías de síntesis, de acuerdo con la variación deseada en el ligando. En general, se preparan bloques de construcción que posteriormente se unen en la misma secuencia que se describe para 13. Se pueden introducir variaciones en los sustituyentes del grupo R en la síntesis de los bloques de construcción. Se pueden introducir variaciones en el puente con la síntesis del grupo puente. Hay varias maneras diferentes para unir los bloques de construcción. En una realización, generalmente, cada uno de los anillos fenilo opcionalmente sustituidos se prepara como un bloque de construcción separado. Los fenilos opcionalmente sustituidos deseados se combinan posteriormente en bloques de construcción bifenilo, que posteriormente se unen en puente entre sí. En otra realización, los bloques de construcción de fenilo opcionalmente sustituidos se unen en puente entre sí, y posteriormente se añaden bloques de construcción de fenilo opcionalmente sustituidos adicionales para formar las estructuras biarilo con puente. Los materiales de partida o reactivos utilizados están generalmente disponibles en el comercio o se preparan por medios de síntesis de rutina. La formación del "complejo del ligando de metal" a partir del ligando se realiza típicamente por reacción con un precursor de metal adecuado y/o un agente de alquilación adecuado, análogamente a 13.

Los complejos de ligandos metálicos y los co-catalizadores utilizados en las polimerizaciones descritas a continuación se enumeran a continuación.



El cocatalizador-1 era una mezcla de sales de metildi(alquilo C14-18 amonio) de tetrakis (pentafluorofenil) borato, preparada por reacción de una trialquilmina de cadena larga (ARMEEN M2HT, disponible de Akzo-Nobel, Inc.), HCl y $\text{Li}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$, sustancialmente como se describe en USP 5,919,988 (Ejemplo 2). El cocatalizador-1 se adquirió de Boulder Scientific y se usó sin purificación adicional.

El cocatalizador-2 (metilalumoxano modificado {MMAO}) se adquirió de Akzo Nobel y se usó sin purificación adicional.

Polimerizaciones continuas

Es deseable producir el polímero de la invención en las condiciones que se explican en las patentes de U.S. Nros 5.977.251 y 6.545.088. Los productos poliméricos se produjeron en un procedimiento de polimerización en

disolución utilizando un reactor de bucle de mezcla continua. Se introdujo etileno en una mezcla de un disolvente de ISOPAR E (una mezcla de hidrocarburos saturados C8-C10 disponibles de ExxonMobil), propileno y 5-etiliden-2-norborneno (ENB), lo que forma la corriente de alimentación del reactor. El catalizador se alimentó al reactor por separado y se activó in situ, utilizando cocatalizador 1 y cocatalizador 2. La salida del reactor fue, por consiguiente, una mezcla de polímero, disolvente y niveles reducidos de las corrientes de monómero iniciales. El peso molecular del polímero se puede controlar ajustando la temperatura del reactor, la conversión del monómero, y/o la adición de un agente de terminación de la cadena, tal como el hidrógeno. Las reacciones de polimerización se llevaron a cabo en condiciones de estado estacionario, es decir, concentración constante de reactivo y entrada continua de disolvente, monómeros, y catalizador, y extracción de monómeros sin reaccionar, disolvente y polímero. El sistema del reactor se enfrió y se presionó para evitar la formación de una fase de vapor.

Después de la polimerización, se introdujo una pequeña cantidad de agua en la corriente de salida del reactor como un destructor de catalizador, y la corriente de salida del reactor se introdujo en un recipiente de evaporación instantánea, en el cual la concentración de sólidos se incrementó en al menos 100 por ciento. Una porción de los monómeros sin reaccionar, es decir, ENB, etileno, y propileno, y el diluyente no utilizado se recolectaron, y se reciclaron de nuevo a las alimentaciones del reactor, según corresponda.

Las Tablas 1-4 enumeran las condiciones de reacción usadas para producir las polimerizaciones de EPDM comparativas e inventivas. Los polímeros de EPDM se prepararon usando un bucle de reactor único o CSTR o dos reactores consecutivos (con la opción de primer reactor: bucle, segundo reactor (final): bucle; o primer reactor: bucle, segundo reactor (final): CSTR); o primer reactor: CSTR, segundo reactor (final): bucle). La configuración del reactor utilizada para cada ejemplo se enumera en la Tabla 1.

Los ejemplos designados con "R1" son muestras de polímero del primer reactor único, que se recogieron y posteriormente se secaron al vacío para recuperar el polímero EPDM. Se prepararon otros ejemplos de polímeros en dos reactores en serie, y para cada caso, el polímero producido en el primer reactor se transfirió al segundo reactor, y los polímeros EPDM finales se recogieron de la operación única, en la que se pasó el polímero. A través de la operación final y granulado.

Las condiciones de polimerización se muestran en las Tablas 1-4 y las propiedades del polímero se muestran en las Tablas 5-7.

Tabla 1 (Polimerizaciones de EPDM de la invención (1-11) y (A-D) comparativas)

Ej.	Temp de reactor [°C]		Presión [psig]		Alimentación de disolvente [lb/hr]		Configuración del reactor	
	Rx1	Rx2	Rx1	Rx2	Rx1	Rx2	Rx1	Rx2
1	137,5	NA	577,4	NA	152,3	NA	Bucle	NA
2	138,0	151,61	573,8	582,0	148,1	289,3	Bucle	CSTR
3	139,0	NA	574,2	NA	154,4	NA	Bucle	NA
4	139,0	151,31	575,1	586,8	149,5	299,2	Bucle	CSTR
A	150,9	NA	576,6	NA	153,2	NA	Bucle	NA
5	150,9	149,02	575,6	581,7	153,9	322,8	Bucle	NA
6	128,7	NA	574,1	NA	95,1	NA	Bucle	NA.
7	137,5	NA	573,7	NA	96,7	NA	Bucle	NA
8	137,4	134,09	575,1	582,1	96,1	160,4	Bucle	CSTR
9	137,5	NA	577,8	NA	99,9	NA	Bucle	NA
10	137,5	134,1	576,1	582,6	99,6	153,6	Bucle	CSTR
11	101,2	NA	656,7	NA	181,7	NA	Bucle	NA
B	120,0	NA	625,5	NA	172,0	NA	Bucle	NA
C	112	NA	-	NA	-	NA	Bucle	NA
D	88,2	NA	-	NA	-	NA	Bucle	NA

Rx1 = primer reactor, Rx2 = segundo reactor, NA = No corresponde

ES 2 718 058 T3

Tabla 2 (Polimerizaciones de EPDM de la invención (1-13) y (A-D) comparativas)

Ej.	Alimentación de etileno [lb/hr]		Alimentación de propileno [lb/hr]		Alimentación de ENB [lb/hr]		Etileno en salida [lb/hr]		Conversión C2* (% en peso)	
	Rx1	Rx2	Rx1	Rx2	Rx1	Rx2	Rx1	Rx2**	Rx1	Rx2
1	23,78	NA	14,39	NA	2,86	NA	4,57		80,8	NA
2	23,83	32,42	14,05	9,08	2,84	3,13	4,65	7,75	80,5	79,08
3	21,92	NA	13,55	NA	2,27	NA	2,78		87,3	NA
4	21,88	34,62	13,42	18,67	2,32	3,64	2,80	7,96	87,2	78,74
A	20,96	NA	12,84	NA	1,99	NA	1,93		90,8	NA
5	20,95	35,89	12,82	23,58	2,03	3,94	1,86	8,66	91,1	77,06
6	9,36	NA	20,65	NA	1,88	NA	2,44		73,9	NA
7	9,38	NA	19,17	NA	1,27	NA	1,82		80,6	NA
8	9,41	13,22	18,66	21,62	1,28	2,39	1,81	5,42	80,8	63,9
9	8,88	NA	15,6	NA	1,24	NA	1,37		84,6	NA
10	9,04	13,78	15,66	26,82	1,24	2,35	1,37	5,32	84,9	64,84
11	16,99	NA	18,12	NA	4,03	NA	8,14		52,1	NA
B	25,49	NA	38,66	NA	2,7	NA	4,18		83,6	NA
C	-	NA	-	NA	-	NA	-	NA	71,3	NA
b	-	NA	-	NA	-	NA	-	NA	73,8	NA

Rx1 = primer reactor, Rx2 = segundo reactor, NA = No corresponde

$$*Conversion\ de\ etileno\ (\%) = \frac{Etileno\ en\ alimentación\ a\ Rx\ (lbs/h) - Etileno\ en\ salida\ a\ Rx\ (lbs/hr)}{Etileno\ en\ salida\ a\ Rx\ (lbs/hr)} * 100$$

** La alimentación de etileno en el segundo reactor consiste en etileno en la corriente de alimentación más el etileno sin reaccionar que sale del primer reactor.

5

Tabla 3 (Polimerizaciones de EPDM de la invención (1-11) y (A-D) comparativas)

Ej.	H2 (mol%)		Conc. [g/L]		Eficiencia catalizador* [lb_poli/1b_metal] 10E6		Flujo catalizador* [lb/hr]		Conc. disolución de catalizador, (ppm)	
	Rx1	Rx2	Rx1	Rx2	Rx1	Rx2	Rx1	Rx2	Rx1	Rx2
1	0,09	NA	15,34	NA	1,83	NA	0,73	NA	19,9	NA
2	0,09	0,26	15,43	9,73	1,73	1,22	0,76	1,55	19,9	19,9
3	0,07	NA	9,39	NA	1,51	NA	0,92	NA	19,9	NA
4	0,07	0,19	9,46	9,58	1,16	1,15	1,18	1,79	19,9	19,9
A	0,03	NA	6,48	NA	0,32	NA	2,09	NA	39,92	NA
5	0,03	0,19	6,27	9,89	0,38	1,39	1,79	0,76	39,92	39,92
6	0,05	NA	12,17	NA	5,23	NA	0,63	NA	4,88	NA
7	0,04	NA	9,16	NA	1,35	NA	1,25	NA	9,89	NA
8	0,04	0,08	9,19	11,34	1,33	2,67	1,25	0,74	9,89	9,89
9	0,04	NA	7,04	NA	0,99	NA	1,6	NA	9,89	NA
10	0,04	0,06	6,94	11,09	0,97	2,33	1,66	0,9	9,89	9,89
11	0,04	NA	23,55	NA	0,91	NA	0,58	NA	29,91	NA
B	0,02	NA	11,67	NA	2,48	NA	0,53	NA	24,9	NA

ES 2 718 058 T3

C	0,41	NA	-	NA	1,72	NA	-	NA	-	NA
D	0,1	NA	-	NA	1,32	NA	-	NA	-	NA

Rx1 = primer reactor, Rx2 = segundo reactor, NA = No corresponde;

CAT 1 (Ej. 1-11, A), CAT C (Ej. B). CAT A(Ej. C y D)

Tabla 4 (Polimerizaciones de EPDM de la invención (1-11) y (A-D) comparativas)

Ej.	Flujo de Cocat-1 [lb/hr]		Conc. disolución de cocat-1, [ppm]		Flujo de Cocat-2 [lb/hr]		Conc. disolución de cocat-2, [ppm]		Tasa de producción [lb/hr]	
	Rx1	Rx2	Rx1	Rx2	Rx1	Rx2	Rx1	Rx2	Rx1	Rx2
1	0,56	NA	349,6	NA	0,66	NA	97,65	NA	26,36	NA
2	0,58	1,18	349,6	349,6	0,7	0,72	97,65	97,65	26,22	37,67
3	0,7	NA	349,6	NA	0,84	NA	97,65	NA	27,44	NA
4	0,89	1,38	349,6	349,6	1,1	0,83	97,65	97,65	27,26	41,07
A	2,12	NA	524,4	NA	1,85	NA	195,31	NA	26,95	NA
5	1,82	0,77	524,4	524,4	1,66	0,35	195,31	195,31	27,12	41,98
6	0,21	NA	174,8	NA	0,26	NA	195,31	NA	15,93	NA
7	0,94	NA	349,6	NA	0,4	NA	146,48	NA	16,66	NA
8	0,9	0,53	349,6	349,6	0,37	0,23	146,48	146,48	16,51	19,45
9	1,19	NA	349,6	NA	0,47		146,48	NA	15,73	NA
10	1,23	0,66	349,6	NA	0,5	0,26	146,48	NA	15,84	20,6
11	0,21	NA	819,31	NA	0,38	NA	273,43	NA	15,91	NA
B	0,54	NA	799,78	NA	1,07	NA	146,48	NA	33,1	NA
C	-	NA	-	NA	-	NA	-	NA	41,5%	NA
D	-	NA	-	NA	-	NA	-	NA	45,8%	NA

Rx1 = primer reactor, Rx2 = segundo reactor, NA = No corresponde

5 Tabla 5 (Propiedades de EPDM para 1-5 inventiva y A y C comparativa)

Ej.		1	3	A	C	2	4	5
Catalizador		CAT 1	CAT 1	CAT 1	CAT A	CAT 1	CAT 1	CAT 1
Viscosidad de Mooney	MV	88,8	85,8	109,0	97,8	26,2	24,1	27,9
% en peso C2	% en peso	71,7	70,1		70	73,2	71,3	
% en peso ENB	% en peso	5,1	4,9		4,9	5,3	5,0	
V0.1	Pa·s	67,036	85,661	213880	219.000	14955	14393	42830
V0.1/V100		14,6	20,6	55,2	42,4	3,7	8,9	21
Tan Delta @ 0,1 rad/s		2,54	1,79	1,05	0,91	3,66	3,48	1,58
Ángulo de fase	grados	68,5	60,8	46,5	42,2	74,72	73,98	57,6
Mw	g/mol	202,529	194,118	282,338	184,990	124,433	120,163	158,059
Mw/Mn		2,16	2,16	2,27	2,06	2,85	2,69	3,07
ACE δ14,0 -14,3 ppm por 1000C	%		5,0		ND		2,6	
% Marcador de tacticidad PP	%		6,1		2,0		20,7	
Mw/V0.1	(g/mol) / (Pa·s)	3,02	2,27	1,32	0,84	8,32	8,35	3,69

Tabla 6 (Propiedades de EPDM para 6-19 inventiva y D comparativa)

		6	7	9	D	8	10
Catalizador		CAT 1	CAT 1	CAT 1	CAT A*	CAT 1	CAT 1
Viscosidad de Mooney	MV	81,3	82,7	86,8	103	64,2	73,2
% en peso C2	% en peso	45,6	46,3	47,1	50	49,7	49,4
% en peso ENB	% en peso	4,5	3,8	5,4	4,9	4,9	4,4
V0.1	Pa·s	67,145	99,318	119,630	164.000	56,180	73,148
V0.1/V100		16,5	24,8	29,9	36,4	16	19,1
Tan Delta @0,1 rad/s		2,69	1,85	1,57	1,18	2,4	2,11
Ángulo de fase	grados	69,62	61,5	57,6	49,6	67,96	64,71
Mw	g/mol	211,888	244,210	243,214	212,820	194,084	209,069
Mw/Mn		2,17	2,00	2,00	2,28	2,13	2,05
ACE δ14,0 -14,3 ppm por 1000C	%				ND		
% Marcador de tacticidad PP	%				<3,0		
Mw/V0.1	(g/mol)/(Pa·s)	3,16	2,46	2,03	1,30	3,45	2,86

Tabla 7 (Propiedades de EPDM para 11 inventiva y B y E comparativa)

		11	B	E*
Catalizador		CAT 1	CATC	CAT B
Configuración del reactor		CSTR único	CSTR único	CSTR único
Viscosidad de Mooney	MV	90	90	-
% en peso C2	% en peso	70	70	65
% en peso ENB	% en peso	4,6	4,6	5,0
V0.1	Pa·s	92,155	120,210	94,115
V0.1/V100		15,8	21,6	56,7
Tan Delta @0,1 rad/s		2,26	1,62	0,95
Ángulo de fase	grados	66,15	58,3	43,6
Mw	g/mol	180,739	180,200	370,106
Mw/Mn		2,2	2,3	2,2
% ACE δ 14,0-14,3 ppm	%	0,57	-	-
% Marcador de tacticidad PP	%	6,9	5,4	"
Mw/V0.1	(g/mol)/(Pa·s)	1,96	1,50	-

*EPDM contiene 50% en peso de aceite, sobre la base del peso de EPDM + aceite.

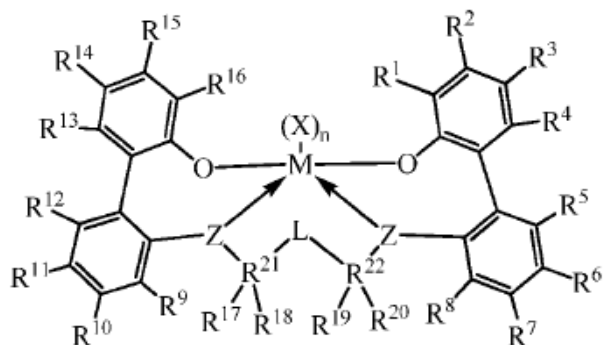
- 5 Como se ve en las Tablas 5-6, los procedimientos de la invención (Ej. 1-11) producen EPDM de alto peso molecular (Mw, Mooney) con bajos niveles de ramificación de cadena larga, como se indica, en general, por valores más altos de Mw/V0.1, valores de tan delta más altos, y valores de V0.1/V100 más bajos, en comparación con las polimerizaciones comparativas (Ej. A-E).

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para formar una composición polimérica que comprende al menos un interpolímero de etileno/ α -olefina/polieno no conjugado, y donde la composición polimérica tiene al menos las siguientes propiedades:

a) una relación Mw/V0.1 mayor de, o igual a, 1,80 (g/mol)/(Pa·s), donde V0.1 se determina a 190 °C;

- 5 comprendiendo dicho procedimiento polymerizar una o más mezclas que comprenden etileno, una α -olefina y un polieno no conjugado, en presencia de un sistema catalizador que comprende un complejo del ligando de metal de Fórmula (I):



(Fórmula I)

10 donde:

M es titanio, zirconio, o hafnio, cada uno de modo independiente está en un estado de oxidación formal de +2, +3, o +4; y n es un número entero de 0 a 3, y donde cuando n es 0, X es ausente; y

15 Cada X, de modo independiente, es un hidrocarbilo (C₁-C₄₀), un heterohidrocarbilo (C₁-C₄₀), o un haluro, y donde cada X, de modo independiente, es un ligando monodentado que es neutro, monoaniónico, o dianiónico; o

donde dos X se toman juntos para formar un ligando bidentado que es neutro, monoaniónico, o dianiónico; y

donde X y n se elige, de tal manera, que el complejo del ligando de metal de Fórmula I es, total, neutro; y

cada Z de modo independiente es un átomo de oxígeno, un átomo de azufre, -N[hidrocarbilo (C₁-C₄₀)]-, o -P[hidrocarbilo (C₁-C₄₀)]-; y

20 L es un hidrocarbilenos (C₁-C₄₀) sustituido o no sustituido hidrocarbilenos, o un heterohidrocarbilenos (C₁-C₄₀) sustituido o no sustituido, y

donde, para L, el hidrocarbilenos (C₁-C₄₀) tiene una porción que comprende un esqueleto del ligador del átomo de carbono 1 al átomo de carbono 10, que une R²¹ y R²² en la Fórmula I (al que L se une), o

25 donde, para L, el heterohidrocarbilenos (C₁-C₄₀) tiene una porción que comprende un esqueleto del ligador átomo 1 al átomo 10, que une R²¹ y R²² en la Fórmula I, donde cada uno de los 1 a 10 átomos del esqueleto del ligador átomo 1 al átomo 10 del heterohidrocarbilenos (C₁-C₄₀), de modo independiente, es uno de los siguientes; i) un átomo de carbono, ii) un heteroátomo, donde cada heteroátomo de modo independiente es -O- o -S-, o iii) un sustituyente seleccionado de -S(O)-, -S(O)₂-, -Si(R^c)₂-, -Ge(R^c)₂-, -P(R^c)-, o -N(R^c)-, y donde cada R^c es, de modo independiente, un hidrocarbilo (C₁-C₃₀) sustituido o no sustituido o heterohidrocarbilo (C₁-C₃₀) sustituido o no sustituido; y

30 R²¹ y R²² son cada uno, de modo independiente, C o Si; y

R¹ a R²⁰ cada uno, de modo independiente, se seleccionan del grupo que consiste en lo siguiente, un hidrocarbilenos (C₁-C₄₀) sustituido o no sustituido, un heterohidrocarbilenos (C₁-C₄₀) sustituido o no sustituido, -Si(R^c)₃, -Ge(R^c)₃, -P(R^c)₂, -N(R^c)₂, -OR^c, -SR^c, -NO₂, -CN, -CF₃, -S(O)R^c, -S(O)₂R^c, -N=C(R^c)₂, -OC(O)R^c, -C(O)OR^c, -N(R)C(O)R^c, -C(O)N(R^c)₂, un átomo de halógeno, y un átomo de hidrógeno; y donde cada R^c es de modo independiente un hidrocarbilo (C₁-C₃₀) sustituido o no sustituido, o un heterohidrocarbilo (C₁-C₃₀) sustituido o no sustituido; y

35 donde, cuando R¹⁷ es un átomo de hidrógeno, entonces R¹⁸ es un hidrocarbilo (C₁-C₄₀) sustituido o no sustituido, un heterohidrocarbilo (C₁-C₄₀) sustituido o no sustituido, -Si(R^c)₃,

-Ge(R^c)₃, -P(R^c)₂, -N(R^c)₂, -OR^c, -SR^c, -NO₂, -CN, -CF₃, -S(O)R^c, -S(O)₂R^c, -N=C(R^c)₂, -OC(O)R^c, -C(O)OR^c, -N(R)C(O)R^c, -C(O)N(R^c)₂, un átomo de halógeno; y donde cada R es de modo independiente donde cada R es de

modo independiente un hidrocarbilo (C₁-C₃₀) o un heterohidrocarbilo (C₁-C₃₀) sustituido o no sustituido; o

donde, cuando R¹⁸ es un átomo de hidrógeno, entonces R¹⁷ es un hidrocarbilo (C₁-C₄₀), un heterohidrocarbilo (C₁-C₄₀) sustituido o no sustituido, -Si(R^c)₃, -Ge(R^c)₃, -P(R^c)₂, -N(R^c)₂, -OR^c, -SR^c, -NO₂, -CN, -CF₃, -S(O)R^c, -S(O)₂R^c, -N=C(R^c)₂, -OC(O)R^c, -C(O)OR^c, -N(R)C(O)R^c, -C(O)N(R^c)₂, un átomo de halógeno; y donde cada R^c es de modo independiente un hidrocarbilo (C₁-C₃₀) sustituido o no sustituido, o un heterohidrocarbilo (C₁-C₃₀) sustituido o no sustituido; y/o

donde, cuando R¹⁹ es un átomo de hidrógeno, entonces R²⁰ es un hidrocarbilo (C₁-C₄₀) sustituido o no sustituido, un heterohidrocarbilo (C₁-C₄₀) sustituido o no sustituido, -Si(R^c)₃, -Ge(R^c)₃, -P(R^c)₂, -N(R^c)₂, -OR^c, -SR^c, -NO₂, -CN, -CF₃, -S(O)R^c, -S(O)₂R^c, -N=C(R^c)₂, -OC(O)R^c, -C(O)OR^c, -N(R)C(O)R^c, -C(O)N(R^c)₂, un átomo de halógeno; y donde cada R^c es de modo independiente un hidrocarbilo (C₁-C₃₀) sustituido o no sustituido, o un heterohidrocarbilo (C₁-C₃₀) sustituido o no sustituido; o

donde, cuando R²⁰ es un átomo de hidrógeno, entonces R¹⁹ es un hidrocarbilo (C₁-C₄₀) sustituido o no sustituido, un heterohidrocarbilo (C₁-C₄₀) sustituido o no sustituido, -Si(R^c)₃, -Ge(R^c)₃, -P(R^c)₂, -N(R^c)₂, -OR^c, -SR^c, -NO₂, -CN, -CF₃, -S(O)R^c, -S(O)₂R^c, -N=C(R^c)₂, -OC(O)R^c, -C(O)OR^c, -N(R)C(O)R^c, -C(O)N(R^c)₂, un átomo de halógeno; y donde cada R^c es de modo independiente un hidrocarbilo (C₁-C₃₀) sustituido o no sustituido, o un heterohidrocarbilo (C₁-C₃₀) sustituido o no sustituido; y

donde, para la Fórmula I, dos o más de R¹ a R²², opcionalmente, puede formar una o más estructuras anulares y donde cada estructura anular tiene de 3 a 50 átomos en el anillo, que excluye cualquier átomo de hidrógeno.

2. El procedimiento de la reivindicación 1, donde la composición polimérica tiene un tan delta (0,1 rad/seg, 190°C) mayor de, o igual a, 1,50.

3. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones previas, donde el procedimiento comprende polimerizar la una o más mezclas en uno o más reactores, y donde la temperatura del reactor en al menos un reactor es menor de 150 °C.

4. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones previas, donde la composición polimérica tiene una distribución del peso molecular (MWD) de 1,80 a 3,50.

5. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones previas, donde el procedimiento comprende polimerizar la una o más mezclas en un reactor o en dos reactores.

6. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones previas, donde la composición polimérica comprende dos interpolímeros de etileno/α-olefina/polieno no conjugado.

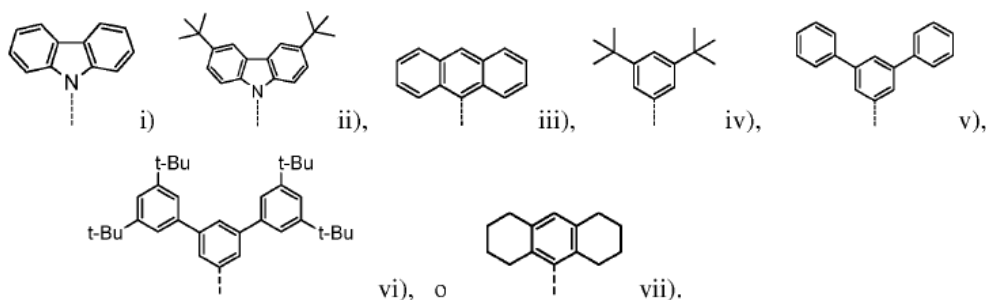
7. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones previas, donde para la Fórmula I, cada Z es un átomo de oxígeno.

8. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones previas, donde para la Fórmula I, R²¹ y R²² son cada uno C (carbono).

9. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones previas, donde para la Fórmula I, L se selecciona de los siguientes: -CH₂CH₂CH₂-, -CH₂CH₂-O-CH₂-.

10. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones previas, donde para la Fórmula I, M es zirconio.

11. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones previas, donde para la Fórmula I, R¹ y R¹⁶ cada una de modo independiente se seleccionan de las siguientes i) a vii):



12. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones previas, donde Formula I se selecciona de los siguientes I1 a I12:

