(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 726 819**

(51) Int. Cl.:

B01J 31/28 (2006.01)
C07F 17/00 (2006.01)
C08F 10/02 (2006.01)
C08F 4/6592 (2006.01)
C10L 1/16 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.09.2013** **PCT/US2013/061148**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **27.03.2014** **WO14047542**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.09.2013** **E 13839180 (0)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.02.2019** **EP 2897726**

(54) Título: **Producción de polietileno terminado en vinilo**

(30) Prioridad:

24.09.2012 US 201261704604 P

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
09.10.2019

(73) Titular/es:

EXXONMOBIL CHEMICAL PATENTS INC. (100.0%)
5200 Bayway Drive
Baytown, TX 77520-2101, US

(72) Inventor/es:

CROWTHER, DONNA, J.;
BRANT, PATRICK;
HAGADORN, JOHN, R. y
LOVELL, JACQUELINE, A.

(74) Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 726 819 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

Producción de polietileno terminado en vinilo

Campo de la invención

Esta invención se refiere a procedimientos homogéneos para producir polietileno terminado en vinilo, en particular homopolímeros de etileno terminados en vinilo y copolímeros de etileno terminados en vinilo.

Antecedentes de la invención

Las poliolefinas son la familia de mayor volumen de termoplásticos de alto tonelaje comercialmente importantes y son producidos por una industria global con una impresionante capacidad. Incluso más impresionante es la amplia gama de tipos y grados de polímeros que han sido obtenidos a partir de materiales de partida simples, tales como etileno y propileno. El polietileno tiene la mayor cuota de mercado del mundo entre las poliolefinas.

La modificación de polietileno es particularmente atractiva, porque puede permitir la mejora de las propiedades del polietileno existente y puede incluso conferir nuevas propiedades que pueden extender el potencial de aplicación. El polietileno puede tener un resto reactivo, por ejemplo, un grupo vinilo o vinilideno, que puede permitir que el polietileno se funcionalice o se use como macromonómeros, que les permite incorporarse adicionalmente en otra cadena polimérica. Los grupos vinilo tienden a ser más reactivos que los grupos vinilideno más estéricamente poblados. Los polietilenos terminados en vinilo son por lo tanto deseables. Adicionalmente, los polietilenos que tienen un grupo terminal vinilo por molécula de polímero son incluso más deseables. Si cada polietileno tiene un resto reactivo capaz de ser funcionalizado o modificado de otro modo, entonces habría una reducción de costes apreciable y eficiencia en el uso de tal polietileno. Por consiguiente, hay una necesidad de polietileno terminado en vinilo, en particular polietileno terminado en vinilo que tiene un grupo vinilo por molécula de polietileno.

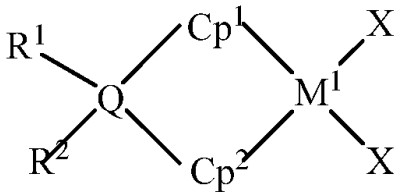
El documento US 6169154 describe un macromonómero etilénico ramificado, derivable a partir de etileno solo o derivable de etileno y otra olefina, en el que (a) la relación molar de un grupo metilo terminal / grupo vinilo está en el intervalo de 1 a 100, el macromonómero que tiene una rama distinta de la rama directamente derivada de la otra olefina; (b) siendo una relación de grupos vinilo al total de grupos insaturados en el macromonómero 70% en moles o más; y (c) estando un peso molecular promedio en peso del macromonómero en términos de un polietileno medido por GPC en el intervalo de 100 a 20000.

Huang et al. en APPL. ORGANOMETAL. CHEM. 24, 727-733 (2010) describen la síntesis de polietileno ramificado de cadena larga que incluye la generación de macromonómeros de polietileno terminados en vinilo, usando ciclopentadienil-indenil(fluorenil)circocenos puente. Se dice que los macromonómeros de polietileno terminado en vinilo tienen un Mn (RMN) en el intervalo de 3300 a 10300 g/mol y porcentajes de vinilo terminal de 80.7% a 94.9%.

El documento JP 2012/116871 describe catalizadores para la polimerización de olefinas y la fabricación de polímeros de olefina con una buena forma de partícula. Estos catalizadores comprenden (a) aluminoxanos sólidos; (b) compuestos organometálicos de (b-1) AlR^5_3 o (b-2) $M^3R^5_2$ (R^5 = H, halo, hidrocarbilo o alcoxi de C_{1-20}, ariloxi de C_{6-20}, M^3= Mg, Zn); y (c) metalocenos de metales del Grupo 4. Los polímeros de olefina se fabricaron por la polimerización de etileno y comonómeros usando los catalizadores. Se publicó que los catalizadores son útiles para la fabricación de macrómeros terminados en vinilo. De este modo, se polimerizó etileno en presencia de aluminoxano, dicloruro de dimetilsililenbis(ciclopentadienil)zirconio y triisobutilaluminio para dar polietileno que se dice que tienen un Mn de 11500 g/mol, distribución de peso molecular de 2.4, y una selectividad de grupos vinilo terminales de 0.59.

El documento JP 2008/050278 describe compuestos de silileno(ciclopentadienil)(indenil)metal de transición (Ti, Zr, y Hf), catalizadores de polimerización de olefina que los contienen, y la fabricación de poliolefinas. Las poliolefinas que tienen grupos terminales vinilo, útiles como macromonómeros, se fabricaron con estos catalizadores. En particular, se polimerizó etileno con dicloruro de dimetilsilileno(ciclopentadienil)(2,4,7-trimetilindenilo)circonio, hectorita tratada con sal HCl de N,N-dimetiloctadecilamina, Et_3Al, e $(iso\text{-}Bu)_3Al$ para dar polietileno que se dice que tiene 0.07 grupos terminales vinilo/1000 átomos de C.

El documento JP 2007/246433 describe metalocenos con grupos puente que contienen hidrocarbilo largo, catalizadores de polimerización de olefinas que los contienen, y la fabricación de poliolefinas terminadas en vinilo. Los metalocenos tienen la estructura I, a continuación:



[M^1 = Ti, Zr, Hf; X = H, halo, hidrocarbilo de C_{1-20}, etc.; Cp^1, Cp^2 = ciclopentadienilo (sustituido), benzociclopentadienilo (sustituido), dibenzociclopentadienilo (sustituido); sustituyente para Cp^1 y Cp^2 = halo, hidrocarbilo de C_{1-20}, alcoxi de C_{1-20}, etc.; R^1 = hidrocarbilo de C_{1-40}; R^2 = hidrocarbilo de C_{21-40}; Q = C, Si, Ge, Sn]. El etileno se polimerizó con I (R^1 = Me, R^2 = docosilo, Q = Si, Cp^1 = Cp^2 = ciclopentadienilo, M^1 = Zr, X = Cl), hectorita modificada con sal de HCl de N,N-dimetiloctadecilamina, e $(iso\text{-}Pr)_3Al$ para dar polietileno que se dice que tiene un número de grupos terminales vinilo de 0.42 / 1000 átomos de C.

El documento JP 2007/169340 describe la polimerización de etileno en presencia de un catalizador que contiene dicloruro de (propano-1,3-diil-bisciclopentadienil)circonio, $(iso\text{-}Bu)_3Al$, y hectorita modificada con hidrocloruro de N,N-dimetiloctadecilamina para dar polietileno que se dice que tiene un número de grupos terminales vinilo de 0.05 / 1000 C.

El documento EP 0 530 408 describe polímeros de olefina terminados en vinilo, que se dice que tienen un Mn de 300 a 500000 fabricados por polimerización de alquenos de C_{2-3} en presencia de un producto de reacción de un catalizador de polimerización que consiste en un compuesto quelato de V y un haluro de dialquilaluminio con $CH_2{:}CH(CmH_2m)CH{:}CH_2$ (I, m = 1-15), y a continuación haciendo reaccionar con I y un dador de protones. El polietileno, que se dice que tiene un Mn de 300 a 300000 y grupos terminales COX [X = OH, OR_1, halógeno, SO_3R_2; R_1 = alquilo de C_{1-5}; R_2 = hidrocarbilo de C_{1-20} sustituido(no)] se obtiene por polimerización de C_2H_4 en presencia de un compuesto de dilitio, complejo de amina, seguido de reacción con CO_2 y un dador de protones o haluro de sulfonilo. De este modo, el polímero de etileno terminado en vinilo se preparó por polimerización de C_2H_4 en presencia de Et_2AlCl (en la que Et quiere decir etilo) y tris(2-metil-1,3-butanedionato)vanadio y 1,7-octadieno; para la prueba de la estructura se sometió a reflujo con una disolución de diborano en THF y Bu_2O y se trató con NaOH acuoso que contiene H_2O_2. El polímero terminado en OH se trató a continuación con Me_3SiCl en piridina para dar polietileno terminado en un grupo trimetilsiloxi.

Britovsek et al. (J. Am. Chem. Soc. 1999, 121, pp. 8.728 a 8740) describen la síntesis, caracterización, y comportamiento de polimerización de etileno de una serie de complejos de haluro de hierro y de cobalto, LMXn (M = Fe, X = Cl, n = 2, 3, X = Br, n = 2, M = Co, X = Cl, n = 2) que llevan ligandos 2,6-bis(imino)piridilo quelantes L [L = $2,6\text{-}(ArNCR^1)_2C_5H_3N$]. Los estudios de difracción de rayos X mostraron que la geometría en los centros metálicos era piramidal cuadrada distorsionada o bipiramidal trigonal distorsionada. El tratamiento de los complejos LMX_n con metilaluminoxano (MAO) condujo a catalizadores de polimerización de etileno de alta actividad que convierten etileno en polietileno altamente lineal (PE). Los precatalizadores $LFeX_2$ con ligandos de cetimina (R^1= Me) son aproximadamente un orden de magnitud más activos que los precatalizadores con ligandos aldimina (R^1 = H). Se observaron productividades de catalizador en el intervalo de 3750 a 20600 g/mmol-h-bar para los catalizadores de cetimina basados en Fe, mientras que los sistemas de cetimina de Co mostraron actividades de 450 a 1740 g/mmol.h.bar. Los pesos moleculares (M_w) de los polímeros producidos estaban en el intervalo de 14000 a 611000. El cambio de las condiciones de reacción también afectó a la productividad y peso molecular; en algunos sistemas, se observó una distribución bimodal de peso molecular.

Sin embargo, pocos procedimientos han mostrado producir un alto porcentaje de terminaciones de cadena de vinilo, con altos rendimientos, con una amplia gama de peso molecular, y con alta actividad del catalizador para polimerizaciones basadas en etileno. En consecuencia, existe la necesidad de nuevos procedimientos que usan catalizadores que producen polímeros de polietileno que tienen un alto porcentaje de terminaciones de cadena de vinilo, con altos rendimientos, con una amplia gama de peso molecular, con una estrecha distribución de peso molecular, y con alta actividad de catalizador. Además, hay una necesidad de materiales reactivos basados en etileno que tienen terminaciones de vinilo que se pueden funcionalizar y usar en otras aplicaciones.

Sumario de la invención

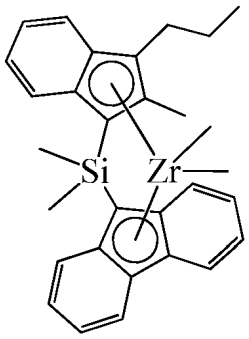
Esta invención se refiere a un procedimiento para producir polietileno que comprende:

(a) poner en contacto etileno con un sistema catalizador de metaloceno;

en el que el sistema catalizador comprende:

(i) un activador estequiométrico;

(ii) un compuesto de metaloceno representado por la fórmula:



;

(b) obtener un polietileno terminado en vinilo que tiene:

(i) por lo menos 50% de terminaciones de cadena de alilo, basado en las insaturaciones totales;

(ii) una distribución de peso molecular de menos de o igual a 4.0;

(iii) un g'(vis) de 0.95 o menos; y

(iv) un Mn (^{1}H RMN) de por lo menos 7000 g/mol.

Descripción detallada

Los polietilenos con alto porcentaje de terminaciones de cadena de alilo (basado en las insaturaciones totales) se pueden producir usando catalizadores de no metaloceno soportados que comprenden metales tales como Cr y Fe. Sin embargo, la distribución del peso molecular (MWD) de estos polietilenos es típicamente muy amplia. El uso de metalocenos puede producir polietilenos de MWD más estrecha, pero se ha mostrado que muy pocos metalocenos producen un alto porcentaje de terminaciones de cadena de alilo y tienen altos pesos moleculares (Mw mayor que 10000 g/ml). Para la mayoría de los polietilenos terminados en vinilo de mayor tamaño, la paridad entre los datos de GPC y los datos de RMN tiende a ser pobre lo que indica generalmente que se producen grandes cantidades de cadenas de polietileno doblemente saturado.

Los inventores han encontrado ventajosamente que por medio de la selección óptima de un ligando de metaloceno, un metal de metaloceno, y un activador estequiométrico se pueden producir polietilenos que tienen altos porcentajes de terminaciones de cadena de alilo y Mws mayores de 10000 g/mol. Los polietilenos que tienen un grupo terminal vinilo por molécula de polímero son particularmente deseables. Si cada polietileno tiene un resto reactivo capaz de ser funcionalizado o modificado de otro modo, entonces habría una apreciable reducción de costes y eficiencia al usar tal polietileno.

Para los propósitos de esta invención y las reivindicaciones de la misma, se usa el nuevo esquema de numeración para los Grupos de la Tabla Periódica como en 63 (5) CHEMICAL AND ENGINEERING NEWX, 27 (1985). Por lo tanto, un "metal del Grupo 4" es un elemento del Grupo 4 de la Tabla Periódica.

"La productividad del catalizador" es una medida de la cantidad de gramos de polímero (P) que se producen usando un catalizador de polimerización que comprende W g de catalizador (cat), durante un período de tiempo de T horas; y se puede expresar por la siguiente fórmula: P / (T x W) y expresar en unidades de gP / gcat / h. "La actividad del catalizador" es una medida de la cantidad de gramos de polímero que se producen usando un catalizador de polimerización que comprende W g de catalizador (cat) y se puede expresar por la siguiente fórmula: P / W y expresar en unidades de gP / g (cat), y se usa típicamente para procedimientos discontinuos. La actividad del catalizador se puede convertir en productividad del catalizador, teniendo en cuenta el tiempo de ejecución del procedimiento discontinuo: productividad del catalizador = actividad del catalizador / T, en la que T es el tiempo de ejecución en horas.

Una "olefina", denominada alternativamente "alqueno," es un compuesto de carbono e hidrógeno lineal, ramificado o cíclico que tiene por lo menos un doble enlace. Para los propósitos de esta invención y las reivindicaciones de la misma, cuando se refiere a un polímero "que comprende una olefina," la olefina presente en el polímero es la forma polimerizada de la olefina. Por ejemplo, cuando se dice que un copolímero tiene un contenido de "etileno" de 35% en peso a 55% en peso, se entiende que la unidad mer en el copolímero se deriva de etileno en la reacción de polimerización y dichas unidades derivadas están presentes en 35% en peso a 55% en peso, basado en el peso del copolímero. Un "polímero" tiene dos o más de las mismas o diferentes unidades mer. "Polímero", como se usa aquí, incluye oligómeros (hasta 100 unidades mer), y polímeros más grandes (más de 100 unidades mer)

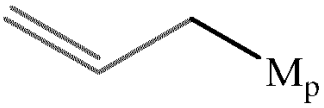
Un "homopolímero" es un polímero que tiene unidades mer que son iguales. Un "copolímero" es un polímero que tiene dos o más unidades mer que son diferentes unas de otras. Un "terpolímero" es un polímero que tiene tres unidades mer que son diferentes unas de otras. "Diferente" como se usa para referirse a unidades mer indica que las

unidades mer son diferentes entre sí en por lo menos un átomo o son diferentes isoméricamente. Por consiguiente, la definición de copolímero, como se usa aquí, incluye terpolímeros y similares.

Como se usa aquí, "peso molecular" quiere decir peso molecular promedio en número (Mn), a menos que se indique lo contrario. Como se usa aquí, Mn es el peso molecular promedio en número (medido por ^{1}H RMN, a menos que se indique lo contrario), Mw es el peso molecular promedio en peso (medido por cromatografía de permeación de gel, GPC), y Mz es el peso molecular promedio z (medido por GPC), % en peso es el porcentaje en peso, % en moles es el porcentaje en moles, % en volumen es el porcentaje en volumen y mol es mol o moles. Se define que la distribución de peso molecular (MWD) es Mw (medido por GPC) dividido entre Mn (medido por GPC), Mw / Mn.

Mn (^{1}H RMN) se determina según los métodos de RMN descritos a continuación en la sección de Ejemplos. El Mn (GPC) se puede determinar usando un método de GPC, como se describe en la sección de Ejemplos. Para el propósito de las reivindicaciones, a menos que se indique lo contrario, el Mn se determina por ^{1}H RMN. A menos que se indique lo contrario, todos los pesos moleculares (por ejemplo, Mw, Mn, Mz) tienen unidades de g/mol.

El extremo de cadena insaturado de polietilenos de la invención comprende un "extremo de cadena de alilo." Un "extremo de la cadena de alilo" se representa por $CH_2CH\text{-}CH_2$-, como se muestra en la fórmula:



en la que M_p representa la cadena polimérica. "Terminado en vinilo" como se denomina de principio a fin, quiere decir que tiene una terminación alilo. Las terminaciones de cadena de alilo se dan como un porcentaje molar del número total de moles de grupos insaturados (es decir, la suma de terminaciones de cadena de alilo, terminaciones de cadena de vinilideno, terminaciones de cadena vinileno, y similares). Preferentemente, los polietilenos de la invención también tienen una terminación de cadena saturada.

Los inventores han encontrado ventajosamente que a por medio de la selección de un ligando de compuesto de metaloceno, un metal de compuesto de metaloceno y un activador estequiométrico (preferentemente un activador de anión no de coordinación) de un sistema catalizador de metaloceno, se pueden producir ventajosamente polietilenos que tienen altos porcentajes de terminaciones de cadena de alilo, altos pesos moleculares, distribución estrecha del peso molecular y ramificación de cadena larga. El sistema catalizador de metaloceno, el procedimiento de polimerización para producir polietilenos terminados en vinilo, los polietilenos terminados en vinilo, y los polietilenos funcionalizados se discuten a continuación.

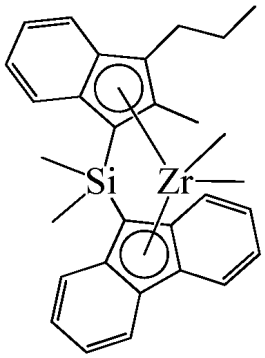
Sistema catalizador de metaloceno

Los sistemas catalizadores de metaloceno útiles para producir los polietilenos terminados en vinilo descritos aquí comprenden zirconocenos, activadores estequiométricos (preferentemente aniones no de coordinación, activadores preferentemente voluminosos), y, opcionalmente, cocatalizadores, cada uno de los cuales se describe, a su vez, a continuación. Estos componentes sinérgicamente proporcionan un medio propicio para la producción de polietilenos que tienen altos porcentajes de terminaciones de cadena de alilo, altos pesos moleculares, distribución estrecha de peso molecular y ramificación de cadena larga.

Por consiguiente, esta invención se refiere a un sistema catalizador que comprende:

(i) un activador estequiométrico (preferentemente el activador estequiométrico es un activador estequiométrico iónico voluminoso);

(ii) un compuesto de metaloceno representado por la fórmula:



, y

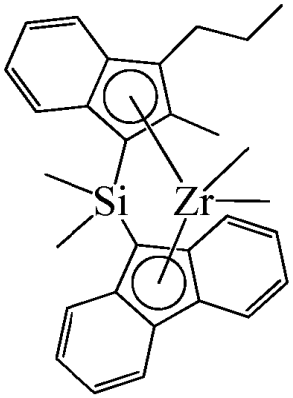
(iii) opcionalmente, por lo menos un cocatalizador o eliminador (preferentemente uno o más de trimetilaluminio, trietilaluminio, tri-isobutilaluminio, tri-n-hexilaluminio, tri-n-octilaluminio, cloruro de dietilaluminio, dibutilcinc, y dietilcinc y similares).

Cada uno del compuesto de metaloceno, el activador estequiométrico y el cocatalizador opcional se discutirá, a su vez, a continuación.

(i) Metalocenos

Un compuesto de metaloceno se define como un compuesto organometálico con por lo menos un resto ciclopentadienilo (o resto ciclopentadienilo sustituido) con enlaces π y más frecuentemente dos restos ciclopentadienilo o restos sustituidos con enlaces π. Esto incluye otros restos con enlace π tales como indenilos o fluorenilos o derivados de los mismos. Los inventores han encontrado sorprendentemente que los análogos de circonio de metalocenos útiles tienen mejor actividad y producen mayores cantidades de terminaciones de cadena de vinilo.

Los compuestos de metaloceno útiles de esta invención están representados por la fórmula:



.

(ii) Activadores estequiométricos

El sistema catalizador de esta invención comprende además uno o más activadores estequiométricos. Un activador estequiométrico es un compuesto no-alumoxano que cuando se combina en una reacción con el compuesto de metaloceno forma una especie catalíticamente activa con una relación molar de activador estequiométrico a compuesto de metaloceno de 10:1 o menos (preferentemente 5:1, más preferentemente 2:1, o incluso más preferentemente 1:1). Está dentro del alcance de esta invención el uso de una relación molar de activador estequiométrico a compuesto de metaloceno de más de 10:1. Sin embargo, una persona experta en la técnica apreciará que el activador estequiométrico estaría en exceso, y que una especia catalíticamente activa se puede obtener usando una relación molar de activador estequiométrico a compuesto de metaloceno de 10:1 o menos.

La relación estequiométrica típica de activador (no alumoxano) a catalizador es una relación molar 1:1. Un intervalo particularmente útil es de 0.5:1 a 10:1, preferentemente de 1:1 a 5:1. Los intervalos preferidos alternativos incluyen de 0.1:1 a 100:1, alternativamente de 0.5:1 a 200:1, alternativamente de 1:1 a 500:1, alternativamente de 1:1 a 1000:1.

Los activadores estequiométricos son compuestos no alumoxano que pueden ser neutros o iónicos, tales como tetrakis(pentafluorofenil)borato de tri(n-butil)amonio, un precursor metaloide de trisperfluorofenilboro, o un precursor metaloide de trisperfluoronaftilboro, aniones heteroborano polihalogenados (WO 98/43983), ácido bórico (US 5.942.459), o una combinación de los mismos. También está dentro del alcance de esta invención el uso de activadores estequiométricos solos o en combinación con activadores de alumoxano o alumoxano modificado.

Activadores estequiométricos neutros

Los ejemplos de activadores estequiométricos neutros incluyen boro, teluro, aluminio, galio e indio trisustituido o mezclas de los mismos. Los tres grupos sustituyentes se seleccionan cada uno independientemente de alquilos, alquenilos, halógenos, alquilos sustituidos, arilos, haluros de arilo, alcoxi y haluros. Preferentemente, los tres grupos se seleccionan independientemente de halógeno, arilos mono- o multi-cíclicos (incluyendo halosustituidos), alquilos y compuestos de alquenilo y mezclas de los mismos, se prefieren los grupos alquenilo que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, grupos alquilo que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, grupos alcoxi que tienen de 1 a 20 átomos de carbono y grupos arilo que tienen de 3 a 20 átomos de carbono (incluyendo arilos sustituidos). Más preferentemente, los tres grupos son alquilos que tienen de 1 a 4 carbonos, fenilo, naftilo, o mezclas de los mismos. Aún más preferentemente, los tres grupos son grupos arilo halogenados, preferentemente fluorados. Lo más preferentemente, el activador estequiométrico neutro es trisperfluorofenilboro o trisperfluoronaftilboro.

Activadores iónicos estequiométricos

Los activadores estequiométricos iónicos pueden contener un protón activo o algún otro catión asociado con, pero no coordinado a, o únicamente débilmente coordinado, al anión restante del activador.

Los activadores estequiométricos iónicos comprenden un catión, que es preferentemente un ácido de Bronsted capaz de donar un protón, y un anión no de coordinación compatible. Preferentemente, el anión es relativamente grande (voluminoso), capaz de estabilizar la especie catalíticamente activa (preferentemente una especie catalíticamente activa del grupo 4) que se forma cuando se combinan el compuesto de metaloceno y el activador estequiométrico. Preferentemente, el anión será suficientemente lábil para ser desplazado por sustratos olefínica, diolefínica y acetilénicamente insaturados u otras bases de Lewis neutras, tales como éteres, aminas, y similares. Dos clases de aniones no de coordinación compatibles se han descrito en los documentos EP 0 277003 A y EP 0 277004 A: 1) complejos de coordinación aniónicos que comprenden una pluralidad de radicales lipófilos coordinados covalentemente a y que protegen un metal central que lleva carga o un núcleo metaloide, y 2) aniones que comprenden una pluralidad de átomos de boro, tales como carboranos, metalocarboranos, y boranos.

Los activadores estequiométricos iónicos comprenden un anión, preferentemente un anión no de coordinación. La expresión "anión no de coordinación" (NCA) quiere decir un anión que o bien no se coordina con dicho catión o está sólo débilmente coordinado con dicho catión permaneciendo de este modo suficientemente lábil para ser desplazado por una base de Lewis neutra. Los aniones no de coordinación “compatibles” son aquellos que no se degradan hasta la neutralidad cuando el complejo inicialmente formado se descompone. Además, el anión no transferirá un sustituyente o fragmento aniónico al catión para provocar que forme un compuesto de metaloceno neutro de coordinación cuatro y un subproducto neutro a partir del anión. Los aniones no de coordinación útiles según esta invención son aquellos que son compatibles, estabilizan el catión de metaloceno en el sentido de equilibrar su carga iónica a +1, pero retienen suficiente labilidad para permitir el desplazamiento por un monómero etilénicamente o acetilénicamente insaturado durante la polimerización.

Preferentemente, los activadores estequiométricos iónicos están representados por la siguiente fórmula (1):

$$(Z)_d^+ \, A^{d-} \qquad (1)$$

en la que $(Z)_d^+$ es el componente catiónico y A^{d-} es el componente aniónico; en la que Z es (L-H) o un ácido de Lewis reducible, L es una base de Lewis neutra; H es hidrógeno; $(L\text{-}H)^+$ es un ácido de Bronsted; A^{d-} es un anión no de coordinación que tiene la carga d-; y d es un número entero de 1 a 3.

Cuando Z es (L-H) de tal manera que el componente catiónico es $(L\text{-}H)_d^+$, el componente catiónico puede incluir ácidos de Bronsted tales como bases de Lewis protonadas capaces de protonar un resto, tal como un alquilo o arilo, del metaloceno de ligando voluminoso que contiene precursor de catalizador de metal de transición, dando como resultado una especie catiónica de metal de transición. Preferentemente, el catión activante $(L\text{-}H)_d^+$ es un ácido de Bronsted, capaz de donar un protón al precursor catalítico de metal de transición dando como resultado un catión de metal de transición, que incluye amonios, oxonios, fosfonios, sililios, y mezclas de los mismos, preferentemente amonios de metilamina, anilina, dimetilamina, dietilamina, N-metilanilina, difenilamina, trimetilamina, trietilamina, N,N-dimetilanilina, metildifenilamina, piridina, p-bromo-N,N-dimetilanilina, p-nitro-N,N-dimetilanilina, fosfonios de trietilfosfina, trifenilfosfina y difenilfosfina, oxonios de éteres, tales como éter dimetílico, éter dietílico, tetrahidrofurano y dioxano, sulfonios de tioéteres, tales como dietiltioéteres y tetrahidrotiofeno, y mezclas de los mismos.

Cuando Z es un ácido de Lewis reducible, $(Z)_d^+$ se representa preferentemente por la fórmula: $(Ar_3C)^+$, en la que Ar es arilo o arilo sustituido con un heteroátomo, un hidrocarbilo de C_1 a C_{40}, o un hidrocarbilo de C_1 a C_{40} sustituido, preferentemente $(Z)_d^+$ está representado por la fórmula: $(Ph_3C)^+$, en la que Ph es fenilo o fenilo sustituido con un heteroátomo, un hidrocarbilo de C_1 a C_{40}, o un hidrocarbilo de C_1 a C_{40} sustituido. Preferentemente, el ácido de Lewis reducible es trifenilcarbenio.

El componente aniónico A^{d-} incluye los que tienen la fórmula $[M^{k+}Q_n]^{d-}$ en la que k es 1, 2 o 3; n es 1, 2, 3, 4, 5 o 6, preferentemente 3, 4, 5 o 6; (n - k) = d; M es un elemento seleccionado del grupo 13 de la Tabla Periódica de los Elementos, preferentemente boro o aluminio; y cada Q es, independientemente, un hidruro, un dialquilamido puente o no puente, haluro, alcóxido, arilóxido, hidrocarbilo, hidrocarbilo sustituido, halocarbilo, halocarbilo sustituido, y radicales hidrocarbilo sustituido con halógeno, teniendo dicho Q hasta 20 átomos de carbono con la condición de que en no más de un caso Q sea un haluro, y dos grupos Q pueden formar una estructura de anillo. Preferentemente, cada Q es un grupo hidrocarbilo fluorado que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, más preferentemente cada Q es un grupo arilo fluorado, y lo más preferentemente cada Q es un grupo pentafluorilarilo. Los ejemplos de componentes A^{d-} apropiados también incluyen compuestos de diboro como se describe en el documento US 5447895.

Preferentemente, el activador estequiométrico iónico puede ser un activador que comprende aniones expandidos, representados por la fórmula:

$$(A^{*+a})_b(Z^*J^*_j)^{-c}{}_d;$$

en la que A* es un catión que tiene carga +a; Z* es un grupo aniónico de 1 a 50 átomos sin contar los átomos de hidrógeno, que contiene además dos o más sitios de base de Lewis; J* independientemente en cada caso es un ácido de Lewis coordinado con por lo menos un sitio de base de Lewis de Z*, y opcionalmente dos o más de tales grupos J* pueden estar unidos juntos en un resto que tiene funcionalidad de ácido Lewis múltiple; J es un número de 2 a 12; y a, b, c, y d son números enteros de 1 a 3, con la condición de que a x b es igual a c x d.

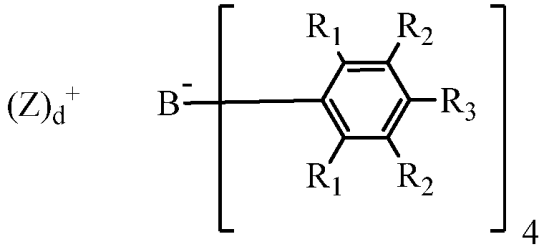
Los ejemplos de activadores estequiométricos iónicos útiles en el sistema catalizador de esta invención son:

Tetrafenilborato de trimetilamonio, tetrafenilborato de trietilamonio, tetrafenilborato de tripropilamonio, tetrafenilborato de tri(n-butil)amonio, tetrafenilborato de tri(t-butil)amonio, tetrafenilborato de N,N-dimetilanilinio, tetrafenilborato de N,N-dietilanilinio, tetrafenilborato de N,N-dimetil-(2,4,6-trimetilanilinio), tetrafenilborato de tropilio, tetrafenilborato de trifenilcarbenio, tetrafenilborato de trifenilfosfonio, tetrafenilborato de trietilsililio, tetrafenilborato de benceno(diazonio), tetrakis(pentafluorofenil)borato de trimetilamonio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de trietilamonio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de tripropilamonio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de tri(n-butil)amonio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de tri(sec-butil)amonio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de N,N-dietilanilinio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetil-(2,4,6-trimetilanilinio), tetrakis(pentafluorofenil)borato de tropilio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de trifenilcarbenio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de trifenilfosfonio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de trietilsililio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de benceno(diazonio), tetrakis(pentafluorofenil)borato de trimetilamonio, tetrakis(2,3,4,6-tetrafluorofenil)borato de trietilamonio, tetrakis(2,3,4,6-tetrafluorofenil)borato de tripropilamonio, tetrakis(2,3,4,6-tetrafluorofenil)borato de tri(n-butil)amonio, tetrakis(2,3,4,6-tetrafluorofenil)borato de dimetil(t-butil)amonio, tetrakis(2,3,4,6-tetrafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetrakis(2,3,4,6-tetrafluorofenil)borato de N,N-dietilanilinio, tetrakis(2,3,4,6-tetrafluorofenil)borato de N,N-dimetil-(2,4,6-trimetilanilinio), tetrakis(2,3,4,6-tetrafluorofenil)borato de tropilio, tetrakis(2,3,4,6-tetrafluorofenil)borato de trifenilcarbenio, tetrakis(2,3,4,6-tetrafluorofenil)borato de trifenilfosfonio, tetrakis(2,3,4,6-tetrafluorofenil)borato de trietilsililio, tetrakis(2,3,4,6-tetrafluorofenil)borato de benceno(diazonio), tetrakis(perfluoronaftil)borato de trietilamonio, tetrakis(perfluoronaftil)borato de tripropilamonio, tetrakis(perfluoronaftil)borato de tri(n-butil)amonio, tetrakis(perfluoronaftil)borato de tri(t-butil)amonio, tetrakis(perfluoronaftil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetrakis(perfluoronaftil)borato de N,N-dietilanilinio, tetrakis(perfluoronaftil)borato de N,N-dimetil-(2,4,6-trimetilanilinio), tetrakis(perfluoronaftil)borato de tropilio, tetrakis(perfluoronaftil)borato de trifenilcarbenio, tetrakis(perfluoronaftil)borato de trifenilfosfonio, tetrakis(perfluoronaftil)borato de trietilsililio, tetrakis(perfluoronaftil)borato de benceno(diazonio), tetrakis(perfluorobifenil)borato de trimetilamonio, tetrakis(perfluorobifenil)borato de trietilamonio, tetrakis(perfluorobifenil)borato de tripropilamonio, tetrakis(perfluorobifenil)borato de tri(n-butil)amonio, tetrakis(perfluorobifenil)borato de tri(t-butil)amonio, tetrakis(perfluorobifenil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetrakis(perfluorobifenil)borato de N,N-dietilanilinio, tetrakis(perfluorobifenil)borato de N,N-dimetil-(2,4,6-trimetilanilinio), tetrakis(perfluorobifenil)borato de tropilio, tetrakis(perfluorobifenil)borato de trifenilcarbenio, tetrakis(perfluorobifenil)borato de trifenilfosfonio, tetrakis(perfluorobifenil)borato de trietilsililio, tetrakis(perfluorobifenil)borato de benceno(diazonio), tetrakis(3,5-bis(trifluorometil)fenil)borato de trimetilamonio, tetrakis(3,5-bis(trifluorometil)fenil)borato de trietilamonio, tetrakis(3,5-bis(trifluorometil)fenil)borato de tripropilamonio, tetrakis(3,5-bis(trifluorometil)fenil)borato de tri(n-butil)amonio, tetrakis(3,5-bis(trifluorometil)fenil)borato de tri(t-butil)amonio, tetrakis(3,5-bis(trifluorometil)fenil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetrakis(3,5-bis(trifluorometil)fenil)borato de N,N-dietilanilinio, tetrakis(3,5-bis(trifluorometil)fenil)borato de N,N-dimetil-(2,4,6-trimetilanilinio), tetrakis(3,5-bis(trifluorometil)fenil)borato de tropilio, tetrakis(3,5-bis(trifluorometil)fenil)borato de trifenilcarbenio, tetrakis(3,5-bis(trifluorometil)fenil)borato de trifenilfosfonio, tetrakis(3,5-bis(trifluorometil)fenil)borato de trietilsililio, tetrakis(3,5-bis(trifluorometil)fenil)borato de bencenodiazonio, y sales de dialquilamonio tales como: tetrakis(pentafluorofenil)borato de di-(i-propil)amonio, y tetrakis(pentafluorofenil)borato de diciclohexilamonio; y sales de fosfonio tri-sustituido adicionales, tales como tetrakis(pentafluorofenil)borato de tri(o-tolil)fosfonio, y tetrakis(pentafluorofenil)borato de tri(2,6-dimetilfenil)fosfonio.

Lo más preferentemente, el activador estequiométrico iónico es tetrakis(perfluoronaftil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetrakis(perfluorobifenil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetrakis(3,5-bis(trifluorometil)fenil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetrakis(perfluoronaftil)borato de trifenilcarbenio, tetrakis(perfluorobifenil)borato de trifenilcarbenio, tetrakis(3,5-bis(trifluorometil)fenil)borato de trifenilcarbenio, o tetrakis(perfluorofenil)borato de trifenilcarbenio.

Activadores estequiométricos iónicos voluminosos

“Activador voluminoso" tal como se usa aquí se refiere a activadores estequiométricos iónicos representados por la fórmula:



en la que:

cada R_1 es, independientemente, un haluro, preferentemente un fluoruro;

cada R_2 es, independientemente, un haluro, un grupo hidrocarbilo aromático sustituido de C_6 a C_{20} o un grupo siloxi de la fórmula -O-Si-R_a, en la que R_a es un grupo hidrocarbilo o hidrocarbilsililo sustituido o no sustituido de C_1 a C_{20} (preferentemente R_2 es un fluoruro o un grupo fenilo perfluorado);

cada R_3 es un haluro, grupo hidrocarbilo aromático sustituido de C_6 a C_{20} o un grupo siloxi de la fórmula -O-Si-R_a, en la que R_a es un grupo hidrocarbilo o hidrocarbilsililo sustituido o no sustituido de C_1 a C_{20} (preferentemente R_3 es un fluoruro o un grupo hidrocarbilo aromático perfluorado de C_6); en la que R_2 y R_3 pueden formar uno o más anillos saturados o insaturados, sustituidos o no sustituidos (preferentemente R_2 y R_3 forman un anillo fenilo perfluorado);

$(Z)_d^+$ es el componente catiónico; en el que Z es (L-H) o un ácido de Lewis reducible, L es una base de Lewis neutra; H es hidrógeno; $(L\text{-}H)^+$ es un ácido de Bronsted; y d es un número entero de 1 a 3;

en la que el componente aniónico de boro tiene un peso molecular mayor de 1020 g/mol; y

en la que por lo menos tres de los sustituyentes en el átomo de B tienen cada uno un volumen molecular de más de 250 Å cúbicos, alternativamente mayor de 300 Å cúbicos, o, alternativamente mayor de 500 Å cúbicos.

"Volumen molecular" se usa aquí como una aproximación de volumen estérico espacial de una molécula de activador en disolución. La comparación de los sustituyentes con diferentes volúmenes moleculares permite que el sustituyente con el volumen molecular más pequeño sea considerado "menos voluminoso" en comparación con el sustituyente con un volumen molecular más grande. Por el contrario, un sustituyente con un volumen molecular más grande puede ser considerado "más voluminoso" que un sustituyente con un volumen molecular más pequeño.

Los activadores estequiométricos iónicos voluminosos ejemplares útiles en sistemas catalíticos aquí incluyen: tetrakis(perfluoronaftil)borato de trimetilamonio, tetrakis(perfluoronaftil)borato de trietilamonio, tetrakis(perfluoronaftil)borato de tripropilamonio, tetrakis(perfluoronaftil)borato de tri(n-butil)amonio, tetrakis(perfluoronaftil)borato de tri(t-butil)amonio, tetrakis(perfluoronaftil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetrakis(perfluoronaftil)borato de N,N-dietilanilinio, tetrakis(perfluoronaftil)borato de N,N-dimetil-(2,4,6-trimetilanilinio), tetrakis(perfluoronaftil)borato de tropilio, tetrakis(perfluoronaftil)borato de trifenilcarbenio, tetrakis(perfluoronaftil)borato de trifenilfosfonio, tetrakis(perfluoronaftil)borato de trietilsililio, tetrakis(perfluoronaftil)borato de benceno(diazonio), tetrakis(perfluorobifenil)borato de trimetilamonio, tetrakis(perfluorobifenil)borato de trietilamonio, tetrakis(perfluorobifenil)borato de tripropilamonio, tetrakis(perfluorobifenil)borato de tri(n-butil)amonio, tetrakis(perfluorobifenil)borato de tri(t-butil)amonio, tetrakis(perfluorobifenil)borato de N,N-dimetillanilinio, tetrakis(perfluorobifenil)borato de N,N-dietilanilinio, tetrakis(perfluorobifenil)borato de N,N-dimetil-(2,4,6-trimetilanilinio), tetrakis(perfluorobifenil)borato de tropilio, tetrakis(perfluorobifenil)borato de trifenilcarbenio, tetrakis(perfluorobifenil)borato de trifenilfosfonio, tetrakis(perfluorobifenil)borato de trietilsililio, tetrakis(perfluorobifenil)borato de benceno(diazonio), [4-t-butil-$PhNMe_2H][(C_6F_3(C_6F_5)_2)_4B]$, (en la que Ph es fenilo y Me es metilo).

Preferentemente, los procedimientos de la invención también pueden emplear compuestos activadores estequiométricos que son inicialmente ácidos de Lewis neutros pero forman un complejo catiónico de metal y un anión no de coordinación, o un complejo de ion híbrido tras la reacción con los compuestos de metaloceno. Por ejemplo, tris(pentafluorofenil)(boro o aluminio) puede actuar para sintetizar un ligando hidrocarbilo o hidruro para dar un complejo de metal catiónico de la invención y anión estabilizante no de coordinación, véase los documentos EP 0 427 697 A y EP 0 520 732 A para ilustraciones de compuestos análogos de metaloceno del grupo 4.

Preferentemente, otro activador estequiométrico iónico apropiado comprende una sal de un agente oxidante catiónico y un anión compatible no de coordinación representado por la fórmula:

$$(X^{e+})_d\,(A^{d-})_e \qquad (3)$$

en la que X^{e+} es un agente oxidante catiónico que tiene una carga e^+; e es 1, 2 o 3; A^{d-} es un anión no de coordinación que tiene la carga d-; y d es 1, 2 o 3. Los ejemplos de X^{e+} incluyen: ferrocenio, ferrocenio sustituido con hidrocarbilo, Ag^+ o Pb^{2+}. El A^{d-} son preferentemente aquellos aniones definidos anteriormente con respecto al ácido de Bronsted que contienen activadores, especialmente tetrakis(pentafluorofenil)borato. También está dentro del alcance de esta invención que los compuestos de metaloceno se pueden combinar con uno o más activadores o métodos de activación descritos anteriormente.

(iii) Cocatalizadores opcionales

Además de estos compuestos activadores, se pueden usar cocatalizadores. Los compuestos de alquilaluminio u organoaluminio que se pueden utilizar como cocatalizadores (o eliminadores) incluyen, por ejemplo, trimetilaluminio, trietilaluminio, tri-isobutilaluminio, tri-n-hexilaluminio, tri-n-octilaluminio, cloruro de dietilaluminio, dibutilcinc y dietilcinc y similares. Opcionalmente, se puede usar metilalumoxano como un cocatalizador.

Preferentemente, el cocatalizador está presente en una relación molar de metal cocatalizador a metal de transición de menos de 100:1, preferentemente menos de 50:1, preferentemente menos de 15:1, preferentemente menos de 10:1. Además, el cocatalizador puede estar presente en 0% en peso.

Otros aditivos también se pueden usar, según se desee, tales como uno o más eliminadores, promotores, modificadores, agentes reductores, agentes oxidantes, alquilaluminios, o silanos.

Procedimientos para producir polietileno que tiene terminaciones de cadena de alilo

Esta invención también se refiere a un procedimiento para producir polietileno que comprende:

(a) poner en contacto etileno con el sistema catalizador de metaloceno descrito anteriormente (preferentemente con menos de 1000 ppm de hidrógeno, preferentemente menos de 100 ppm de hidrógeno, preferentemente menos de 50 ppm de hidrógeno, preferentemente menos de 10 ppm de hidrógeno, y opcionalmente, hay 0% en peso de hidrógeno; preferentemente, el contacto ocurre a una temperatura en el intervalo de 40 a 150ºC; preferentemente el contacto ocurre a una presión en el intervalo de 0.55 a 2.4 MPa);

(b) obtener un polietileno terminado en vinilo que tiene:

(i) por lo menos 50% de terminaciones de cadena de alilo (preferentemente 60%, 70%, 80%, 90%, 95%, 96%, 97%, 98%, 99% o 100%), basado en las insaturaciones totales;

(ii) una distribución de peso molecular de menos de o igual a 4.0 (preferentemente de menos de o igual a 3.8, 3.6, 3.5, 3.4, 3.2, 3.0, 2.8 o 2.5);

(iii) un g'(vis) de 0.95 o menos (preferentemente menos de 0.93, 0.90, 0.88 o 0.85);

(iv) un Mn (^{1}H RMN) de por lo menos 7000 g/mol (preferentemente, por lo menos 10000 g/mol, 15000 g/mol; 20000 g/mol; 25000 g/mol; 30000 g/mol; 45000 g/mol; 55000 g/mol; 65000 g/mol u 85000 g/mol; y, opcionalmente, menos de 125000 g/mol, 120000 g/mol, 115000 g/mol, 110000 g/mol o 100000 g/mol); y

(v) opcionalmente, un Mn (GPC) / Mn (^{1}H RMN) en el intervalo de 0.8 a 1.2 (preferentemente de 0.85 a 1.15, de 0.90 a 1.10, y de 0.95 a 1.00).

Monómeros

Preferentemente, donde se produce homopolietileno, el procedimiento comprende poner en contacto etileno y 0% en peso de comonómero de alfaolefina de C_3 a C_{40} con un sistema catalizador de metaloceno.

Cuando se produce un copolímero de etileno, el procedimiento comprende poner en contacto monómero de etileno con más de 2% en peso de un monómero de alfaolefina de C_3 a C_{40}; preferentemente de 2% en peso a 20% en peso de un monómero de alfaolefina de C_3 a C_{40} (preferentemente se usa por lo menos 2% en peso de comonómero, preferentemente por lo menos 5% en peso, preferentemente por lo menos 8% en peso, preferentemente por lo menos 10% en peso, opcionalmente, se usa preferentemente menos de 20% en peso de comonómero, preferentemente menos de 15% en peso, preferentemente menos de 12% en peso, o preferentemente menos de 2% en peso).

Los comonómeros útiles incluyen monómeros de alfaolefina de C_3 a C_{40}, preferentemente monómeros de alfaolefina de C_4 a C_{40}, preferentemente monómeros alfa-olefina de C_5 a C_{40}, preferentemente monómeros de alfaolefina de C_5 a C_{20}, o monómeros de alfaolefina de C_3 a C_{12}. Los ejemplos de comonómeros útiles incluyen propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno y 1-undeceno.

Los procedimientos de esta invención se pueden llevar a cabo de cualquier manera conocida en la técnica. Se puede usar cualquier procedimiento de polimerización en suspensión, en masa homogénea, disolución, suspensión o en fase gaseosa conocido en la técnica. Tales procedimientos se pueden ejecutar de un modo discontinuo,

semidiscontinuo o continuo. Tales procedimientos y modos son bien conocidos en la técnica. Se prefieren los procedimientos de polimerización homogénea. (Un procedimiento de polimerización homogéneo se define que es un procedimiento en el que por lo menos 90% en peso del producto es soluble en el medio de reacción). Un procedimiento homogéneo en masa es particularmente preferido. (Se define que un procedimiento en masa es un procedimiento en el que la concentración de monómero en todas las alimentaciones al reactor es de 70% en volumen o más). Alternativamente, no está presente disolvente o diluyente o se añade al medio de reacción (excepto por las pequeñas cantidades usadas como vehículo para el sistema catalizador u otros aditivos, o cantidades que se encuentran típicamente en el monómero, por ejemplo, propano en propileno).

Los diluyentes/disolventes apropiados para la polimerización incluyen líquidos inertes no coordinantes. Los ejemplos incluyen hidrocarburos de cadena lineal y ramificada tales como isobutano, butano, pentano, isopentano, hexano, isohexano, heptano, octano, dodecano, y mezclas de los mismos; hidrocarburos cíclicos y alicíclicos tales como ciclohexano, cicloheptano, metilciclohexano, metilcicloheptano, y mezclas de los mismos, tales como las que se puede encontrar comercialmente (Isopar™); hidrocarburos perhalogenados tales como alcanos perfluorados de C_{4-10}, clorobenceno y compuestos aromáticos y aromáticos sustituidos con alquilo tales como benceno, tolueno, mesitileno y xileno. Los disolventes apropiados incluyen también olefinas líquidas que pueden actuar como monómeros o comonómeros que incluyen etileno, propileno, 1-buteno, 1-hexeno, 1-penteno, 3-metil-1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-octeno, 1-deceno, y mezclas de los mismos. Preferentemente, se usan disolventes hidrocarbonados alifáticos como disolvente, tales como isobutano, butano, pentano, isopentano, hexano, isohexano, heptano, octano, dodecano, y mezclas de los mismos; hidrocarburos cíclicos y alicíclicos, tales como ciclohexano, cicloheptano, metilciclohexano, metilcicloheptano, y sus mezclas. Preferentemente, el disolvente no es aromático, preferentemente los compuestos aromáticos están presentes en el disolvente a menos de 1% en peso, preferentemente a 0.5% en peso, preferentemente a 0% en peso basado en el peso de los disolventes.

Preferentemente, la concentración de alimentación para la polimerización es de 60% en volumen de disolvente o menos, preferentemente de 40% en volumen o menos, o preferentemente de 20% en volumen o menos, basado en el volumen total de la corriente de alimentación. Preferentemente, la polimerización se ejecuta en un procedimiento en masa.

Preferentemente, la conversión de monómero de olefina es por lo menos 10%, basado en el rendimiento de polímero y el peso del monómero que entra en la zona de reacción, preferentemente 20% o más, preferentemente 30% o más, preferentemente 50% o más, preferentemente 80% o más. La conversión es la cantidad de monómero que se convierte en producto polimérico, y se da como % en moles y se calcula basado en el rendimiento del polímero y la cantidad de monómero alimentada en el reactor.

Preferentemente, la productividad del catalizador es de por lo menos 50 g/mmol/hora, preferentemente 500 o más g/mmol/hora, preferentemente 5000 o más g/mmol/h, preferentemente 50000 o más g/mmol/h. Preferentemente, la productividad es 4500 g/mmol/hora o más, preferentemente 5000 g/mmol/hora o más, preferentemente 10000 g/mmol/h o más, preferentemente 50000 g/mmol/h o más. Más preferentemente, la productividad es por lo menos 80000 g/mmol/h, preferentemente por lo menos 150000 g/mmol/h, preferentemente por lo menos 200000 g/mmol/h, preferentemente por lo menos 250000 g/mmol/h, preferentemente por lo menos 300000 g/mmol/h. La “productividad del catalizador" es una medida de la cantidad de gramos de polímero (P) que se producen usando un catalizador de polimerización que comprende W g de catalizador (cat), durante un período de tiempo de T horas; y se puede expresar por la siguiente fórmula: P / (T x W) y expresar en unidades de $gPgcat^{-1}h^{-1}$.

Las polimerizaciones preferidas se pueden ejecutar a cualquier temperatura y/o presión apropiada para obtener los polietilenos terminados en vinilo deseados. La polimerización se puede realizar a cualquier temperatura apropiada, tal como a una temperatura en el intervalo de 40ºC a 150ºC, preferentemente de 60ºC a 120ºC; y a cualquier presión apropiada, las presiones preferibles pueden estar en el intervalo de 0.55 MPa a 2.4 MPa, preferentemente de 0.60 MPa a 2.2 MPa, o preferentemente de 0.65 MPa a 2.0 MPa.

En una polimerización típica, el tiempo de ejecución de la reacción puede ser de hasta 300 minutos, preferentemente en el intervalo de 5 a 250 minutos, o preferentemente de 10 a 120 minutos.

Preferentemente, el polietileno terminado en vinilo se puede producir ventajosamente en presencia de hidrógeno. Preferentemente, el etileno se puede poner en contacto con el sistema catalizador de metaloceno en presencia de menos de 1000 ppm de hidrógeno, preferentemente menos de 100 ppm de hidrógeno, preferentemente menos de 50 ppm de hidrógeno, o preferentemente menos de 10 ppm de hidrógeno. Preferentemente, hay 0% en peso de hidrógeno presente. Preferentemente, la productividad del catalizador (calculada como g/mmol de catalizador/h) es por lo menos 20% más alta que para la misma reacción sin hidrógeno presente, preferentemente por lo menos 50% mayor, preferentemente por lo menos 100% mayor.

Preferentemente, el sistema catalizador usado en la polimerización comprende no más de un compuesto de metaloceno. Una "zona de reacción" denominada también "zona de polimerización" es un recipiente en el que tiene lugar la polimerización, por ejemplo, un reactor discontinuo. Cuando se usan reactores múltiples en configuración en serie o en paralelo, cada reactor se considera como una zona de polimerización separada. Para una polimerización mutietapa, tanto en un reactor discontinuo como un reactor continuo, cada etapa de polimerización es considerada

como una zona de polimerización separada. Preferentemente, la polimerización ocurre en una zona de reacción.

Se pueden usar cocatalizadores tales como trimetilaluminio, trietilaluminio, tri-isobutilaluminio, tri-n-hexilaluminio, tri-n-octilaluminio, cloruro de dietilaluminio, dibutilcinc y dietilcinc y similares. Preferentemente, el procedimiento de esta invención se lleva a cabo en ausencia de o esencialmente libre de cualquier eliminador, tal como trimetilaluminio, trietilaluminio, tri-isobutilaluminio, tri-n-hexilaluminio, tri-n-octilaluminio, cloruro de dietilaluminio, dibutilcinc, dietilcinc, y similares.

Polímeros de etileno

Los inventores han encontrado sorprendentemente que los procedimientos de esta invención con el sistema de catalizador seleccionado producen homopolímeros y copolímeros de etileno que tienen altos porcentajes de terminaciones de alilo y una distribución estrecha de peso molecular.

Esta invención se refiere a: un polietileno terminado en vinilo que tiene: (i) por lo menos 50% de terminaciones de cadena de alilo (preferentemente 60%, 70%, 80%, 90%, 95%, 96%, 97%, 98%, 99% o 100%), basado en las insaturaciones totales; (ii) una distribución de peso molecular de menos de o igual a 4.0 (preferentemente de menos de o igual a 3.8, 3.6, 3.5, 3.4, 3.2, 3.0, 2.8 o 2.5); (iii) un g'(vis) de 0.95 o menos (preferentemente menos de 0.93, 0.90, 0.88 o 0.85); (iv) un Mn (^{1}H RMN) de por lo menos 7000 g/mol (preferentemente por lo menos 10000 g/mol, 15000 g/mol, 20000 g/mol, 25000 g/mol, 30000 g/mol, 45000 g/mol, 55000 g/mol, 65000 g/mol o 85000 g/mol, y, opcionalmente, menos de 125000 g/mol, 120000 g/mol, 115000 g/mol, 110000 g/mol o 100000 g/mol); y (v) un Mn (GPC) / Mn (^{1}H RMN) en el intervalo de 0.8 a 1.2 (preferentemente de 0.85 a 1.15, de 0.90 a 1.10, y de 0.95 a 1.00).

Lo más preferentemente, el copolímero puede ser un copolímero de etileno/propileno, etileno/buteno, etileno/penteno, etileno/hexeno, o etileno/octeno.

Los polietilenos terminados en vinilo de esta invención tienen por lo menos 50% de terminaciones de cadena de alilo (preferentemente 60%, 70%, 80%, 90%, 95%, 96%, 97%, 98%, 99% o 100%), basado en las insaturaciones totales. El número de terminaciones de cadena de alilo se determina usando ^{1}H RMN a 120ºC usando tetracloroetano deuterado como disolvente en un espectrómetro de RMN de por lo menos 250 MHz y, en casos seleccionados, confirmado por ^{13}C RMN. Resconi ha publicado asignaciones de protones y carbonos (tetracloroetano perdeuterado puro usado para los espectros de protón, mientras que se usó una mezcla 50:50 de tetracloroetano normal y perdeuterado para los espectros de carbono; todos los espectros se registraron a 100ºC en un espectrómetro Bruker que funciona a 500 MHz para los protones y 125 MHz para el carbono) para oligómeros terminados en vinilo en J. AM. CHEM. SOC. 114, 1025-1032 (1992) que son útiles aquí. Las terminaciones de cadena de alilo se presentan como un porcentaje molar del número total de moles de grupos insaturados (es decir, la suma de las terminaciones de cadena de alilo, terminaciones de cadena de vinilideno, y terminaciones de cadena de vinileno).

Los polietilenos terminados en vinilo de esta invención tienen una distribución de peso molecular de menos de o igual a 4.0 (preferentemente de menos de o igual a 3.8, 3.6, 3.5, 3.4, 3.2, 3.0, 2.8 o 2.5). Los polietilenos terminados en vinilo de esta invención también tienen un g'(vis) de 0.95 o menos (preferentemente menos de 0.93, 0.90, 0.88 o 0.85).

Mn (GPC), Mw, Mz y g'(vis) se determinaron usando un método de cromatografía de permeación de gel (GPC) usando un cromatógrafo de exclusión de tamaño a alta temperatura (SEC, ya sea de Waters Corporation, Milford, MA o Polymer Laboratories (ahora parte de Varian Inc., disponible de Agilent Technologies)), equipado con un detector de índice de refracción diferencial (DRI). Los detalles experimentales se describen por: T. Sun, P. Brant, R.R. Chance, y W.W. Graessley, MACROMOLECULES 34 (19), 6812-6820 (2001) y referencias en el mismo. Se usan tres columnas de Polymer Laboratories PLgel 10mm Mixed-B. El caudal nominal era de 0.5 cm^3/min y el volumen de inyección nominal es de 300 µl. Las diversas líneas de transferencia, columnas y refractómetro diferencial (el detector DRI) estaban contenidos en un horno mantenido a 135ºC. El disolvente para el experimento de SEC se preparó disolviendo 6 gramos de hidroxitolueno butilado como un antioxidante en 4 litros de 1,2,4-triclorobenceno (TCB) de grado reactivo de Aldrich. La mezcla de TCB se filtró a continuación a través de un prefiltro de vidrio de 0.7 µm y subsecuentemente a través de un filtro de teflón de 0.1 µm. A continuación, el TCB se desgasificó con un desgasificador en línea antes de entrar en el SEC. Las disoluciones de polímero se prepararon mediante la colocación de polímero seco en un recipiente de vidrio, añadiendo la cantidad deseada de TCB, a continuación, calentando la mezcla a 160ºC con agitación continua durante 2 horas. Todas las cantidades se midieron gravimétricamente. Las densidades del TCB usadas para expresar la concentración de polímero en unidades de masa/volumen fueron 1.463 g/ml a 25ºC y 1.324 g/ml a 135ºC. La concentración de inyección fue de 1.0 a 2.0 mg/ml, usando concentraciones más bajas para las muestras de peso molecular más alto. Antes de ejecutar cada muestra el detector DRI y el inyector se purgaron. El caudal en el aparato se incrementó hasta 0.5 ml/minuto y el DRI se dejó estabilizar durante 8 a 9 horas antes de inyectar la primera muestra. La concentración, c, en cada punto en el cromatograma se calculó a partir de la señal de DRI restada la línea base, I_{DRI}, usando la siguiente ecuación:

$$c = K_{DRI}\, I_{DRI} / (dn/dc)$$

en la que K_{DRI} es una constante determinada por la calibración del DRI, y (dn / dc) es el incremento del índice de refracción para el sistema. El índice de refracción, n = 1.500 para TCB a 135ºC y λ = 690 nm. Para los propósitos de esta invención y las reivindicaciones de la misma (dn / dc) = 0.104 para polímeros de propileno y polímeros de etileno y 0.1 de otra manera. Las unidades de los parámetros usados en toda esta descripción del método SEC eran: la concentración se expresa en g/cm^3, el peso molecular se expresa en g/mol, y la viscosidad intrínseca se expresa en dl/g.

Los polietilenos terminados en vinilo de esta invención también tienen un g'(vis) de 0.95 o menos (preferentemente menos de 0.93, 0.90, 0.88 o 0.85).

El índice de ramificación (g'(vis)) se calcula usando la salida del método de SEC-DRI-LS-VIS como sigue. La viscosidad intrínseca media, $[\eta]_{AVG}$, de la muestra se calcula por:

$$[\eta]_{avg} = \frac{\sum c_i [\eta]_i}{\sum c_i}$$

en la que los sumatorios son en los cortes cromatográficos, i, entre los límites de integración, en la que $[\eta]_i$ es la viscosidad intrínseca en los cortes cromatográficos, i.

El índice de ramificación g'(vis) se define como:

$$g'vis = \frac{[\eta]_{avg}}{kM_v^{\alpha}}$$

en la que, para el propósito de esta invención y las reivindicaciones de la misma, α = 0.695 y k = 0,000579 para los polímeros de etileno lineales, α = 0.705 k = 0,000262 para polímeros de propileno lineales, y α = 0.695 y k = 0,000181 para los polímeros de buteno lineales. M_v es el peso molecular promedio en viscosidad basado en los pesos moleculares determinados por análisis de LS. Véase Macromolecules, 34, 2001, pp. 6.812-6820 y Macromolecules, 38, 2005, pp. 7181-7183, para una guía sobre la selección de un patrón lineal que tiene similar peso molecular y contenido de comonómero, y la determinación de los coeficientes k y los exponentes α.

Los polietilenos terminados en vinilo también pueden tener un Mn (^{1}H RMN) de por lo menos 7000 g/mol (preferentemente por lo menos 10000 g/mol, 15000 g/mol, 20000 g/mol, 25000 g/mol, 30000 g/mol, 45000 g/mol, 55000 g/mol, 65000 g/mol u 85000 g/mol, y, opcionalmente, menos de 125000 g/mol, 120000 g/mol, 115000 g/mol, 110000 g/mol o 100.000 g/mol). Los datos de 1H RMN se recogen a 380K en una sonda de 5 mm en $C_2D_2Cl_4$ o tolueno-d8 usando un espectrómetro Varian o Bruker con una frecuencia de ^{1}H de por lo menos 400 MHz (disponible de Agilent Technologies, Santa Clara, CA). Para el propósito de las reivindicaciones, los datos de^{1}H RMN se recogen a 380K en una sonda de 5 mm en tolueno-d8 usando un espectrómetro Bruker.

Los datos de ^{1}H RMN se registraron usando un ancho de pulso máximo de 45ºC, 8 segundos entre pulsos y promediado de señal de 120 transitorios. Las señales espectrales se integraron y se calculó el número de tipos de insaturación por 1000 átomos de carbono multiplicando los diferentes grupos por 1000 y dividiendo el resultado entre el número total de átomos de carbono. El Mn (^{1}H RMN) se calculó dividiendo el número total de especies insaturadas en 14000, y tiene unidades de g/mol.

Las regiones de desplazamiento químico para los tipos de olefina se define que están entre las siguientes regiones espectrales.

Tipo de insaturación	Región (ppm)	Número de hidrógenos por estructura
Vinilo	4.95-5.10	2
Vinilideno (VYD)	4.70-4.84	2
Vinileno	5.31-5.55	2
Trisustituida	5.11-5.30	1

Preferentemente, el polietileno terminado en vinilo también tiene una Mn (GPC) / Mn (^{1}H RMN) en el intervalo de 0.8 a 1.2 (preferentemente de 0.85 a 1.15, de 0.90 a 1.10 y de 0.95 a 1.00).

Preferentemente, el polietileno terminado en vinilo tiene una densidad de menos de 0.950 g/cm^3 (preferentemente menos de 0.945, 0.940, 0.935, 0.930, 0.925, 0.920, 0.915 o 0.910). Para el propósito de las reivindicaciones, la densidad se mide usando la ASTM D 1505.

Preferentemente, el polietileno terminado en vinilo tiene una temperatura de fusión, Tf, de 100ºC o más (preferentemente 105ºC o superior, 110ºC o superior, 115ºC o superior, 120ºC o superior, 125ºC o superior, 130ºC o superior o 135ºC o superior). Preferentemente, el polietileno terminado en vinilo tiene una temperatura de fusión, Tf, de 150ºC o menos (preferentemente 145ºC o menos, 140ºC o menos, 135ºC o menos, 130ºC o menos, 125ºC o menos, 120ºC o menos o 115ºC o menos).

Preferentemente, el polietileno terminado en vinilo tiene una temperatura de cristalización, Tc, de 95ºC o mayor (preferentemente 100ºC o mayor, 105ºC o mayor, 110ºC o mayor o 115ºC o mayor). Deseablemente, el Tc es de 130ºC o menos (preferentemente 125ºC o menos, 120ºC o menos, 115ºC o menos o 110ºC o menos).

Preferentemente, el polietileno terminado en vinilo tiene un calor de fusión, Hf, mayor de 95 J/g (preferentemente mayor de 100 J/g, 125 J/g, 150 J/g, 175 J/g o 180 J/g).

La temperatura de fusión (Tf) y la temperatura de transición vítrea (Tg) se miden usando calorimetría diferencial de barrido (DSC) usando un equipo comercialmente disponible tal como un DSC 2920 de TA Instruments. Típicamente, de 6 a 10 mg de la muestra, que ha sido almacenada a 25ºC durante por lo menos 48 horas, se sella en un recipiente de aluminio y se carga en el instrumento a 25ºC. La muestra se equilibra a 25ºC, a continuación se enfría a una velocidad de enfriamiento de 10ºC/min hasta -80ºC, para obtener el calor de cristalización (Tc). La muestra se mantiene a -80ºC durante 5 min y a continuación se calienta a una velocidad de calentamiento de 10ºC/min hasta 25ºC. La temperatura de transición vítrea (Tg) se mide a partir del ciclo de calentamiento. De otro modo, la muestra se equilibra a 25ºC, a continuación se calienta a una velocidad de calentamiento de 10ºC/min hasta 150ºC. La transición de fusión endotérmica, si está presente, se analiza para determinar el inicio de la transición y la temperatura de pico. Las temperaturas de fusión dadas (Tf) son los picos de temperatura de fusión del primer calor a menos que se especifique lo contrario. Para las muestras que exhiben múltiples picos, el punto de fusión (o temperatura de fusión) se define que es la temperatura del pico de fusión (es decir, asociada con la mayor respuesta calorimétrica endotérmica en ese intervalo de temperaturas) del diagrama de fusión de DSC.

Los polietilenos terminados en vinilo pueden tener menos de 3% en peso de grupos funcionales seleccionados de hidróxido, arilos y arilos sustituidos, halógenos, alcoxis, carboxilatos, ésteres, acrilatos, oxígeno, nitrógeno, y carboxilo; preferentemente menos de 2% en peso, más preferentemente menos de 1% en peso, más preferentemente menos de 0.5% en peso, más preferentemente menos de 0.1% en peso, más preferentemente 0% en peso, basado en el peso del oligómero.

Usos de polímeros de etileno que tienen terminaciones de cadena de alilo

Los polímeros de etileno que tienen altos porcentajes de terminaciones de cadena de alilo preparados aquí se pueden funcionalizar mediante la reacción de un grupo que contiene heteroátomos con el grupo alilo del polímero, con o sin un catalizador. El producto de reacción es un polietileno funcionalizado, que tiene un grupo modificado (derivado del grupo que contiene heteroátomos). Los ejemplos incluyen hidrosililación catalítica, hidroformilación, hidroboración, epoxidación, hidratación, dihidroxilación, hidrohalogenación, hidroaminación, o maleación con o sin activadores, tales como generadores de radicales libres (por ejemplo, peróxidos).

Esta invención también se refiere a: un polietileno funcionalizado que tiene: (i) por lo menos 50% de grupos modificados (preferentemente 60%, 70%, 80%, 90%, 95%, 96%, 97%, 98%, 99% o 100%), basado en la suma de las insaturaciones totales y grupos modificados; (ii) una distribución de peso molecular de menos de o igual a 4.0 (preferentemente de menos de o igual a 3.8, 3.6, 3.5, 3.4, 3.2, 3.0, 2.8 o 2.5), basado en la suma de los grupos modificados y las insaturaciones; y (iii) un g'(vis) de 0.95 o menos (preferentemente menos de 0.93, 0.90, 0.88 o 0.85). Preferentemente, el polietileno funcionalizado también tiene un Mn (GPC) de por lo menos 5600 g/mol (preferentemente por lo menos 10000 g/mol, 15000 g/mol, 20000 g/mol, 25000 g/mol, 30000 g/mol, 45000 g/mol, 55000 g/mol, 65000 g/mol o 85000 g/mol, y, opcionalmente, menos de 150000 g/mol, 120000 g/mol, 115000 g/mol, 110000 g/mol o 100000 g/mol). Preferentemente, el grupo modificado es uno o más de una amina, un aldehído, un alcohol, un ácido, un haluro, un ácido succínico, un ácido maleico, y un anhídrido maleico.

Preferentemente, los polímeros de etileno que tienen altos porcentajes de terminaciones de cadena de alilo se funcionalizan como se describe en el documento US 6022929; A. Toyota, T. Tsutsui and N. Kashiwa, POLYMER BULLETIN 48, 213-219 (2002); J. AM. CHEM. SOC. 112, 7433-7434 (1990); y el documento US 2009-03 18646 A1.

Los polímeros funcionalizados se pueden utilizar en películas sopladas, nanocomposites, composiciones de pigmentos, compatibilizadores in situ (para uso, por ejemplo, en capas de unión), aditivación de aceite, y muchas otras aplicaciones. Los usos preferidos incluyen aditivos para lubricantes y/o combustibles.

Deseablemente, los polímeros de etileno que tienen altos porcentajes de terminaciones de cadena de alilo descritos aquí, o los análogos funcionalizados de los mismos, son útiles como aditivos. Preferentemente, los polímeros de etileno que tienen altos porcentajes de terminaciones de cadena de alilo descritos aquí, o análogos funcionalizados

de los mismos, son útiles como aditivos en un lubricante. La invención también se refiere a lubricantes que comprenden los polímeros de etileno que tienen altos porcentajes de terminaciones de cadena de alilo descritos aquí, o análogos funcionalizados de los mismos.

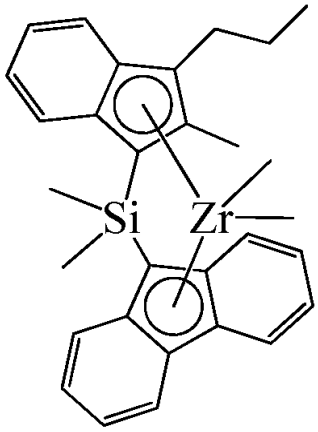
Preferentemente, los polímeros de etileno que tienen altos porcentajes de terminaciones de cadena de alilo descritos aquí se pueden usar como monómeros para la preparación de productos poliméricos. Los procedimientos que se pueden usar para la preparación de estos productos poliméricos incluyen polimerización coordinativa y polimerización catalizada por ácido.

Habiendo descrito aspectos del polímero de la invención y del método de producción del polímero, se describe aquí en los párrafos numerados:

P1. Un sistema catalizador que comprende:

(i) un activador estequiométrico (preferentemente el activador ionizante es un activador voluminoso);

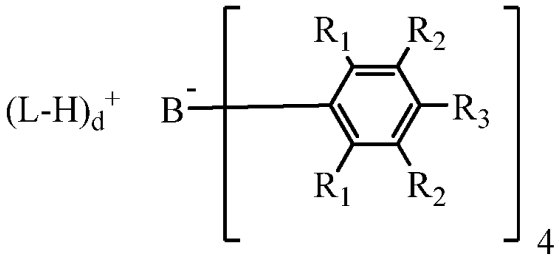
(ii) un compuesto de metaloceno representado por la fórmula:



; y

(iii) opcionalmente, por lo menos un cocatalizador o eliminador (preferentemente uno o más de trimetilaluminio, trietilaluminio, tri-isobutilaluminio, tri-n-hexilaluminio, tri-n-octilaluminio, cloruro de dietilaluminio, dibutilcinc, y dietilcinc y similares).

P2. El sistema catalizador del párrafo 1, en el que el activador es un activador voluminoso representado por la fórmula:



en la que

cada R_1 es, independientemente, un haluro;

cada R_2 es, independientemente, un haluro, un grupo hidrocarbilo aromático sustituido de C_6 a C_{20} o un grupo siloxi de la fórmula -O-Si-R_a, en la que R_a es un grupo hidrocarbilo o hidrocarbilsililo sustituido o no sustituido de C_1 a C_{20};

cada R_3 es un haluro, un grupo hidrocarbilo aromático sustituido de C_6 a C_{20}, o un grupo siloxi de la fórmula -O-Si-R_a, en la que R_a es un grupo hidrocarbilo o hidrocarbilsililo sustituido o no sustituido de C_1 a C_{20}; en la que R_2 y R_3 pueden formar uno o más anillos saturados o insaturados, sustituidos o no sustituidos;

L es una base de Lewis neutra;

$(L\text{-}H)^+$ es un ácido de Bronsted;

d es 1, 2 o 3;

en la que el anión tiene un peso molecular mayor de 1020 g/mol; y

en la que por lo menos tres de los sustituyentes en el átomo de B tienen cada uno un volumen molecular de más de 250 Å cúbicos (preferentemente el activador es uno o más de: tetrakis(perfluoronaftil)borato de trimetilamonio y otros compuestos como se describe anteriormente.

P3. Un procedimiento para producir polietileno que comprende:

(a) poner en contacto etileno con el sistema catalizador de metaloceno de los párrafos 1 a 2 (preferentemente con menos de 1000 ppm de hidrógeno, preferentemente menos de 100 ppm de hidrógeno, preferentemente menos de 50 ppm de hidrógeno, preferentemente menos de 10 ppm de hidrógeno, y, opcionalmente, hay 0% en peso de hidrógeno; preferentemente, el contacto ocurre a una temperatura en el intervalo de 40 a 150ºC; preferentemente, el contacto ocurre a una presión en el intervalo de 0.55 MPa a 2.4 MPa); y

(b) obtener un polietileno terminado en vinilo que tiene: (a) por lo menos 50% de terminaciones de cadena de alilo (preferentemente 60%, 70%, 80%, 90%, 95%, 96%, 97%, 98%, 99% o 100%), basado en las insaturaciones totales; (b) una distribución de peso molecular de menos de o igual a 4.0 (preferentemente de menos de o igual a 3.8, 3.6, 3.5, 3.4, 3.2, 3.0, 2.8 o 2.5); (c) un g'(vis) de 0.95 o menos (preferentemente menos de 0.93, 0.90, 0.88 u 0.85); (d) un Mn (^{1}H RMN) de por lo menos 7000 g/mol (preferentemente, por lo menos 10000 g/mol, 15000 g/mol, 20000 g/mol, 25000 g/mol, 30000 g/mol, 45000 g/mol, 55000 g/mol, 65000 g/mol o 85.000 g/mol, y, opcionalmente, menos de 125000 g/mol, 120000 g/mol, 115000 g/mol, 110000 g/mol o 100.000 g/mol); y, opcionalmente, (e) un Mn (GPC) / Mn (^{1}H RMN) en el intervalo de 0.8 a 1.2 (preferentemente de 0.85 a 1.15, de 0.90 a 1.10 y de 0.95 a 1.00).

P4. El procedimiento del párrafo 3, en el que el polietileno terminado en vinilo es un polímero de etileno que tiene menos de 2% en peso (preferentemente menos de 1.5% en peso, menos de 1.0% en peso, menos de 0.5% en peso, u, opcionalmente, 0% en peso); o, alternativamente, de 2% en peso a 20% en peso (preferentemente de 2% en peso a 15% en peso, de 5 a 15% en peso, de 5 a 10% en peso) de un comonómero de alfaolefina de C_3 a C_{40}.

P5. El procedimiento de los párrafos 3 y 4, en el que el polietileno terminado en vinilo es un homopolímero de etileno que tiene 0% en peso de un comonómero de alfaolefina de C_3 a C_{40} y tiene más de 85% en peso de terminaciones de cadena de alilo, basado en las insaturaciones totales.

P6. El procedimiento de los párrafos 3 a 5, en el que hay de 0.1% en peso a 20% en peso de un comonómero de alfaolefina de C_3 a C_{40}, y el polietileno terminado en vinilo tiene por lo menos 60% de terminaciones de cadena de alilo, basado en las insaturaciones totales.

P7. Un polietileno terminado en vinilo producido por el procedimiento de los párrafos 3 a 6, que tiene: (i) por lo menos 50% de terminaciones de cadena de alilo (preferentemente 60%, 70%, 80%, 90%, 95%, 96%, 97%, 98%, 99% o 100%), basado en las insaturaciones totales; (ii) una distribución de peso molecular de menos de o igual a 4.0 (preferentemente de menos de o igual a 3.8, 3.6, 3.5, 3.4, 3.2, 3.0, 2.8 o 2.5); (iii) un g'(vis) de 0.95 o menos (preferentemente menos de 0.93, 0.90, 0.88 o 0.85); (iv) un Mn (^{1}H RMN) de por lo menos 7000 g/mol (preferentemente, por lo menos 10000 g/mol, 15000 g/mol, 20000 g/mol, 25000 g/mol, 30000 g/mol, 45000 g/mol, 55000 g/mol, 65000 g/mol u 85000 g/mol, y, opcionalmente, menos de 125000 g/mol, 120000 g/mol, 115000 g/mol, 110000 g/mol o 100000 g/mol); y (v) una Mn (GPC) / Mn (^{1}H RMN) en el intervalo de 0.8 a 1.2 (preferentemente de 0.85 a 1.15, de 0.90 a 1.10, y de 0.95 a 1.00).

P8. Un producto de reacción del polietileno terminado en vinilo del párrafo 7 con un agente de modificación (preferentemente el agente de modificación reacciona con las terminaciones de cadena de alilo del polietileno terminado en vinilo), en el que el producto de reacción es un polietileno funcionalizado que tiene: (i) por lo menos 50% de grupos modificados (preferentemente, el grupo modificado es uno de una amina, un aldehído, un alcohol, un haluro, un ácido, un ácido succínico, un ácido maleico y un anhídrido maleico) (preferentemente 60%, 70%, 80%, 90%, 95%, 96%, 97%, 98%, 99% o 100%), basado en la suma de las insaturaciones totales y grupos modificados; (ii) una distribución de peso molecular de menos de o igual a 4.0 (preferentemente de menos de o igual a 3.8, 3.6, 3.5, 3.4, 3.2, 3.0, 2.8 o 2.5); (iii) un g'(vis) de 0.95 o menos (preferentemente menos de 0.93, 0.90, 0.88 o 0.85); y (iv) opcionalmente, un Mn (GPC) de por lo menos 5600 g/mol (preferentemente por lo menos 10000 g/mol, 15000 g/mol, 20000 g/mol, 25000 g/mol, 30000 g/mol, 45000 g/mol, 55000 g/mol, 65000 g/mol u 85000 g/mol, y, opcionalmente, menos de 150000 g/mol, 120000 g/mol, 115000 g/mol, 110000 g/mol o 100000 g/mol).

P9. Un artículo que comprende el polietileno terminado en vinilo del párrafo 7 y/o el producto de reacción del párrafo 8.

P10. Un combustible o un lubricante que comprende el polietileno terminado en vinilo del párrafo 7 y/o el producto de reacción del párrafo 8.

P11. Un pigmento que comprende el polietileno terminado en vinilo del párrafo 7 y/o el producto de reacción del párrafo 8.

Ejemplos

Las siguientes abreviaturas se usan a continuación: Me es metilo, Pr es n-propilo, Ph es fenilo, Flu es fluorenilo, Ind es indenilo, Bu es n-butilo, y Bz es bencilo. TMA es trimetilaluminio.

MAO es metilalumoxano y TIBAL es triisobutilaluminio. El MAO se obtiene de Albemarle (Baton Rouge, LA) y el TIBAL se obtiene de Sigma Aldrich Co. (St. Louis, MO), y ambos se usaron tal como se recibieron, a menos que se indique lo contrario.

Todas las reacciones se llevaron a cabo en atmósfera inerte, preferentemente nitrógeno, a menos que se indique lo contrario. Todos los disolventes se obtuvieron de Sigma Aldrich Co. y se secaron antes de su uso sobre tamices moleculares 3A (también obtenidos de Sigma Aldrich), a menos que se indique lo contrario.

Los productos se caracterizan por ^{1}H RMN y GPC-DRI como sigue:

^{1}H RMN

Los datos de ^{1}H RMN se recogieron a 380K en una sonda de 5 mm usando un espectrómetro Varian o Bruker con una frecuencia de ^{1}H de 400 MHz (disponible de Agilent Technologies, Santa Clara, CA). Los datos se registraron usando una anchura de pulso máxima de 45ºC, 8 segundos entre pulsos y promediado de la señal de 120 transitorios. Las señales espectrales se integraron y el número de tipos de insaturación por 1000 átomos de carbono se calculó multiplicando los diferentes grupos por 1000 y dividiendo el resultado entre el número total de átomos de carbono. El Mn se calculó dividiendo el número total de especies insaturadas en 14000, y tiene unidades de g/mol.

Se define que las regiones de desplazamiento químico para los tipos de olefina están entre las siguientes regiones espectrales como se describe anteriormente.

GPC-DRI

Se determinaron Mn, Mw, Mz y g'(vis) usando un método de cromatografía de permeación de gel (GPC) usando un cromatógrafo de exclusión de tamaños a alta temperatura (SEC, ya sea de Waters Corporation, Milford, MA o Polymer Laboratories (ahora parte de Varian Inc., disponible de Agilent Technologies)), equipado con un detector de índice de refracción diferencial (DRI). Los detalles experimentales, se describen en: T. Sun, P. Brant, R.R. Chance, y W.W. Graessley, Macromolecules, Volumen 34, Número 19, pp. 6812-6820, (2001) y referencias en el mismo. Se usan tres columnas de Polymer Laboratories PLgel 10mm Mixed-B. El caudal nominal era de 0.5 cm^3/min y el volumen de inyección nominal era de 300 µl. Las diversas líneas de transferencia, columnas y refractómetro diferencial (el detector DRI) estaban contenidos en un horno mantenido a 135ºC. El disolvente para el experimento SEC se preparó disolviendo 6 gramos de hidroxitolueno butilado como un antioxidante en 4 litros de 1,2,4-triclorobenceno (TCB) de grado reactivo de Aldrich. La mezcla de TCB se filtró a continuación a través de un pre-filtro de 0.7 µm de vidrio y subsecuentemente a través de un filtro de 0.1 µm de teflón. A continuación, el TCB se desgasificó con un desgasificador en línea antes de entrar en el SEC. Las disoluciones de polímero se prepararon mediante la colocación de polímero seco en un recipiente de vidrio, añadiendo la cantidad deseada de TCB, a continuación calentando la mezcla a 160ºC con agitación continua durante 2 horas. Todas las cantidades se midieron gravimétricamente. Las densidades de TCB usadas para expresar la concentración de polímero en unidades de masa/volumen fueron 1.463 g/ml a 25ºC y 1.324 g/ml a 135ºC. La concentración de inyección era de 1.0 a 2.0 mg/ml, usando concentraciones más bajas para las muestras de mayor peso molecular. Antes de medir cada muestra, el detector DRI y el inyector se purgaron. El caudal en el aparato se incrementó a continuación hasta 0.5 ml/minuto, y el DRI se dejó estabilizar durante 8 a 9 horas antes de inyectar la primera muestra. La concentración, c, en cada punto en el cromatograma se calculó a partir de la señal del DRI restada la línea base, I_{DRI}, usando la siguiente ecuación:

$$c = K_{DRI}\, I_{DRI} / (dn/dc)$$

en la que K_{DRI} es una constante determinada por la calibración del DRI, y (dn / dc) es el incremento del índice de refracción para el sistema. El índice de refracción, n = 1.500 para TCB a 135ºC y λ = 690 nm. Para los propósitos de esta invención y de las reivindicaciones de la misma (dn/dc) = 0.104 para polímeros de propileno y polímeros de etileno y 0.1 de otro modo. Las unidades de los parámetros usados en toda esta descripción del método SEC eran: la concentración se expresa en g/cm^3, el peso molecular se expresa en g/mol, y la viscosidad intrínseca se expresa en dl/g.

El índice de ramificación (g'(vis)) se calculó usando la salida del método de SEC-DRI-LS-VIS como sigue. La viscosidad intrínseca media, $[\eta]_{AVG}$, de la muestra se calcula por:

$$[\eta]_{avg} = \frac{\sum c_i [\eta]_i}{\sum c_i}$$

en la que los sumatorios son en los cortes cromatográficos, i, entre los límites de integración. El índice de ramificación g'(vis) se definió como:

$$g'vis = \frac{[\eta]_{avg}}{kM_v^{\alpha}}$$

en la que, para el propósito de esta invención y las reivindicaciones de la misma, α = 0.695 y k = 0.000579 para los polímeros de etileno lineales, α = 0.705 k = 0.000262 para polímeros de propileno lineales, y α = 0.695 y k = 0.000181 para los polímeros de buteno lineales. M_v es el peso molecular promedio en viscosidad basado en los pesos moleculares determinados por análisis de LS. Véase Macromolecules, 34, pp. 6812-6820 (2001) y Macromolecules, 38, pp. 7181-7183 (2005), para guía en la selección de un estándar lineal que tiene similar peso molecular y contenido de comonómero, y la determinación de los coeficientes k y los exponentes α.

Ejemplo 1: comparativo

Se obtuvieron plastómeros comercialmente disponibles de las fuentes detalladas en la Tabla 1 a continuación.

Tabla 1: propiedades de plastómeros comercialmente disponibles

	AFFINITY™ PL 1880	AFFINITY™ PL 1450	EXACT™ 3128	TEAMAX™ 1000F
Fuente	Dow Chemical Co. (Freeport, TX)	Dow Chemical Co. (Freeport, TX)	ExxonMobil Chemical Co. (Baytown, TX)	DSM Engineering Plastics (Birmingham, MI)
Polímero	Copolímero de etileno-octeno	Copolímero de etileno-octeno	Copolímero de etileno-hexeno	Copolímero de etileno-octeno
Índice de fusión, g/10 min (ASTM D 1238, 2.16 kg, 190ºC)	1.03	7.5	1.04	3.16
MIR (ASTM D 1238, I_{21}/I_2)	29.9	-	15.9	33.6
Punto de fusion (ºC)	100	98	92.4	122.6
Densidad (g/cm^3) ASTM D 1505)	0.9033	0.902	0.9011	0.9021

Estos polímeros se analizaron por ^{1}H RMN para determinar el contenido de insaturaciones (vinilo, vinileno, y vinilideno), y por ^{1}H RMN y GPC para determinar el Mn. Los resultados se presentan en la Tabla 2 a continuación.

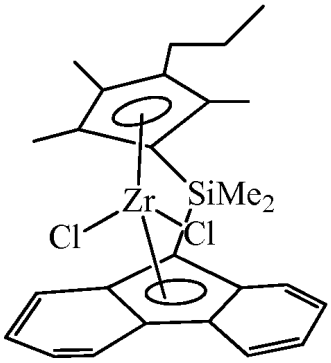
Tabla 2: contenido de insaturaciones de plastómeros comercialmente disponibles

	AFFINITY™ PL 1880	AFFINITY™ PL 1450	EXACT™ 3128	TEAMAX™ 1000F
Vinilos/1000 C	0.02	0,05	0.05	0.3
Vinilenos/1000 C	0.08	0.17	0.04	0.13
Vinilidenos/1000 C	0.05	0.35	0.11	0.17
% de vinilo	13	9	25	50
Mn (^{1}H RMN, kg/mol)	93	24,6	70	23
Mn (GPC, kg/mol)	44.7	-	50.4	20.9

Los plastómeros comerciales analizados tenían baja funcionalidad vinilo, que variaba de 9 y 50%. Adicionalmente, los plastómeros comerciales analizados tenían una relación de vinilos:vinilidenos en el intervalo de 0.3 a 1.2. Además, estos plastómeros comerciales, con las excepciones de AFFINITY™ PL 1450 (datos no disponibles de GPC) y TEAMAX™ 1000F, tenían una relación Mn (^{1}H RMN) / Mn (GPC) <1. No deseando estar vinculados a la teoría, los inventores sugieren que esto puede indicar que no todas las cadenas de plastómero tienen un grupo terminal vinilo.

Ejemplo 2: comparativo (con MAO)

Se usó el siguiente compuesto de metaloceno A:



Polimerización general

En un reactor de autoclave de acero inoxidable de 2 l se cargaron 700 ml de hexano. Se añadió TIBAL (0.5 ml) en forma de disolución en 2 ml de tolueno. Se añadió 1-hexeno (secado sobre $LiAlH_4$ y filtrado sobre Al_2O_3 básico) al reactor. Se añadió etileno y el reactor se calentó a 100ºC con una velocidad de agitación de 1250 rpm. El catalizador se preactivó mediante la mezcla con MAO (30% en peso en tolueno) en 50 ml de tolueno a 25ºC durante 15 minutos. El sistema catalizador se transfirió mediante una jeringa a una pequeña bomba de acero inoxidable unida firmemente al reactor. A continuación se añadió el catalizador al reactor a una tasa de 1 ml/minuto. El etileno se mantuvo a la presión inicial durante toda la polimerización. La polimerización se dejó continuar durante el tiempo de ejecución deseado, en cuyo momento se enfrió el reactor y el exceso de presión de venteó a la campana de extracción. La resina sólida se transfirió a un recipiente de vidrio y se secó a 80ºC en un horno a vacío durante por lo menos 2 horas. Los parámetros y los rendimientos de polimerización se presentan en la Tabla 3, y la caracterización de las resinas se presenta en la Tabla 4.

Tabla 3: condiciones de polimerización para el ejemplo 2

Exp. nº	Hexeno, ml	Catalizador, mg	Etileno, MPa(psig)	Activador (Al/Zr)	Tiempo, min	Rendimiento, g
1	30	4.4	0.79 (115)	235	15	45.4
2	30	4.5	0.79 (115)	235	3	24.6
3	30	4.5	0.79 (115)	235	15	26.4

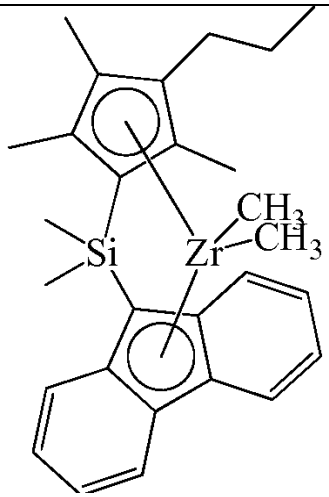
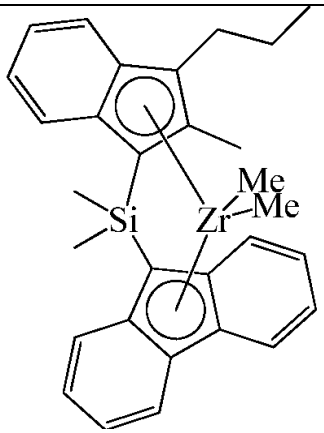
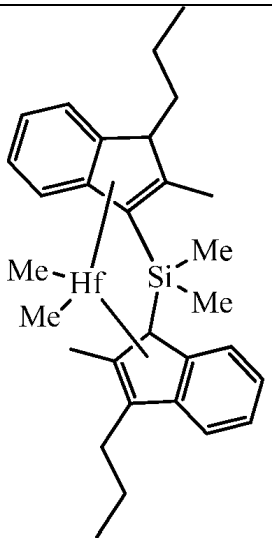
Tabla 4: caracterización para resinas del ejemplo 2

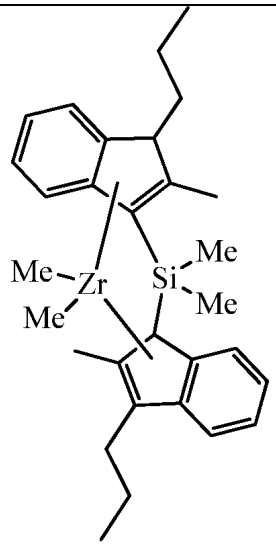
	^{1}H RMN (insaturaciones/100C)					^{1}H RMN
Exp. nº	Vinilenos (mol)	Otras insaturaciones (mol)	Vinilos (mol)	Vinilidenos	Vinilos (% en moles)	Mn, kg/mol
1	0.02	-	0.06	0	75	130
2	0.02	-	0.06	-	80	140
3	0.02	-	0.06	-	80	140
	GPC				DSC	
	Mn (K), g/mol	Mw (K), g/mol	Mz (K), g/mol	g'(vis)	Tf, ºC	Hf, J/g
1	114	234	363	1.00	-	-
2	130	268	392	1.01	-	-
3	136	263	396	1.00	-	-

Ejemplo 3: invención y comparativo

La Tabla 5 muestra los compuestos de metaloceno que se usaron para el Ejemplo 3.

Tabla 5: Compuestos de metaloceno usados en el ejemplo 3

Compuesto de metaloceno	Estructura
B (Comparativo)	
C	
D (comparativo)	

Compuesto de metaloceno	Estructura
E (comparativo)	

Polimerización general

En un reactor de autoclave de acero inoxidable de 2 l se cargaron 1000 ml de isohexano. Se añadió TIBAL (0.5 ml) en forma de disolución en 2 ml de tolueno. Se añadió etileno (150 psi) y el reactor se calentó a la temperatura de funcionamiento. El sistema catalizador se proporcionó mezclando el metaloceno con tetrakis(heptafluoroetil)borato de dimetilanilinio (relación molar 1:1) en 50 ml de tolueno a 25ºC durante 15 minutos. El sistema catalizador se transfirió mediante una jeringa a una pequeña bomba de acero inoxidable unida firmemente al reactor. El sistema catalizador se añade como un "disparo" con N_2 a alta presión. El etileno se mantuvo a la presión inicial durante toda la polimerización. La polimerización se dejó continuar durante el tiempo de ejecución deseado, momento en el que se enfrió el reactor y el exceso de presión se venteó a la campana de extracción. La resina sólida se transfirió a un recipiente de vidrio y se secó a 80ºC en un horno a vacío durante por lo menos 2 horas. Los parámetros de polimerización y los rendimientos se presentan en la Tabla 6, y la caracterización de las resinas se presenta en la Tabla 7.

Tabla 7: condiciones de polimerización para el ejemplo 3

Exp. nº	MCN	C_6 (mls)	Tp (ºC)	Tiempo (min)	Rendimiento (g)	Actividad (kg/g cat/h)
4	B	0	100	7	37	105714
5	B	40	84	10	38	38000
6	C	0	100	10	29	29000
7	C	40	120	20	1	1000
8	C	0	120	20	5	5000
9	C	0	120	40	10	5000
10	C	0	120	60	12	4000
11	B	0	120	21	12	11429
12	D	0	120	23	19	16522
13	E	0	110	10	10	10667
14	E	0	110	30	16	20000

Las resinas producidas se caracterizaron por GPC y RMN, y los resultados se dan en la Tabla 8 a continuación.

Tabla 8: datos de caracterización para los experimentos 4-14

	GPC				^{1}H RMN				DSC			
Exp. nº	Mw, kg/mol	Mn, kg/mol	Mw/ Mn	g' (vis)	Mn, kg/mol	Otras insat., % en moles	Vinilo % en moles	VYD* % en moles	Tf, (ºC)	Tc, (ºC)	Hf, J/g	D** g/cm^3
4	167.5	67.0	2.5	-	37.8	30	70	0	136.5	121.9	167	0.942
5	120.6	60.3	2.0	-	60	29	61	9	118.6	99.8	98.6	0.911
6	218.6	70.5	3.1	-	53.2	44	56	0	136.3	113.3	178	0.947
7	93.6	21.3	4.4	0.88	23.2	4	65	31	-	-	-	-
8	-	-	-	-	28	0	100	0	-	-	-	-
9	205.6	60.4	3.4	0.87	70.1	5	90	5	-	-	-	-
10	216.2	76.4	2.8	0.86	40	5	90	5	135.6	112.1	173	0.945
11	169.7	57.8	2.9	0.93	61	10	90	0	134.6	113	169	0.943
12	166.7	38.8	4.3	0.87	-	0	0	0	135.5	112.8	181	0.949
13	66	11.7	5.6	0.92	8.2	30	70	0	-	-	-	-
14	72.5	23.8	3.0	0.93	-	-	-	-	-	-	-	-

* VYD quiere decir vinilideno

** D quiere decir densidad

Ejemplo 4

Preparación de polietileno funcionalizado con amina

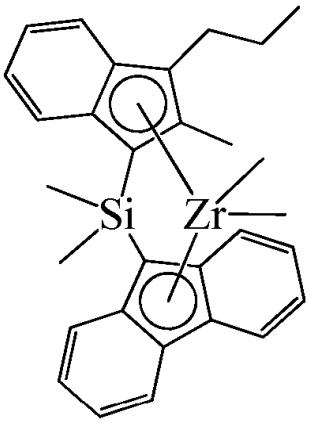
Se añadió m-xileno (8 ml) a polietileno terminado en vinilo (0.576 g, Mn 37.8k (Ejemplo 3, Exp. 4, anterior), 70% de vinilos) en un vial de 20 ml. El vial se calentó a 135ºC en una atmósfera inerte para formar una mezcla homogénea espesa. Se añadieron N-metilanilina (0,0970 g, 0.907 mmol) y $Ta(NMe_2)_5$ (0.0196 g, 0.0488 mmol). El vial se cubrió sin apretar con una tapa de aluminio. Después de calentar durante 20 horas gran parte del xileno se había evaporado. Se añadió xileno adicional (10 ml) y la mezcla se calentó a reflujo para proporcionar una disolución espesa. La disolución se vertió en metanol (100 ml). El sólido blanco resultante se rompió, se recogió en una frita, se lavó con metanol (50 ml), y se secó a presión reducida a 60ºC. Rendimiento: 0.55 g. ^{1}H RMN (TCE, 500 MHz, 120ºC) δ 7,17 (0.29H, t, m-arilo), 6.70 (0.14H, t, p-arilo), 6.62 (0.28H, d, o-arilo), 5,45 (0,05H, s, vinileno), 3.10 (0.12H, m, NC(H)H-), 2.95 (0.12H, m, NC(H)H-), 1.2-1. (2000H, PE). El análisis espectroscópico de RMN indica la presencia de 0.144 grupos amina (basados en resonancias del grupo Ph) y 0.025 grupos vinileno por 1000 átomos de carbono en el producto. No se observaron resonancias debidas a grupos funcionales vinilo.

REIVINDICACIONES

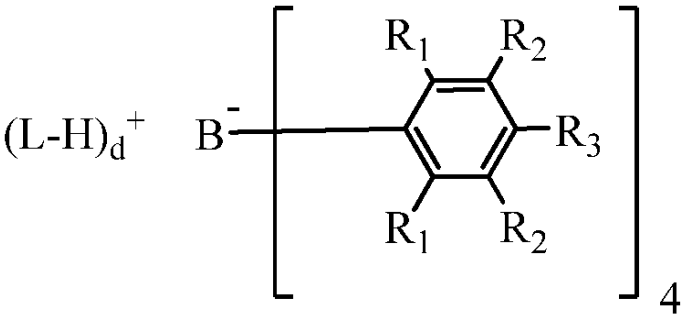
1. Un sistema catalizador que comprende:

(i) un activador estequiométrico;

(ii) un compuesto de metaloceno representado por la fórmula:



2. El sistema catalizador de la reivindicación 1, en el que el activador es un activador voluminoso representado por la fórmula:



en la que

cada R_1 es, independientemente, un haluro;

cada R_2 es, independientemente, un haluro, un grupo hidrocarbilo aromático sustituido de C_6 a C_{20} o un grupo siloxi de la fórmula –O-Si-R_a, en la que R_a es un grupo hidrocarbilo o hidrocarbilsililo sustituido o no sustituido de C_1 a C_{20};

cada R_3 es un haluro, grupo hidrocarbilo aromático sustituido de C_6 a C_{20} o un grupo siloxi de la fórmula –O-Si-R_a en la que R_a es un grupo hidrocarbilo o hidrocarbilsililo sustituido o no sustituido de C_1 a C_{20}; en la que R_2 y R_3 pueden formar uno o más anillos sustituidos o no sustituidos saturados o no saturados;

L es una base de Lewis neutra;

$(L\text{-}H)^+$ es un ácido de Bronsted;

d es 1, 2 o 3;

en la que el anión tiene un peso molecular de más de 1020 g/mol; y

en la que por lo menos tres de los sustituyentes en el átomo de B tiene cada uno un volumen molecular de más de 250 Å cúbicos.

3. Un procedimiento para producir polietileno que comprende:

(a) poner en contacto etileno con el sistema catalizador de metaloceno de las reivindicaciones 1 o 2; y

(b) obtener un polietileno terminado en vinilo que tiene: (a) por lo menos 50% de terminaciones de cadena de alilo,

basado en las insaturaciones totales; (b) una distribución de peso molecular de menos de o igual a 4.0; (c) un g'(vis) de 0.95 o menos; (d) un Mn (^{1}H RMN) de por lo menos 7000 g/mol; y, opcionalmente, (e) una Mn (GPC) / Mn (^{1}H RMN) en el intervalo de 0.8 a 1.2.

4. El procedimiento de la reivindicación 3, en el que el polietileno terminado en vinilo es un polímero de etileno que tiene menos de 2% en peso; o, alternativamente, de 2% en peso a 20% en peso de un comonómero de alfaolefina de C_3 a C_{40}.

5. El procedimiento de las reivindicaciones 3 o 4, en el que el polietileno terminado en vinilo es un homopolímero de etileno que tiene 0% en peso de un comonómero de alfaolefina de C_3 a C_{40} y tiene más de 85% en peso de terminaciones de cadena de alilo, basado en las insaturaciones totales.

6. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 3 a 5, en el que hay de 0,1% en peso a 20% en peso de un comonómero de alfaolefina de C_3 a C_{40}, y el polietileno terminado en vinilo tiene por lo menos 60% de terminaciones de cadena de alilo, basado en las insaturaciones totales.