



(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 303 260**

(51) Int. Cl.:

C08L 23/18 (2006.01)

C08L 23/20 (2006.01)

C08F 10/08 (2006.01)

C08F 210/08 (2006.01)

C08F 4/642 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Número de solicitud europea: **05760920 .8**

(86) Fecha de presentación : **10.06.2005**

(87) Número de publicación de la solicitud: **1769030**

(87) Fecha de publicación de la solicitud: **04.04.2007**

(54) Título: **Composición de polímeros de 1-buteno.**

(30) Prioridad: **22.07.2004 EP 04103525**
28.07.2004 US 592346 P

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.08.2008

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.08.2008

(73) Titular/es: **Basell Polyolefine GmbH**
Bruhler Strasse 60
50389 Wesseling, DE

(72) Inventor/es: **Resconi, Luigi;**
Pelliconi, Anteo;
Spataro, Stefano y
Moscardi, Gilberto

(74) Agente: **Isern Jara, Jorge**

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

Composición de polímeros de 1-buteno.

5 La presente invención, se refiere a una composición de polímeros de 1-buteno, que contiene polímero atáctico de 1-buteno, susceptible de poderse obtener utilizando un sistema catalizador basado en un sitio individual y un polímero isotáctico de 1-buteno. La presente invención, se refiere adicionalmente a un procedimiento para la preparación de la citada composición.

10 El polímero isotáctico de 1-buteno, se conoce bien, en el arte especializado de la técnica. En vistas a sus buenas propiedades, en términos de resistencia a la presión, de resistencia a la fluencia y de resistencia al impacto, éste se usa de una forma extensa, en la fabricación de tuberías para reemplazos de tuberías metálicas, envases y apertura fácil, y películas.

15 Los (co)polímeros isotácticos de 1-buteno, pueden obtenerse, por ejemplo, mediante la polimerización de monómeros, en presencia de un catalizador estereoespecífico, que comprende: (A) un componente sólido que comprende un compuesto de Ti y un compuesto donante de electrones, soportado en $MgCl_2$; (B) un compuesto de alquilaluminio y, opcionalmente, (C), un compuesto donante externo de electrones. Un procedimiento de este tipo, es el que se da a conocer en la solicitud de patente europea EP-A-172 961 y en la publicación de patente internacional WO 99/43
20 043. Más recientemente, los polímeros isotácticos de 1-buteno, se han venido produciendo mediante la utilización sistemas catalizadores basados en metalcenos, en concordancia con el procedimiento dado a conocer, por ejemplo, en las publicaciones de patente internacional WO 02/100 908, WO 02/100 909 y WO 03/0 141 107.

No obstante, para ciertas aplicaciones, existe una necesidad de un material mucho más blando, bien ya sea para
25 mejorar el aspecto estético de la resina final, o bien ya sea para mejorar ciertas características mecánicas, tales como las consistentes en el módulo de elasticidad, de tal forma que, el material, pueda utilizarse, por ejemplo, para la extrusión, el moldeo por inyección, el moldeo en hueco, o el moldeo por rotor.

El polímero atáctico de 1-buteno que tiene una estrecha distribución del peso molecular, se describe en el ejemplo
30 17 de la patente europea EP 604 908. En este ejemplo, se obtiene un polímero que tiene una viscosidad intrínseca de 1,29 dl/g, mediante la utilización de dimetilo de dimetilsilanedilbis(9-fluorenil)zirconio. La patente estadounidense US 6.288.192, describe un polímero atáctico de 1-buteno, que tiene un valor de M_w/M_n de 2,5 ó menos, y un peso molecular muy alto.

35 En los documentos anteriormente citados, arriba, no se describe una mezcla entre polímero isotáctico de 1-buteno y polímero atáctico de 1-buteno.

La patente estadounidense US 4.298.722, describe un polímero elastomérico de 1-buteno, fraccionable. El citado
40 polímero, tiene una fracción soluble en éter de dietilo, correspondiente a un porcentaje que va de un 30% a un 80%, en peso. La citada fracción, tiene un valor de cristalinidad en infrarrojo, comprendido dentro de unos márgenes que van de un 1% a un 15%. Este valor, cuando se compara con el valor de cristalinidad en infrarrojo, del polímero atáctico de 1-buteno utilizado para la composición en concordancia con la presente invención, es bastante alto.

La publicación de patente internacional WO 2004/040 713, se refiere a un procedimiento para la producción de un
45 copolímero isotáctico de 1-buteno, que contiene hasta un 30%, molar, de otras alfa-olefinas. Este documento, silencia los polímeros basados en 1-buteno atáctico.

En macromoléculas, volumen 33, n° 6, 2000, se describe un procedimiento para preparar un homopolímero de 1-
50 buteno. El procedimiento, utiliza mezclas rac y meso de dicloruro de dimetilsililbis(2-metil-4-fenilindenil)-zirconio, dicloruro de dimetilsililbis(indenil)zirconio, ó dicloruro de dimetilsililbis(2-metil-4,5-benzoindenil)zirconio. El peso molecular del polímero atáctico de 1-buteno, es bastante bajo, y éste es de un valor comprendido dentro de unos márgenes que van de 200 kg/mol a 40 kg/mol, el cual corresponde a una viscosidad intrínseca, medida en decahidronafta-
55 leno, comprendida dentro de unos márgenes que van de 0,95 dl/g a 0,27 dl/g, en concordancia con los parámetros de la ecuación de Mark - Houwink descrita, en sí misma, en el documento. Estos valores, corresponden a unos márgenes de valores de viscosidad intrínseca (IV), medidos en tetrahidrofurano, que van de 0,83 dl/g a 0,23 dl/g. En la composición del polímero de 1-buteno de la presente invención, la viscosidad intrínseca del polímero de 1-buteno, es mayor que el valor de 0,83 dl/g descrito en el citado documento. El mayor peso molecular (es decir, el mayor valor de la viscosidad intrínseca), convierte a la composición en menos pegajosa, haciendo que, ésta última, sea más fácil de producir.

60 Un objeto de la presente invención es, por lo tanto, una composición de 1-buteno, que comprende:

a) de un 5%, en peso, a un 95%, en peso, de un polímero atáctico basado en 1-buteno, seleccionado entre: homopolímero atáctico de 1-buteno, copolímero atáctico de 1-buteno que contiene hasta un 50%, molar, de una o más alfa-olefinas seleccionadas de entre etileno, propileno y alfa-olefinas de la fórmula $CH_2=CHZ$, en donde, Z, es un grupo
65 alquilo C_3-C_{10} ; que tiene las siguientes características:

i) distribución del peso molecular M_w/M_n , igual o inferior a 4;

ES 2 303 260 T3

- ii) triadas rr, medidas mediante ^{13}C -NMR, comprendidas dentro de unos porcentajes situados entre el 5% y el 50%;
- iii) ninguna entalpía de fusión detectable en colorimetría de exploración diferencial (DSC);
- iv) viscosidad intrínseca (IV) medida en tetrahidronaftaleno (THN) a una temperatura de 135°C, comprendida entre 0,85 dl/g y 5,0 dl/g; y
- v) cristalinidad infrarroja, inferior a un 5%;

b) de un 5%, en peso, a un 95%, en peso, de un polímero isotáctico basado en 1-buteno, seleccionado entre homopolímero isotáctico de 1-buteno, copolímero isotáctico de 1-buteno que contiene hasta un 5%, molar, de unidades derivadas de etileno, copolímero isotáctico de 1-buteno que contiene hasta un 50%, molar, de unidades derivadas de propileno o un copolímero isotáctico de 1-buteno, y una o más alfa-olefinas de la fórmula $\text{CH}_2=\text{CHZ}$, en donde, Z, es un grupo alquilo $\text{C}_3\text{-C}_{10}$, que contiene hasta un 20%, molar, de unidades derivadas de las citadas alfaolefinas; que tiene las siguientes características:

- i) pentadas isotácticas (mmmm), medidas mediante ^{13}C -NMR, superiores a un 80%;
- ii) punto de fusión, superior a 80°C; y
- iii) viscosidad intrínseca (IV) medida en tetrahidronaftaleno (THN) a una temperatura de 135°C, comprendida entre 0,10 dl/g y 5,0 dl/g.

De una forma preferible, el componente a) de la composición, basado en un polímero atáctico de 1-buteno, la distribución del peso molecular, es inferior a 3; siendo éste, de una forma más preferible, inferior a 2,5.

En el componente a), las triadas rr, medidas mediante ^{13}C -NMR, se encuentran comprendidas, de una forma preferible, dentro de unos márgenes situados entre el 10% y el 40%; encontrándose comprendidas, rr, de una forma más preferible, dentro de unos márgenes situados entre el 20% y el 30%.

En el componente a), la viscosidad intrínseca (IV) medida en tetrahidronaftaleno (THN) a una temperatura de 135°C, se encuentra comprendida, de una forma preferible, entre 0,10 dl/g y 5,0 dl/g; de una forma preferible, entre 1,0 dl/g y 3,0 dl/g; de una forma más preferible, entre 1,0 dl/g y 2,5 dl/g.

En el componente a), la cristalinidad infrarroja es, de una forma preferible, inferior a un porcentaje del 0,3%, de una forma más preferible, inferior a un 0,1%; de una forma incluso más preferible, inferior a un 0,05%.

De una forma preferible, en el componente a) basado en un copolímero atáctico de 1-buteno, el contenido de etileno, de propileno, o de las citadas alfaolefinas, se encuentra comprendido dentro de unos márgenes situados entre un 0,1%, molar, y un 20%, molar; encontrándose éste comprendido, de una forma más preferible, dentro de unos márgenes situados entre un 0,1%, molar, y un 10%, molar y, encontrándose éste comprendido, de una forma incluso más preferible, dentro de unos márgenes situados entre un 0,1%, molar, y un 5%, molar.

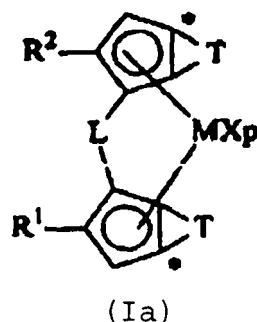
El componente a), es completamente soluble en xileno, a una temperatura de 0°C, a cuyo efecto, la solubilidad se mide en concordancia con el procedimiento descrito abajo, a continuación.

De una forma preferible, como componente a), se utiliza homopolímero atáctico de 1-buteno.

Los polímeros atácticos de 1-buteno utilizados como componente a), pueden obtenerse, de una forma preferible, procediendo a polimerizar 1-buteno y, opcionalmente, etileno, propileno y uno o más de las citadas alfaolefinas de la fórmula $\text{CH}_2=\text{CHZ}$, (cuando se utilizan copolímeros de 1-buteno), en presencia de un sistema catalizador basado en un sitio individual. El componente a) del polímero de 1-buteno, puede obtenerse, por ejemplo, en concordancia con los procedimientos descritos en la patente estadounidense US 6.288.192; EP 604 908; Journal of Polymer Science, part A: polymer chemistry (Diario de la ciencia de polímeros, parte A: química de polímeros) (2001), 39(23), 4068; Journal of Polymer Science, part A: polymer chemistry (Diario de la ciencia de polímeros, parte A: química de polímeros) (1999), 37(24), 4497; Polymer International (2001), 50(1), 45-48.

De una forma preferible, el componente a) consistente en los polímeros atácticos a base de 1-buteno, es susceptible de poderse obtener con un procedimiento que comprende la etapa de polimerizar 1-buteno y, opcionalmente, una o más alfa-olefinas seleccionadas de entre etileno, propileno y alfa-olefinas de la fórmula $\text{CH}_2=\text{CHZ}$, en donde, Z, es un grupo alquilo de la fórmula $\text{C}_3\text{-C}_{10}$, en presencia de un sistema catalítico obtenible procediendo a poner en contacto:

a) por lo menos un compuesto de metaloceno de la fórmula (Ia), en su forma meso o semejante a meso



en donde,

M, es un átomo de un metal de transición, seleccionado de entre aquéllos que pertenecen al grupo 3, 4, 5, 6, ó a los grupos de los lantánidos o actínidos de la tabla periódica de los elementos; siendo M, de una forma preferible, titanio, zirconio o hafnio;

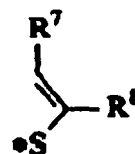
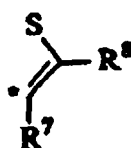
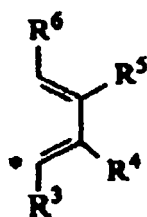
p, es un número entero que va de 0 a 3, siendo p, de una forma preferible igual a 2, siendo igual al estado formal de oxidación del metal M, menos 2;

X, igual o diferente, es un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, o un grupo R, OR, OSO₂CF₃, OCOR, SR, NR₂ ó PR₂, en donde, R, es un radical alquilo C₁-C₄₀, alqueno C₂-C₄₀, alquino C₂-C₄₀, arilo C₆-C₄₀, alquilarilo C₇-C₄₀ ó arilalquilo C₇-C₄₀, lineal o ramificado, cíclico o acíclico; que contiene opcionalmente heteroátomos que pertenecen a los grupos 13-17 de la tabla periódica de los elementos; de una forma preferible, R, es un radical alquilo C₁-C₂₀, lineal o ramificado; o dos X, pueden opcionalmente formar un radical butadienilo, sustituido o no sustituido, o un grupo OR'O, en donde, R', es un radical divalente seleccionado de entre los radicales alquilideno C₁-C₄₀, arilideno C₆-C₄₀, alquilarilideno C₇-C₄₀ y arilalquilideno C₇-C₄₀; de una forma preferible, X, es un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, o un grupo R; de una forma preferible, X es cloro o un radical alquilo C₁-C₁₀; tal como los radicales metilo o bencilo;

L, es un radical hidrocarburo divalente, que contiene opcionalmente heteroátomos que pertenecen a los grupos 13-17 de la tabla periódica de los elementos o un radical silileno divalente, que contiene hasta 5 átomos de silicio; siendo L, de una forma preferible, un grupo puente divalente, seleccionado entre los radicales alquilideno C₁-C₄₀, cicloalquilideno C₃-C₄₀, arilideno C₆-C₄₀, alquilarilideno C₇-C₄₀ ó arilalquilideno C₇-C₄₀, que contienen opcionalmente heteroátomos que pertenecen a los grupos 13-17 de la tabla periódica de los elementos, y un radical silileno que contiene hasta 5 átomos de carbono, tales como SiMe₂; SiPh₂; siendo L, de una forma preferible, un grupo (Z(R''))₂, en donde, Z, es un átomo de carbono o de silicio, n es 1 ó 2 y, R'', es un radical hidrocarburo C₁-C₂₀, que contiene opcionalmente heteroátomos que pertenecen a los grupos 13-17 de la tabla periódica de los elementos; siendo R'', de una forma preferible, radicales alquilo C₁-C₂₀, alqueno C₂-C₂₀, alquino C₂-C₂₀, arilo C₆-C₂₀, alquilarilo C₇-C₂₀ ó arilalquilo C₇-C₄₀, lineales o ramificados, cíclicos o acíclicos, que contienen opcionalmente heteroátomos que pertenecen a los grupos 13-17 de la tabla periódica de los elementos; siendo el grupo (Z(R''))₂, de una forma más preferible, Si(CH₃)₂, SiPh₂, SiPhMe, SiMe(SiMe₃), CH₂, (CH₂)₂ y C(CH₃)₂;

R¹ y R², iguales o diferentes la una con respecto a la otra, son radicales hidrocarburo C₁-C₄₀ que contienen opcionalmente heteroátomos que pertenecen a los grupos 13-17 de la tabla periódica de los elementos; siendo éstos, de una forma preferible, radicales alquilo C₁-C₄₀, alqueno C₂-C₄₀, alquino C₂-C₄₀, arilo C₆-C₄₀, alquilarilo C₇-C₄₀ ó arilalquilo C₇-C₄₀, lineales o ramificados, cíclicos o acíclicos; que contienen opcionalmente heteroátomos que pertenecen a los grupos 13-17 de la tabla periódica de los elementos; siendo R¹ y R², de una forma más preferible, radicales alquilo C₁-C₂₀, lineales, saturados o insaturados; siendo R¹ y R², de una forma más preferible metilo o etilo;

T, igual o diferente la una con respecto a la otra, es una porción de la fórmula (IIa), (IIb) ó (IIc):



en donde, el átomo marcado con el símbolo *, enlaza al átomo marcado con el mismo número, en el compuesto de la fórmula (Ia);

R^3 , es un radical hidrocarburo C_1-C_{40} , que opcionalmente, contiene heteroátomos que pertenecen a los grupos 13-17 de la tabla periódica de los elementos; de una forma preferible, R^3 , es un radical alquilo C_1-C_{40} , alquienilo C_2-C_{40} , alquinilo C_2-C_{40} , arilo C_6-C_{40} , arilalquilo C_7-C_{40} ó alquilarilo C_7-C_{40} , lineal o ramificado, cíclico o acíclico; que contiene opcionalmente heteroátomos que pertenecen a los grupos 13-17 de la tabla periódica de los elementos; de una forma más preferible, R^3 , es un radical alquilo C_1-C_{20} , arilo C_6-C_{20} , arilalquilo C_7-C_{20} , lineal o ramificado; de una todavía más preferible, R^3 , es un radical arilo C_6-C_{20} , opcionalmente sustituido con uno o más grupos alquilo C_1-C_{10} ;

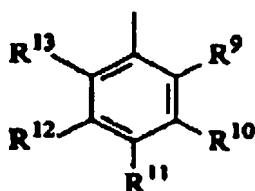
R^4 y R^6 , iguales o diferentes la una con respecto a la otra, son átomos de hidrógeno o radicales hidrocarburo C_1-C_{40} que contienen opcionalmente heteroátomos que pertenecen a los grupos 13-17 de la tabla periódica de los elementos; siendo R^4 y R^5 , iguales o diferentes la una con respecto a la otra, de una forma preferible, átomos de hidrógeno o radicales alquilo C_1-C_{40} , alquienilo C_2-C_{40} , alquinilo C_2-C_{40} , arilo C_6-C_{40} , alquilarilo C_7-C_{40} ó arilalquilo C_7-C_{40} , lineales o ramificados, cíclicos o acíclicos; que contienen opcionalmente heteroátomos que pertenecen a los grupos 13-17 de la tabla periódica de los elementos; siendo R^4 y R^6 , de una forma preferible, átomos de hidrógeno;

R^5 , es un radical hidrocarburo C_1-C_{40} , que opcionalmente, contiene heteroátomos que pertenecen a los grupos 13-17 de la tabla periódica de los elementos; de una forma preferible, R^5 , es un radical alquilo C_1-C_{40} , alquienilo C_2-C_{40} , alquinilo C_2-C_{40} , arilo C_6-C_{40} , alquilarilo C_7-C_{40} ó arilalquilo C_7-C_{40} , lineal o ramificado, cíclico o acíclico; que contiene opcionalmente heteroátomos que pertenecen a los grupos 13-17 de la tabla periódica de los elementos; de una forma más preferible, R^5 , es un radical alquilo C_1-C_{20} , lineal o ramificado, saturado o insaturado; de una todavía más preferible, R^5 , es un radical metilo o etilo;

R^7 y R^8 , iguales o diferentes la una con respecto a la otra, son átomos de hidrógeno o radicales hidrocarburo C_1-C_{40} que contienen opcionalmente heteroátomos que pertenecen a los grupos 13-17 de la tabla periódica de los elementos; siendo R^7 y R^8 , de una forma preferible, átomos de hidrógeno o radicales alquilo C_1-C_{40} , alquienilo C_2-C_{40} , alquinilo C_2-C_{40} , arilo C_6-C_{40} , alquilarilo C_7-C_{40} ó arilalquilo C_7-C_{40} , lineales o ramificados, cíclicos o acíclicos; que contienen opcionalmente heteroátomos que pertenecen a los grupos 13-17 de la tabla periódica de los elementos;

de una forma preferible, R^8 , es un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C_1-C_{20} , lineal o ramificado, saturado o insaturado; de una forma más preferible, R^8 , es un radical metilo o etilo;

de una forma preferible, R^7 , es un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C_1-C_{40} , arilo C_6-C_{40} ó arilalquilo C_7-C_{40} ; de una forma más preferible, R^7 , es un átomo de la fórmula (III)



(III)

en donde, R^9 , R^{10} , R^{11} , R^{12} y R^{13} , iguales o diferentes la una con respecto a las otras, son átomos de hidrógeno o radicales alquilo C_1-C_{20} , alquienilo C_2-C_{20} , alquinilo C_2-C_{20} , arilo C_6-C_{20} , alquilarilo C_7-C_{20} ó arilalquilo C_7-C_{20} , lineales o ramificados, cíclicos o acíclicos; que contienen opcionalmente heteroátomos que pertenecen a los grupos 13-17 de la tabla periódica de los elementos; siendo R^9 y R^{12} , de una forma preferible, átomos de hidrógeno; siendo R^{10} , R^{11} y R^{13} , de una forma preferible, átomos de hidrógeno, o radicales alquilo C_1-C_{10} , lineales o ramificados, cíclicos o acíclicos;

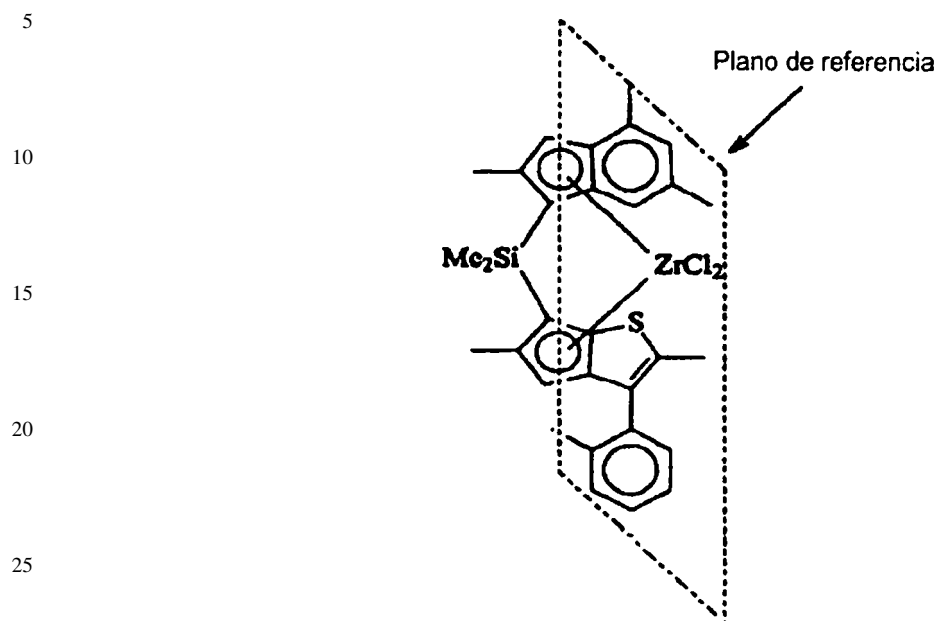
b) un alumoxano o un compuesto capaz de formar un catión de alquil-metaloceno; y opcionalmente,

c) un compuesto de organo-aluminio.

El tipo de procedimiento, se describe en la patente europea EP 04101912.6 y en el documento de prioridad de patente europea PCT/EP 2005/004506.

Para los propósitos de la presente invención, el término “forma meso”, significa que, los mismos sustituyentes en las dos porciones de ciclopentadienilo, se encuentran en los mismos lados, con respecto al plano que contiene el zirconio y el centro de tales porciones de ciclopentadienilo. La “forma semejante a meso”, significa que, los sustituyentes más

masivos de las dos porciones ciclopentadienilo, en el compuesto de metalloceno, se encuentran en el mismo lado, con respecto al plano que contiene el zirconio y el centro de las citadas porciones de ciclopentadienilo, tal y como se muestra en el siguiente compuesto:



30 El polímero isotáctico a base de 1-buteno seleccionado de entre homopolímero isotáctico de 1-buteno, copolímero isotáctico de 1-buteno que contiene un porcentaje de hasta un 5%, molar, de unidades derivadas de etileno, copolímero isobático de 1-buteno que contiene un porcentaje de hasta un 50%, molar, de unidades derivadas de propileno, un copolímero isotáctico de 1-buteno y una o más alfa-olefinas de la fórmula CH₂=CHZ, en donde, Z, es un grupo alquilo C₃-C₁₀, que contiene un porcentaje de hasta un 20% molar de unidades derivadas de las citadas alfa-olefinas, utilizado como componente b), tiene preferiblemente pentadas (mmmm) medidas mediante ¹³C-NMR, superiores a un 85%; de una forma preferible, superiores a un 90%; de una forma todavía más preferible, superiores a un 95%.

40 El punto de fusión del componente b), de una forma preferible, es superior a un valor de 90°C; de una forma más preferible, el punto de fusión, es mayor de un valor de 100°C; siendo éste, de una forma todavía más preferible, superior a un valor de 104°C.

45 La viscosidad intrínseca (IV) medida en tetrahidronaftaleno (THN) a una temperatura de 135°C, se encuentra comprendida entre 0,5 dl/g y 4,0 dl/g; siendo ésta, de una forma preferible, de un valor comprendido entre 1,0 dl/g y 3,0 dl/g; de una forma todavía más preferible, la viscosidad intrínseca (IV), es mayor de un valor de 1,1 dl/g, e inferior aun valor de 2,5 dl/g.

50 El polímero isotáctico de 1-buteno de utilidad como componente b) en concordancia con la presente invención, puede obtenerse o bien utilizando un sistema catalizador a base de titanio soportado en MgCl₂ ó bien utilizando un sistema catalizador de sitio individual, tal como, por ejemplo, un sistema catalizador a base de metalloceno. Los procedimientos para la obtención de este tipo de polímeros, se describen, por ejemplo, en la publicación de patente internacional WO 99/45 043; publicación de patente internacional WO 03/099 883 patente europea EP 172 961, y en las publicaciones de patente internacional WO 02/100 908, WO 02/100 909, WO 03/0 141 107 y en la patente europea EP 03101304.8.

55 Cuando el componente b) de la composición en concordancia con la presente invención, se encuentra soportado sobre un sistema catalizador de sitio individual; de una forma preferible, un sistema catalizador a base de metalloceno, éste se encuentra dotado con una distribución del peso molecular (Mw/Mn) igual o inferior a 5; de una forma preferible, inferior a 4; de una forma más preferible, inferior a 3.

60 Cuando el componente b), se obtiene mediante la utilización de un sistema catalizador de sitio individual soportado sobre MgCl₂, éste se encuentra dotado con una distribución del peso molecular, mayor de 3; de una forma preferible, mayor de 4, de una forma más preferible, mayor de 5.

65 En una forma de presentación, la viscosidad intrínseca (IV) del componente a), es igual o mayor del 70%; de una forma preferible, mayor del 80%, de la viscosidad intrínseca del componente b). Esta característica, mejora la compatibilidad de los dos componentes en las composiciones de la presente invención.

ES 2 303 260 T3

Con la composición de 1-buteno, objeto de la presente invención, es posible el posible el ablandar los polímeros isotácticos a base de 1-buteno, de una forma muy eficiente, sin que decrezca, de una forma substancial, su punto de fusión, de tal forma que se logre un nuevo material que puede ser utilizado para varias aplicaciones, con objeto de reemplazar, por ejemplo, a copolímeros de bloque de poli(cloruro de vinilo), poliuretano ó estireno. Adicionalmente, además, la presencia de polímero isotáctico de 1-buteno, incluso en unas cantidades muy pequeñas, tiene la ventaja de convertir a la composición resultante en no pegajosa, incluso si ésta retiene la mayoría de las propiedades de los polímeros atácticos de 1-buteno, y adicionalmente, además, la procesabilidad de esta composición, se mejora en gran manera.

De una forma preferible, en la composición de 1-buteno, el componente a), se encuentra comprendido dentro de unos márgenes de porcentajes que van de un 20% a un 80%, en peso, y el componente b), se encuentra comprendido dentro de unos márgenes de porcentajes que van de un 80% a un 20%, en peso; de una forma más preferible, el componente a), se encuentra comprendido dentro de unos márgenes de porcentajes que van de un 30% a un 70%, en peso, y el componente b), se encuentra comprendido dentro de unos márgenes de porcentajes que van de un 70% a un 30%, en peso.

Son también posibles las siguientes composiciones

Componente a)	Componente b)
10 - 20%, en peso	90 - 80%, en peso
20 - 30%, en peso	80 - 70%, en peso
30 - 40%, en peso	70 - 60%, en peso
40 - 50%, en peso	60 - 50%, en peso
50 - 60%, en peso	50 - 40%, en peso
60 - 70%, en peso	40 - 30%, en peso
70 - 80%, en peso	30 - 20%, en peso
80 - 90%, en peso	20 - 10%, en peso

La composición de 1-buteno objeto de la presente invención, puede obtenerse, o bien ya sea procediendo a mezclar mecánicamente el componente a) y el componente b), es decir, por ejemplo, procediendo a co-extrusionar conjuntamente el componente a) y el componente b), mediante el mezclado de las soluciones del componente a) y el componente b) y, a continuación, procediendo a retirar el disolvente, o procediendo a solubilizar el componente b), en el componente b), calentado, de tal forma que se reduzca la viscosidad; o bien ya sea mediante un mezclado en reactor, es decir, en este caso, la composición, se produce directamente en uno o más reactores, sin la necesidad de un mezclado mecánico.

Cuando la composición de la presente invención se produce directamente en dos o más reactores en serie, son posibles diferentes procedimientos de procesado, teniendo en cuenta el hecho de que, el componente a), puede producirse mediante la utilización de un sistema catalizador de sitio individual y que, el componente b), puede producirse tanto utilizando un sistema catalizador a base de titanio, soportado sobre $MgCl_2$, como mediante la utilización de un sistema catalizador de sitio individual, tal y como se describe anteriormente, arriba. Así, por ejemplo, el componente a), puede obtenerse, en una primera etapa, mediante la utilización de uno o más reactores en concordancia con el procedimiento de procesado descrito anteriormente, arriba y, a continuación, en una segunda etapa, la mezcla de polimerización, puede introducirse en un segundo reactor, o en un segundo grupo de reactores en serie, en los cuales, se obtiene el componente b), mediante la utilización de ambos, un sistema catalizador de sitio individual, a base de titanio, soportado sobre $MgCl_2$, y un sistema catalizador de sitio individual. De otro modo, el componente b), puede obtenerse, en una primera etapa, en uno o más reactores, mediante la utilización de un sistema catalizador basado en sitio individual y, en una segunda etapa, la mezcla de polimerización, puede introducirse en el segundo reactor o grupo de reactores, en los cuales se prepara el componente a).

ES 2 303 260 T3

Los procedimientos de procesado, que son de utilidad, pueden resumirse en el siguiente esquema

5	Formas de presentación	Primera etapa		Segunda etapa	
10		Componente	Sistema catalizador	Componente	Sistema catalizador
15	a)	Componente a)	Sitio individual	Componente b)	A base de titanio
20	b)	Componente a)	Sitio individual	Componente b)	Sitio individual
25	c)	Componente b)	A base de titanio	Componente a)	Sitio individual
30	d)	Componente b)	Sitio individual	Componente a)	Sitio individual

35 En una forma particular de presentación, la composición del polímero de 1-buteno objeto de la presente invención, puede obtenerse en una etapa, mediante la utilización de uno o más reactores 4, y una mezcla de dos sistemas catalizadores compatibles, produciendo, uno de ellos, el componente atáctico a) y, produciendo, el otro de ellos, el componente b) de polímero a base de 1-buteno.

40 Un sistema catalizador a base de sitio individual, comprende, principalmente, un compuesto orgánico de metal de transición, tal como un compuesto de metalloceno, y un cocatalizador, usualmente, compuestos de alumoxano o de boro. Cuando ambos componentes a) y b) de la composición en concordancia con la presente invención, se obtienen utilizando sistemas catalizadores a base de sitio individual, es posible utilizar dos compuestos orgánicos de metales de transición, y un cocatalizador capaz de activar ambos compuestos orgánicos de transición. En este caso, un compuesto orgánico de metal de transición, produce el componente a), y el segundo compuesto orgánico de metal de transición, produce el componente b), y se utiliza el mismo cocatalizador.

50 Por ejemplo, el compuesto de metal de transición que se describe en la patente estadounidense US 6.288.192, puede utilizarse conjuntamente con el compuesto de metalloceno que se describe en la patente europea EP 03 101 304.8, activándose, ambos, mediante compuestos de alumoxanos o de boro.

Así, de este modo, un objeto adicional de la presente invención, es un procedimiento para producir una composición de poli(1-buteno), tal y como se describe anteriormente, arriba, que comprende la etapa de obtener:

55 a) de un 5%, en peso, a un 95%, en peso, de un polímero basado en 1-buteno, seleccionado entre: homopolímero atáctico de 1-buteno, o un copolímero atáctico de 1-buteno que contiene hasta un 50%, molar, de una o más alfa-olefinas seleccionadas de entre etileno, propileno y alfa-olefinas de la fórmula $\text{CH}_2=\text{CHZ}$, en donde, Z, es un grupo alquilo $\text{C}_3\text{-C}_{10}$, que tiene las características anteriormente descritas, arriba, procediendo a poner en contacto uno o más monómeros, bajo condiciones de polimerización, en presencia de un sistema catalizador que contiene por lo menos un compuesto orgánico de metal de transición; y

60 b) de un 5%, en peso, a un 95%, en peso, de un polímero isotáctico basado en 1-buteno, seleccionado entre homopolímero isotáctico de 1-buteno, copolímero isotáctico de 1-buteno que contiene hasta un 5%, molar, de unidades derivadas de etileno, copolímero isotáctico de 1-buteno que contiene hasta un 50%, molar, de unidades derivadas de propileno o un copolímero isotáctico de 1-buteno, y una o más alfa-olefinas de la fórmula $\text{CH}_2=\text{CHZ}$, en donde, Z, es un grupo alquilo $\text{C}_3\text{-C}_{10}$, que contiene hasta un 20%, molar, de unidades derivadas de las citadas alfaolefinas, que tiene las características anteriormente descritas, arriba, procediendo a poner en contacto uno o más monómeros,

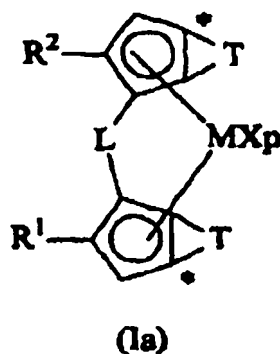
bajo condiciones de polimerización, en presencia de un sistema catalizador que contiene por lo menos un compuesto orgánico de metal de transición;

Caracterizado por el hecho de que, los componentes a) y b), se obtienen simultáneamente, en el mismo reactor.

Para los propósitos de la presente invención, los compuestos orgánicos del metal de transición, son compuestos capaces de proporcionar polímeros que tienen una estrecha distribución del peso molecular (M_w/M_n), es decir, una distribución del peso molecular inferior a 5; de una forma preferible, inferior a 4; de una forma más preferible, inferior a 3, siendo componentes de catalizadores de sitio individual. Los ejemplos de tales tipos de compuestos, son compuestos de metalloceno o los compuestos de metales de transición que se describen en la patente estadounidense US 6.288.192.

En una forma preferida de presentación, con objeto de de llevar a cabo el procedimiento descrito anteriormente, arriba, es posible utilizar la forma racémica o semejante a racémica, y la forma meso o semejante a meso, de una clase particular de compuestos de metalloceno. Así, por lo tanto, un objeto adicional de la presente invención, es un procedimiento para producir una poli(composición de 1-buteno), descrita anteriormente, arriba, que comprende la etapa de polimerizar 1-buteno y, opcionalmente, etileno, propileno y una o más alfaolefinas de la fórmula CH_2CHZ , en donde, Z, es un grupo alquilo C_3-C_{10} , en presencia de un sistema catalizador, susceptible de poderse obtener procediendo a poner en contacto:

a) por lo menos un compuesto de metalloceno de la fórmula (Ia), en su forma meso o semejante a meso



en donde,

M, es un átomo de un metal de transición, seleccionado de entre aquéllos que pertenecen al grupo 3, 4, 5, 6, ó a los grupos de los lantánidos o actínidos de la tabla periódica de los elementos; siendo M, de una forma preferible, titanio, zirconio o hafnio;

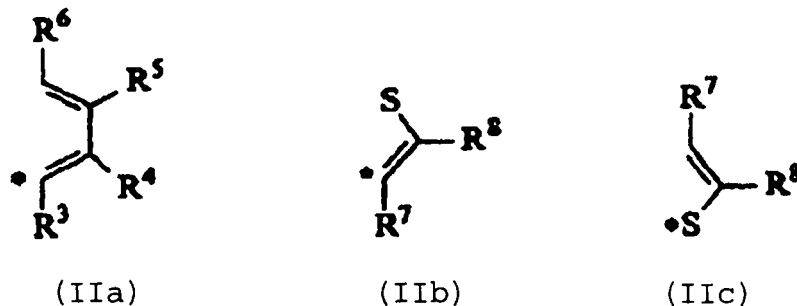
p, es un número entero que va de 0 a 3, siendo p, de una forma preferible, igual 2, siendo igual al estado formal de oxidación del metal M, menos 2;

X, igual o diferente, es un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, o un grupo R, OR, OSO_2CF_3 , OCOR, SR, NR_2 ó PR_2 , en donde, R, es un radical alquilo C_1-C_{40} , alquenoilo C_2-C_{40} , alquinoilo C_2-C_{40} , arilo C_6-C_{40} , alquilarilo C_7-C_{40} ó arilalquilo C_7-C_{40} , lineal o ramificado, cíclico o acíclico; que contiene opcionalmente heteroátomos que pertenecen a los grupos 13-17 de la tabla periódica de los elementos; de una forma preferible, R, es un radical alquilo C_1-C_{20} , lineal o radicado; o dos X, pueden opcionalmente formar un radical butadienilo, sustituido o no sustituido, o un grupo $OR'O$, en donde, R', es un radical divalente seleccionado de entre los radicales alquilideno C_1-C_{40} , arilideno C_6-C_{40} , alquilarilideno C_7-C_{40} y arilalquilideno C_7-C_{40} ; de una forma preferible, X, es un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, o un grupo R; de una forma preferible, X es cloro o un radical alquilo C_1-C_{10} ; tal como los radicales metilo o bencilo;

L, es un radical hidrocarburo divalente, que contiene opcionalmente heteroátomos que pertenecen a los grupos 13-17 de la tabla periódica de los elementos o un radical sililideno divalente, que contiene hasta 5 átomos de silicio; siendo L, de una forma preferible, un grupo puente divalente, seleccionado entre los radicales alquilideno C_1-C_{40} , cicloalquilideno C_3-C_{40} , arilideno C_6-C_{40} , alquilarilideno C_7-C_{40} ó arilalquilideno C_7-C_{40} , que contienen opcionalmente heteroátomos que pertenecen a los grupos 13-17 de la tabla periódica de los elementos, y un radical sililideno que contiene hasta 5 átomos de carbono, tales como $SiMe_2$, $SiPh_2$; siendo L, de una forma preferible, un grupo $(Z(R''))_n$, en donde, Z, es un átomo de carbono o de silicio, n es 1 ó 2 y, R'', es un radical hidrocarburo C_1-C_{20} , que contiene opcionalmente heteroátomos que pertenecen a los grupos 13-17 de la tabla periódica de los elementos; siendo R'', de una forma preferible, radicales alquilo C_1-C_{20} , alquenoilo C_2-C_{20} , alquinoilo C_2-C_{20} , arilo C_6-C_{20} , alquilarilo C_7-C_{20} ó arilalquilo C_7-C_{40} , lineales o ramificados, cíclicos o acíclicos, que contienen opcionalmente heteroátomos que pertenecen a los grupos 13-17 de la tabla periódica de los elementos; siendo el grupo $(Z(R''))_n$, de una forma más preferible, $Si(CH_3)_2$, $SiPh_2$, $SiPhMe$, $SiMe(SiMe_3)$, CH_2 , $(CH_2)_2$ y $C(CH_3)_2$;

R¹ y R², iguales o diferentes la una con respecto a la otra, son radicales hidrocarburo C₁-C₄₀ que contienen opcionalmente heteroátomos que pertenecen a los grupos 13-17 de la tabla periódica de los elementos; siendo éstos, de una forma preferible, radicales alquilo C₁-C₄₀, alqueno C₂-C₄₀, alquino C₂-C₄₀, arilo C₆-C₄₀, alquilarilo C₇-C₄₀ ó arilalquilo C₇-C₄₀, lineales o ramificados, cíclicos o acíclicos; que contienen opcionalmente heteroátomos que pertenecen a los grupos 13-17 de la tabla periódica de los elementos; siendo R¹ y R², de una forma más preferible, radicales alquilo C₁-C₂₀, lineales o ramificados, saturados o insaturados; siendo R¹ y R², de una forma más preferible metilo o etilo;

T, igual o diferente la una con respecto a la otra, es una porción de la fórmula (IIa), (IIb) ó (IIc):



en donde, el átomo marcado con el símbolo *, enlaza al átomo marcado con el mismo número, en el compuesto de la fórmula (Ia);

R³, es un radical hidrocarburo C₁-C₄₀, que opcionalmente, contiene heteroátomos que pertenecen a los grupos 13-17 de la tabla periódica de los elementos; de una forma preferible, R³, es un radical alquilo C₁-C₄₀, alqueno C₂-C₄₀, alquino C₂-C₄₀, arilo C₆-C₄₀, arilalquilo C₇-C₄₀ ó alquilarilo C₇-C₄₀, lineal o ramificado, cíclico o acíclico; que contiene opcionalmente heteroátomos que pertenecen a los grupos 13-17 de la tabla periódica de los elementos; de una forma más preferible, R³, es un radical alquilo C₁-C₂₀, arilo C₆-C₂₀, arilalquilo C₇-C₂₀, lineal o ramificado; de una todavía más preferible, R³, es un radical arilo C₆-C₂₀, opcionalmente sustituido con uno o más grupos alquilo C₁-C₁₀;

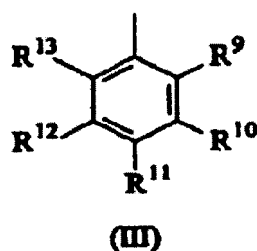
R⁴ y R⁶, iguales o diferentes la una con respecto a la otra, son átomos de hidrógeno o radicales hidrocarburo C₁-C₄₀ que contienen opcionalmente heteroátomos que pertenecen a los grupos 13-17 de la tabla periódica de los elementos; siendo R⁴ y R⁵, iguales o diferentes la una con respecto a la otra, de una forma preferible, átomos de hidrógeno o radicales alquilo C₁-C₄₀, alqueno C₂-C₄₀, alquino C₂-C₄₀, arilo C₆-C₄₀, alquilarilo C₇-C₄₀ ó arilalquilo C₇-C₄₀, lineales o ramificados, cíclicos o acíclicos; que contienen opcionalmente heteroátomos que pertenecen a los grupos 13-17 de la tabla periódica de los elementos; siendo R⁴ y R⁶, de una forma preferible, átomos de hidrógeno;

R⁵, es un radical hidrocarburo C₁-C₄₀, que opcionalmente, contiene heteroátomos que pertenecen a los grupos 13-17 de la tabla periódica de los elementos; de una forma preferible, R⁵, es un radical alquilo C₁-C₄₀, alqueno C₂-C₄₀, alquino C₂-C₄₀, arilo C₆-C₄₀, alquilarilo C₇-C₄₀ ó arilalquilo C₇-C₄₀, lineal o ramificado, cíclico o acíclico; que contiene opcionalmente heteroátomos que pertenecen a los grupos 13-17 de la tabla periódica de los elementos; de una forma más preferible, R⁵, es un radical alquilo C₁-C₂₀, lineal o ramificado, saturado o insaturado; de una todavía más preferible, R⁵, es un radical metilo o etilo;

R⁷ y R⁸, iguales o diferentes la una con respecto a la otra, son átomos de hidrógeno o radicales hidrocarburo C₁-C₄₀ que contienen opcionalmente heteroátomos que pertenecen a los grupos 13-17 de la tabla periódica de los elementos; siendo R⁷ y R⁸, de una forma preferible, átomos de hidrógeno o radicales alquilo C₁-C₄₀, alqueno C₂-C₄₀, alquino C₂-C₄₀, arilo C₆-C₄₀, alquilarilo C₇-C₄₀ ó arilalquilo C₇-C₄₀, lineales o ramificados, cíclicos o acíclicos; que contienen opcionalmente heteroátomos que pertenecen a los grupos 13-17 de la tabla periódica de los elementos;

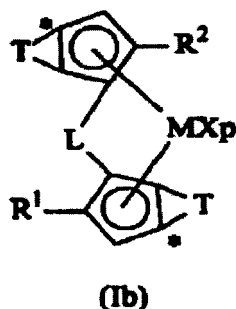
de una forma preferible, R⁸, es un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C₁-C₂₀, lineal o ramificado, saturado o insaturado; de una forma más preferible, R⁸, es un radical metilo o etilo;

de una forma preferible, R⁷, es alquilo C₁-C₄₀, arilo C₆-C₄₀ ó arilalquilo C₇-C₄₀; de una forma más preferible, R⁷, es un átomo de la fórmula (III)



en donde, R^9 , R^{10} , R^{11} , R^{12} y R^{13} , iguales o diferentes la una con respecto a las otras, son átomos de hidrógeno o radicales alquilo C_1-C_{20} , alquenoilo C_2-C_{20} , alquinilo C_2-C_{20} , arilo C_6-C_{20} , alquilarilo C_7-C_{20} ó arilalquilo C_7-C_{20} , lineales o ramificados, cíclicos o acíclicos; que contienen opcionalmente heteroátomos que pertenecen a los grupos 13-17 de la tabla periódica de los elementos; siendo R^9 y R^{12} , de una forma preferible, átomos de hidrógeno; siendo R^{10} , R^{11} y R^{13} , de una forma preferible, átomos de hidrógeno, o radicales alquilo C_1-C_{10} , lineales o ramificados, cíclicos o acíclicos;

b) por lo menos un compuesto de metaloceno de la fórmula (Ib), en la forma racémica (ac) o en la forma semejante a racémica

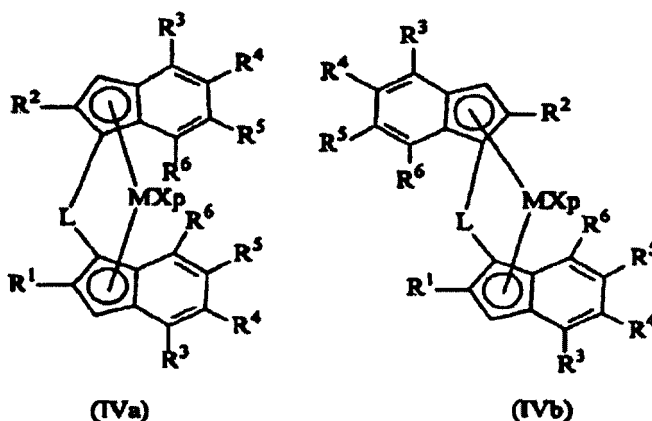


en donde, R^1 , R^2 , T, L, M, X y p, se han descrito anteriormente, arriba; y en donde, R^1 , R^2 , T, L, M, X y p, se han descrito también, anteriormente, arriba; y en donde, los átomos marcados con el símbolo *, enlazan al átomo marcado con el mismo símbolo en las porciones de las fórmulas (IIa), (IIb) ó (IIc)

- c) un alumoxano o un compuesto capaz de formar un catión de alquil-metaloceno; y opcionalmente,
d) un compuesto de organo-aluminio.

De una forma preferible, el valor de relación entre la forma racémica o la forma semejante a racémica y la forma meso o la forma semejante a meso, es el correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde 10:90 hasta 90:10, de una forma preferible, el correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde 20:80 hasta 80:20; de una forma todavía más preferible, de 30:70; 70:30.

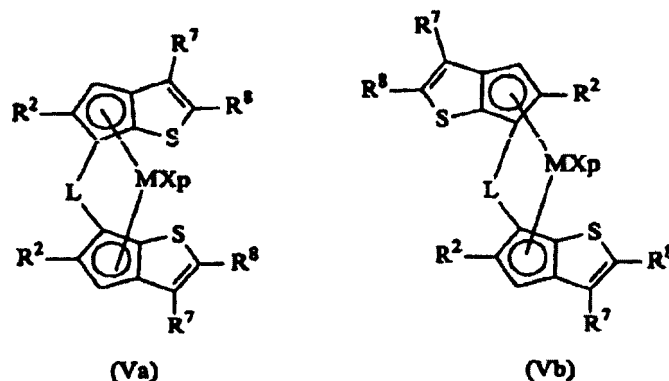
En una forma de presentación, los compuestos de las fórmulas (Ia) y (Ib), tienen respectivamente las siguientes fórmulas (IVa) o (IVb)



en donde,

M, X, p, L, R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 y R^6 , tienen los significados descritos anteriormente, arriba.

En una forma de presentación alternativa, los compuestos de las fórmulas (Ia) y (Ib), tienen respectivamente las siguientes fórmulas (Va) o (Vb)

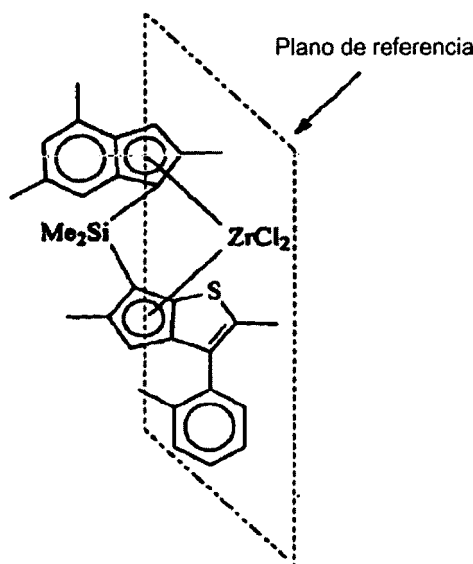


en donde,

M, X, p, L, R¹, R², R⁷ y R⁸, tienen los significados descritos anteriormente, arriba.

Los compuestos de metalloceno de la fórmula (Ia) e (Ib), se conocen bien, en el arte especializado de la técnica y, éstos, pueden prepararse en concordancia con procedimientos conocidos, tales como los que se describen en las publicaciones de patente internacional WO 01/144 318, WO 03/045 964, el documento de prioridad/patente europea PCT/EP 02/13 552, y la patente alemana DE 10324541.3.

Los que se pretende dar a entender, mediante la forma meso, o la forma semejante a meso, se explica anteriormente, arriba. Para los propósitos de la presente invención, el término “forma racémica”, significa que, los mismos sustituyentes en las dos porciones de ciclopentadienilo, se encuentran en los lados opuestos, con respecto al plano que contiene el zirconio y el centro de tales porciones de ciclopentadienilo. La “forma semejante a racémica”, significa que, los sustituyentes más masivos de las dos porciones ciclopentadienilo, en el compuesto de metalloceno, se encuentran en el lado opuesto, con respecto al plano que contiene el zirconio y el centro de las citadas porciones de ciclopentadienilo, tal y como se muestra en el siguiente compuesto:



Con el citado procedimiento, es posible el obtener la composición de poli(1-buteno) objeto de la presente invención, de una forma sencilla y económica, y en altos rendimientos productivos. De hecho, los compuestos de metalloceno que tienen simetría C₁, tales como el compuesto de metalloceno de la fórmula (Ia), se obtienen usualmente a partir de la síntesis, en una mezcla de la forma racémica y meso, siendo la forma meso, usualmente, inactiva, o bien ésta produce polímero que tiene un peso molecular muy bajo. El solicitante, ha encontrado, de una forma sorprende, el hecho de que, la forma meso del compuesto de la fórmula (Ia), proporciona poli(1-buteno) atáctico, de alto peso molecular, en un alto rendimiento productivo. Así, por lo tanto, es posible utilizar la mezcla racémica y meso del compuesto de metalloceno, como tal, sin la necesidad de una purificación adicional, con objeto de separar las dos formas isoméricas para lograr la composición objeto de la presente invención. Adicionalmente, además, procediendo a regular el factor

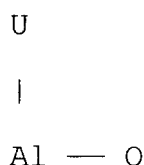
ES 2 303 260 T3

de relación racémico/meso del compuesto de metaloceno de la fórmula (Ia), es posible el lograr composiciones de poli (1-buteno), que tengan diferentes cantidades de componente a) o b).

De una forma preferible, en el citado procedimiento, el compuesto de metaloceno de la fórmula (Ia) y el compuesto de metaloceno de la fórmula (Ib), tienen la misma estructura, siendo únicamente diferentes para la configuración espacial (racémica o semejante a racémica, y meso o semejante a meso). Así, de este modo, la ventaja adicional que es posible de lograr, reside en el hecho de que, la distribución del peso molecular (Mw/Mn) de la composición del polímero de 1-buteno que se obtiene, es inferior a un valor de 3,5; de una forma preferible, inferior a un valor de 3; de una forma todavía más preferible, inferior a un valor de 2,5.

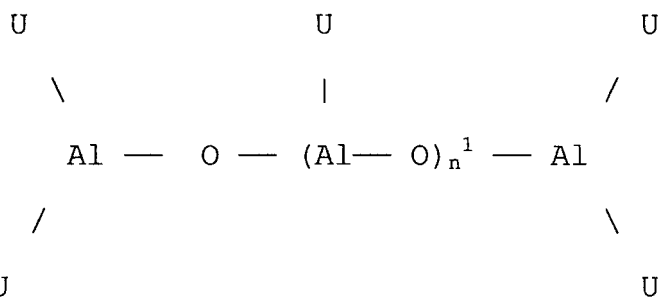
Los alumoxanos utilizados como componente a) ó c), en los procedimientos anteriores de arriba, pueden obtenerse procediendo a hacer reaccionar agua con un compuesto de organo-aluminio de la fórmula H_jAlU_{3-j} ó H_jAlU_{6-j} , en donde, los sustituyentes iguales o diferentes, son átomos de hidrógeno, átomos de halógeno, radicales alquilo C_1-C_{20} , cicloalquilo C_2-C_{20} , arilo C_6-C_{20} , alquilarilo C_7-C_{20} ó aril-alquilo C_7-C_{20} , que contienen opcionalmente átomos de silicio o germanio, con la condición de que, por lo menos una U, sea diferente de halógeno, y que, j, corresponda a un valor de 0 a 1, siendo también un número no entero. En esta reacción, la relación molar Al/agua es, de una forma preferible, la correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes situados entre 1:1 y 100:1.

Los alumoxanos utilizados en el procedimiento en concordancia con la presente invención, se consideran como siendo compuestos lineales, ramificados o cíclicos, que contienen por lo menos un grupo del tipo

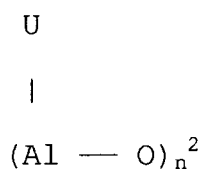


en donde, los sustituyentes U, iguales o diferentes, se definen anteriormente, arriba.

De una forma particular, los alumoxanos de la fórmula



pueden utilizarse, en el caso de compuestos lineales, cuando n^1 es 0 ó un número entero que va de 1 a 40, y los sustituyentes U, se definen tal como anteriormente, arriba; o alumoxanos de la fórmula



pueden utilizarse, en el caso de compuestos lineales, cuando n^2 es 0 ó un número entero que va de 1 a 40, y los sustituyentes U, se definen tal como anteriormente, arriba.

Los ejemplos de alumoxanos apropiados para su uso en concordancia con la presente invención, son, metilalumoxano (MAO), tetra-(isobutil)alumoxano (TIBAO), tetra-(2,4,4-trimetil-pentil)alumoxano (TIOAO), tetra-(2,3-dimetil-butil)alumoxano (TDMBAO) y tetra-(2,3,3-trimetil-butil)-alumoxano (TTMBAO).

Son particularmente interesantes, los cocatalizadores que se describen en las publicaciones de patente internacional WO 99/21 899 y WO 01/21 674, en los cuales, los grupos alquilo y arilo, tienen unos modelos patrón ramificados específicos.

ES 2 303 260 T3

Ejemplos no limitativos de compuestos de aluminio que pueden hacerse reaccionar con agua, para proporcionar alumoxanos apropiados (b), que se describen en las publicaciones de patente internacional WO 99/21 899 y WO 01/21 674, son los siguientes:

5 Tris(2,3,3-trimetil-butil)aluminio, tris(2,3-dimetil-hexil)aluminio, tris(2,3-dimetil-butil)aluminio, tris(-2,3-dimetil-pentil)aluminio, tris(2,3-dimetil-heptil)aluminio, tris(2-metil-3-etil-pentil)aluminio, tris(2-metil-3-etil-hexil)aluminio, tris(2-metil-3-etil-heptil)aluminio, tris(2-metil-3-propil-hexil)aluminio, tris(2-etil-3-metil-butil)-aluminio, tris(2-etil-3-metil-pentil)aluminio, tris(2,3-dietil-pentil)aluminio, tris(2-propil-3-metil-butil)aluminio, tris(2-isopropil-3-metil-butil)aluminio, tris(2-isobutil-3-metil-butil)aluminio, tris(2,3,3-trimetil-pentil)aluminio, tris(2,3,3-trimetil-hexil)aluminio, tris(2-etil-3,3-dimetil-butil)aluminio, tris(2-etil-3,3-dimetil-pentil)aluminio, tris(2-isopropil-3,3-dimetil-butil)aluminio, tris(2-trimetil-silil-propil)aluminio, tris(2-metil-3-fenil-butil)aluminio, tris(2-etil-3-fenil-butil)aluminio, tris(2,3-dimetil-3-fenil-butil)aluminio, tris(2-fenil-propil)aluminio, tris[2-(4-fluoro-fenil)-propil]aluminio, tris[2-(4-cloro-fenil)-propil]-aluminio, tris[2-(3-isopropil-fenil)-propil]aluminio, tris(2-fenil-butil)aluminio, tris(3-metil-2-fenil-butil)-aluminio, tris(2-fenil-pentil)aluminio, tris[2-(penta-fluorofenil)-propil]aluminio, tris(2,2-difenil-etil)aluminio y tris(2-fenil-2-metil-propil)aluminio, así como los correspondientes compuestos, en donde, uno de los grupos hidrocarbilo, se encuentran reemplazados con un grupo isobutilo.

Entre los compuestos de aluminio anteriores, de arriba, se prefieren el trimetilaluminio (TMA), triisobutilaluminio (TIBA), tris(2,4,4-trimetil-pentil)aluminio (TIOA), tris(2,3-dimetilbutil)aluminio (TDMBA) y tris(2,3,3-trimetilbutil)-aluminio.

Son ejemplos no limitativos de compuestos capaces de formar un catión de alquilmetaloceno, compuestos de la fórmula D^+E^- , en donde, D^+ , es un ácido de Bronsted, apto para donar un protón, para reaccionar de una forma irreversible con un sustituyente X de las fórmulas de metaloceno (Ia) e (Ib), y E^- , es un anión compatible, el cual es capaz de estabilizar las especies catalíticas activas que se originan a partir de la reacción de los dos compuestos, y que es lo suficientemente lábil como para ser retirado, mediante un monómero olefínico. De una forma más preferible, el anión E^- , es un anión de la fórmula $BAR_4^{(-)}$, en donde, lo sustituyentes Ar, los cuales pueden ser idénticos o diferentes, son radicales alquilo, tales como fenilo, pentafluorofenilo, ó bis(trifluorometil)fenilo. El borato de tetrakis-pentafluorofenilo, es un compuesto particularmente preferido, según se describe en la publicación de patente internacional 91/02 012. Adicionalmente, además, los compuestos de la fórmula BAR_3 , pueden utilizarse de una forma conveniente. Los compuestos de este tipo, se describen, por ejemplo, en la publicación de la solicitud de patente internacional WO 92/00 333. Otros ejemplos de compuestos capaces de formar un catión alumoxano, son compuestos de la fórmula BA_3P , en donde, P, es un radical pirrolo, sustituido o insustituido. Estos compuestos, se describen en la publicación de patente internacional WO 01/62 764. Los compuestos que contienen átomos de boro, pueden ser soportados, de una forma conveniente, en concordancia con la descripción de las solicitudes de patentes alemanas DE-A-19 962 814 y DE-A-19 962 910. Todos estos compuestos, que contienen átomos de boro, pueden utilizarse en un valor de relación molar, entre el boro y el metal del metaloceno, comprendido dentro de unos márgenes situados entre 1:1 y 10:1, de una forma preferible, entre 1:1 y 2:1 y, de una forma más preferible, en un valor de 1:1.

40 Son compuestos no limitativos de compuestos de la fórmula D^+E^- , los siguientes:

Tetra(fenil)borato de trietilamonio,

Tetra(fenil)borato de tributilamonio,

45 Tetra(tolil)borato de trimetilamonio,

Tetra(tolil)borato de tributilamonio,

50 Tetra(pentafluorofenil)borato de tributilamonio,

Tetra(pentafluorofenil)aluminato de tributilamonio,

Tetra(dimetilfenil)borato de tripropilamonio,

55 Tetra(trifluorometilfenil)borato de tributilamonio,

Tetra(4-fluorofenil)borato de tributilamonio,

60 Tetrakis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilbencil-amonio,

Tetrakis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilhexil-amonio,

Tetra(fenil)borato de N,N-dimetilanilinio,

65 Tetra(fenil)borato de N,N-dietilanilinio,

Tetrakis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio

ES 2 303 260 T3

Tetrakis(pentafluorofenil)aluminato de N,N-dimetil-anilinio,

Tetrakis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilbencil-amonio,

5 Tetrakis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilhexil-amonio,

Tetrakis(pentafluorofenil)borato de di(propil)-amonio

Tetrakis(pentafluorofenil)borato de di(ciclohexil)-amonio

10 Tetrakis(fenil)borato de trifenilfosfonio,

Tetrakis(fenil)borato de trietilfosfonio,

15 Tetrakis(fenil)borato de difenilfosfonio,

Tetrakis(fenil)borato de tri(metilfenil)fosfonio,

Tetrakis(fenil)borato de tri(dimetilfenil)fosfonio,

20 Tetrakis(pentafluorofenil)borato de trifenilcarbonio,

Tetrakis(pentafluorofenil)aluminato de trifenil-carbonio,

25 Tetrakis(fenil)aluminato de trifenilcarbonio,

Tetrakis(pentafluorofenil)borato de ferrocenio,

Tetrakis(pentafluorofenil)aluminato de ferrocenio,

30 Tetrakis(pentafluorofenil)borato de trifenilcarbonio, y

Tetrakis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetil-anilinio.

35 Los compuestos orgánicos de aluminio utilizados como compuestos c) o d), son aquéllos de la fórmula H_jAlU_{3-j} ó H_jAlU_{6-j} , tales como los que se han descrito anteriormente, arriba.

El procedimiento de polimerización de la presente invención, puede llevarse a cabo en fase líquida, opcionalmente, en presencia de un disolvente hidrocarburo inerte. Tal tipo de disolvente hidrocarburo, puede ser tanto aromático (tal como el tolueno), como alifático (tal como el propano, hexano, heptano, isobutano, ciclohexano y 2,2,4-trimetilpentano). De una forma preferible, el procedimiento de polimerización de la presente invención, se lleva a cabo utilizando buteno-1, líquido, como medio de polimerización.

La temperatura de polimerización, de una forma preferible, es la correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van de 0°C a 250°C, siendo, de una forma preferible, la correspondiente a un valor situado entre 20°C y 150°C y, de una forma más particular, la correspondiente a un valor situado entre 40°C y 90°C.

La viscosidad intrínseca (I.V.), se midió en tetrahidronaftaleno (THN), a una temperatura de 135°C.

50 Los puntos de fusión de los polímeros (T_m), se midieron mediante calorimetría de exploración diferencial (D.S.C.), en un instrumento Perkin Elmer DSC-7, en concordancia con el procedimiento standard. Se procedió a sellar una muestra pesada (5-7 mg), obtenido de la polimerización, en una cazoleta de aluminio, y se calentó a una temperatura de 180°C, a un gradiente de 10°C/minuto. La muestra, se mantuvo a una temperatura de 180°C, durante un transcurso de tiempo de 5 minutos, con objeto de permitir una fusión completa de todos los cristalitos y, a continuación, se enfrió a una temperatura de 20°C, a un gradiente de 10°C/minuto. Después de mantenerla durante un transcurso de tiempo de 2 minutos a una temperatura de 20°C, la muestra, se volvió a calentar, por segunda vez, a una temperatura de 180°C, a un gradiente de 10°C/minuto. En esta segunda etapa de calentamiento, se tomó la temperatura pico, como la temperatura de fusión (T_m), y el área del pico, como entalpía de fusión (ΔH_f).

60 Se procedió a medir los parámetros del peso molecular y de la distribución del peso molecular, utilizando un instrumento Waters 150C ALC/GPC (de la firma Waters, Milford, Massachussets, USA), equipado con cuatro columnas de mezcla de gel, PLgel 20 μ m y Mixed-A LS (Polymer Laboratories, Church, Stretton, Reino Unido). Las dimensiones de la columna, eran las correspondientes a unos valores de 300 x 7,8 mm. El disolvente utilizado, era TCB y, el caudal de flujo, se mantuvo a un valor de 1,0 ml/minuto. La concentración de la solución, era de 0,1 g/dl, en 1,2,4-triclorobenceno (TCB). Se procedió a añadir 0,1 g/l de 2,6-di-tert.-butil-4-metilfenol (BHT), con objeto de prevenir la degradación y, el volumen de inyección, era de 300 μ l. Todas las mediciones, se llevaron a cabo a una temperatura de 135°C. La calibración del GPC, es compleja, ya que no se encuentran a disposición materiales de referencia standard de una estrecha distribución del peso molecular, que estén bien caracterizados, para los polímeros de 1-buteno. Así,

de este modo, se obtuvo una curva universal de calibración, utilizando 12 muestras standard de poliestireno, con un peso molecular comprendido dentro de unos márgenes que iban de 500 a 13.200.000. Se asumió el hecho de que, los valores de K de la relación de Mark-Houwink, eran: $K_{PS} = 1,21 \times 10^{-4}$ dl/g, y $K_{PB} = 1,78 \times 10^{-4}$ dl/g, para poliestireno y para poli-1-buteno, respectivamente. Se asumió el hecho de que, los exponentes de Mark-Houwink α , eran los correspondientes a unos valores de 0,706, para poliestireno, y de 0,725, para poli-1-buteno. No obstante, en este método de abordar el problema, los parámetros obtenidos, eran únicamente una estimación del volumen hidrodinámico de cada cadena, y éstos permitían el que se efectuara una comparación relativa.

Los espectros de ^{13}C -NMR, se obtuvieron en un espectrómetro DPX-400, operando a una frecuencia de 100,61 MHz, en el modo de transformada de Fourier, a una temperatura de 120°C. Las muestras, se disolvieron en 1,1,2,2-tetracloroetano- d_2 , a una temperatura de 120°C, con un concentración volumen/peso del 8%. Cada espectro, se obtuvo con un pulso de 90°, 15 segundos de dilación entre pulsos y CPD (waltz16) para suprimir el acoplamiento ^1H - ^{13}C . Se procedió a almacenar aproximadamente 3000 transeúntes (transitorios) en puntos de datos de 32K, utilizando una ventana espectral de 6000 Hz. La isotacticidad del PB hecho de metalloceno, se mide mediante ^{13}C NMR, y se define como la intensidad relativa del pico de triadas mmmm del metileno de diagnóstico de la rama de etilo. Este pico, a 27,73 ppm, se utilizó como referencia interna. Las asignaciones de pentadas, se proporcionan en concordancia con Macromolecules, 1992, 25, 6814-6817. El contenido de triadas de componente a) de polímero atáctico de 1-buteno, se obtuvo procediendo a integrar el arco de los picos a partir de 26,92 ppm y 26,43 ppm.

La región lateral de la cadena de metileno del espectro PB, se ajustó utilizando el método de rutina para la desconvolución, incluido en el programa para resonancia magnético-nuclear Bruker WIN-AMR. La pentada mmmm y las pentadas relacionadas al error de unidad individual (mmmr, mmrr y mrrm), se ajustaron utilizando las formas lineales de Lorentzian, capacitando al programa para cambiar la intensidad y la anchura de las líneas. Como resultado de ello, se obtuvieron las intensidades relativas de tales señales. Estos resultados, se utilizaron para la modelación estadística de distribuciones de pentadas, utilizando un modelo de sitio anantiomórfico, con objeto de obtener la distribución completa de pentadas, a partir de la cual se deriva la distribución de triadas.

La cristalinidad infrarroja, se determinó a partir del espectro de absorción por infrarrojos, de una película fina del polímero, de aproximadamente 1 mm, utilizando las absorciones A, a 1221 cm^{-1} , y a 1151 cm^{-1} , en la ecuación:

$$\text{cristalinidad} = \frac{\left(\frac{A_{1221}}{A_{1151}} \right)_{\text{sólido}} - 0.76}{5.43 - 0.76}$$

La ecuación, se describe en Chem. of High Polymers (Japón), 19.667 (1962), por parte de Nishiota y Yanagisawa.

La composición de polímeros de 1-buteno objeto de la presente invención, puede fraccionarse fácilmente, procediendo a someter a la composición a fraccionamiento, con xileno, en concordancia con el procedimiento que se describe abajo, a continuación (Solubles en xileno, a una temperatura de 0°C). Así, de esta forma, el componente atáctico a), permanece en solución, mientras que, el componente isotáctico b), es insoluble, a una temperatura de 0°C. Cuando la composición se somete a extracción con éter dietílico, el componente atáctico a) que, tomado, solo, resulta ser completamente soluble en este disolvente, no puede separarse completamente del componente b). Sin pretender ligarlo a una teoría, nosotros, los solicitantes, creemos que, esto, puede explicarse por el hecho de que, el componente a) y el componente b), se encuentran tan íntimamente mezclados que, el éter dietílico, no es capaz de hinchar las lamelas del componente b) de tal forma que sean capaces de contactar y solubilizar la totalidad del componente a) presente en la composición. Por el contrario, cuando la composición se somete a fraccionamiento en xileno, en concordancia con el procedimiento que se describe abajo, a continuación, puesto que se solubiliza la totalidad de la composición, con la subsiguiente precipitación del componente a), la separación, es entonces completa.

Este hecho, confirma el hecho de que, el componente a) y el componente b) de la composición de polímero de 1-buteno de la presente invención, se encuentran completamente íntimamente dispersados, permitiendo que la composición mantenga las mejores propiedades de los dos componentes. De hecho, por ejemplo, la composición, retiene el punto de fusión del componente b).

Los ejemplos que se facilitan a continuación, se proporcionan para propósitos ilustrativos, y no se pretende que éstos limiten la presente invención.

Ejemplos

Solubles en xileno a una temperatura de 0°C

Se procedió a suspender una muestra de 2,5, de la composición del reactor preparada anteriormente, arriba, en 250 ml de xileno previamente destilado. La mezcla, se calentó de tal forma que alcanzara una temperatura de 135°C, en un transcurso de tiempo de aproximadamente 30 minutos, al mismo tiempo que se procedía a una suave agitación, bajo

ES 2 303 260 T3

un ligero flujo de nitrógeno. Una vez que se hubo alcanzado la temperatura de 135°C, para completar la disolución de la muestra, la muestra, se mantuvo a una temperatura de 135°C durante otros 30 minutos.

Una vez que se hubo concluido la etapa de disolución, la solución, se enfrió por aire, bajo régimen de agitación, hasta que ésta alcanzara una temperatura de aproximadamente 100°C. El matraz que contenía la solución, se emplazó, a continuación, en un recipiente de Dejar, con un baño de agua y hielo, de tal forma que la temperatura, en el interior del matraz, descendiera a un nivel de 0°C. La solución, se mantiene a una temperatura de 0°C, bajo régimen de agitación, durante un transcurso de tiempo de 1 hora, de tal forma que se completara la cristalización del insoluble.

La mezcla obtenida, se filtró a través de un embudo de vidrio de tubo corto, y un papel de filtrado rápido. Si el filtrado no es completamente límpido, se procede a repetir la filtración. Durante la etapa de filtrado, la mezcla, se mantiene a una temperatura de 0°C. Una vez que se terminó la filtración, el filtrado, se equilibró a una temperatura de 25°C y, a continuación, se emplazaron dos alícuotos de 50 ml, en dos matraces volumétricos.

Uno de los dos alícuotos de filtrado de 50 ml se transfirió a una cazoleta de aluminio previamente calibrada (Las cazoletas de aluminio, antes de su uso, tienen que mantenerse, en un horno de muflas, a una temperatura de 500°C, durante un transcurso de tiempo de 30 minutos). La cazoleta de aluminio, se calentó a una temperatura de 140°C, de tal forma que se evaporara el disolvente, bajo un ligero flujo de nitrógeno y, al mismo tiempo, se recolectaron y se condensaron los vapores de disolvente evaporados. Una vez que se había completado la evaporación del disolvente, se procedió a emplazar a cazoleta, en un horno de vacío (200-400 mbar), a una temperatura de 75-80°C, y bajo flujo de nitrógeno, de tal forma que se secara el contenido, hasta que éste mantuviera un peso constante (soluble total). Este procedimiento, se repitió, para el segundo alícuoto de 50 ml de filtrado.

De una forma paralela, un alícuota de 50 ml de xileno, se sometió al mismo procedimiento de evaporación, con objeto de tener una referencia en blanco (ciega).

La fracción soluble en o-xileno, a una temperatura de 0°C (soluble total), se expresa como un porcentaje en peso, mediante la siguiente fórmula general:

$$XS\% = \frac{\left(\left(\frac{M_1 + M_2}{2} \right) - \left(M_b \times \left(\frac{V_r}{V_b} \right) \right) \right) \times V_i}{M_i \times V_r} \times 100$$

en donde, los símbolos, tienen el siguiente significado:

XS% = porcentaje en peso de la fracción soluble total;

M_{r1} = primer residuo de alícuoto en evaporación;

M_{r2} = segundo residuo de alícuoto en evaporación;

M_b = residuo en blanco (ciego) en evaporación;

M_i = peso inicial de la muestra;

V_r = volumen de solución evaporado;

V_b = volumen en blanco (ciego) evaporado;

V_i = volumen inicial de disolvente.

La fracción insoluble en o-xileno, a una temperatura de 0°C (soluble total), se expresa como porcentaje en peso, por mediación de la siguiente fórmula general:

$$XI\% = 100 - XS\% \quad (2)$$

en donde, los símbolos, tienen los siguientes significados:

XI% = porcentaje en peso de la fracción insoluble;

XS% = porcentaje en peso de la fracción soluble total;

ES 2 303 260 T3

Preparación del componente a)

Procedimiento general

- 5 Se procedió a preparar meso-dicloruro de dimetilsilandilbis-6-[2,5-dimetil-3-(2'-metil-fenil)ciclo-pentadienil-[1,2-b]-tiofen]zirconio (A-1), en concordancia con el documento de patente internacional WO 01/44 318.

Polimerización

- 10 La mezcla del catalizador, se preparó procediendo a disolver 3 mg del metaloceno (A-1) en 4-8 ml de tolueno, con la cantidad apropiada de solución MAO (factor de relación de $\text{Al(MAO)/Zr} = 500$), obteniéndose una solución, la cual se agitó durante un transcurso de tiempo de 10 minutos, a la temperatura ambiente, antes de introducirse en la autoclave.
- 15 Se procedió a cargar 6 mmol de Al(i-Bu)_3 (TIBA) (como una solución 1 M en hexano) y 1350 g de 1-buteno, a la temperatura ambiente, en una autoclave de acero inoxidable, de 4 litros de capacidad, provista de doble manta, equipada con un agitador de accionamiento magnético, y un vial de acero inoxidable, de 35 ml de capacidad, conectado a un termostato, para el control de la temperatura, y previamente purificado mediante el lavado con una solución de Al(i-Bu)_3 en hexanos, y secado a una temperatura de 50°C, en una corriente de nitrógeno. Se procedió, a continuación,
- 20 a ajustar la temperatura de la autoclave, mediante termostato, a la temperatura de polimerización reportada en la tabla 1 y, el sistema catalizador, preparado de la forma que se ha descrito anteriormente, arriba, se inyectó en la autoclave, por mediación de una presión de nitrógeno, a través del vial de acero inoxidable. La polimerización, se llevó a cabo a una temperatura constante, durante un transcurso de tiempo de 1 hora. A continuación, se procedió a interrumpir la agitación; la presión, en el interior de la autoclave, se elevó a un valor de 20 bar-g, con nitrógeno. Se procedió a abrir la
- 25 válvula de descarga del fondo y, la mezcla de 1-buteno/poli-1-buteno, se descargó al interior de un tanque de acero, que contenía agua, a una temperatura de 70°C. A continuación, se desconectó el calentamiento del tanque y se introdujo un flujo de nitrógeno, a una presión de 0,5 bar-g. Después de haber procedido a enfriar a la temperatura ambiente, el tanque de acero, se abre y, se recolecta el polímero húmedo. El polímero húmedo, se seca en un horno, bajo la acción de presión reducida, a una temperatura de 70°C. Los polímeros obtenidos, se extrajeron con éter dietílico, en concordancia con el procedimiento descrito anteriormente, arriba. Las muestras, resultaron ser completamente solubles
- 30 en éter dietílico (100%).

Las condiciones de polimerización y los datos de caracterización de los polímeros obtenidos, se reportan en la tabla 1.

TABLA 1

Comp.	$T_{\text{pol}}^{\circ}\text{C}$	Actividad $\text{Kg}_{\text{PB}}/\text{g}_{\text{Met. b}}$	I. V. (dl/g, THN)	M_w/M_n	rr%	Ental- pía (ΔH_f)	Crista- linidad (IR)
a1	60	86	1,8	2,5	29,1	n.det.	0,026
a2	70	124	1,3	2,6	28,5	n.det.	0,023
n.det. no detectable							

55 Preparación del componente b)

El componente b), se preparó en concordancia con el procedimiento descrito en el documento de patente internacional WO 02/100 908, de la siguiente forma:

- 60 Se procedió a preparar rac-dicloruro de dimetilsilandilbis-6-[2,5-dimetil-3-(2'-metil-fenil)ciclo-pentadienil-[1,2-b]-tiofen]zirconio (A2), en concordancia con el documento de patente internacional WO 01/44 318.

- La mezcla del catalizador, se preparó procediendo a disolver 3 mg del metaloceno (A-2) en 4-8 ml de tolueno, con la cantidad apropiada de solución MAO (factor de relación de $\text{Al(MAO)/Zr} = 500$), obteniéndose una solución,
- 65 la cual se agitó durante un transcurso de tiempo de 10 minutos, a la temperatura ambiente, antes de introducirse en la autoclave.

ES 2 303 260 T3

Se procedió a cargar 6 mmol de $\text{Al}(\text{i-Bu})_3$ (TIBA) (como una solución 1 M en hexano) y 1350 g de 1-buteno, a la temperatura ambiente, en una autoclave de acero inoxidable, de 4 litros de capacidad, provista de doble manta, equipada con un agitador de accionamiento magnético, y un vial de acero inoxidable, de 35 ml de capacidad, conectado a un termostato, para el control de la temperatura, y previamente purificado mediante el lavado con una solución de $\text{Al}(\text{i-Bu})_3$ en hexanos, y secado a una temperatura de 50°C, en una corriente de nitrógeno. Se procedió, a continuación, a ajustar la temperatura de la autoclave, mediante termostato, a la temperatura de polimerización reportada en la tabla 1 y, el sistema catalizador, preparado de la forma que se ha descrito anteriormente, arriba, se inyectó en la autoclave, por mediación de una presión de nitrógeno, a través del vial de acero inoxidable. La polimerización, se llevó a cabo a una temperatura constante, durante un transcurso de tiempo de 1 hora. A continuación, se procedió a interrumpir la agitación; la presión, en el interior de la autoclave, se elevó a un valor de 20 bar-g, con nitrógeno. Se procedió a abrir la válvula de descarga del fondo y, la mezcla de 1-buteno/poli-1-buteno, se descargó al interior de un tanque de acero, que contenía agua, a una temperatura de 70°C. Se procedió a desconectar el calentamiento del tanque y se introdujo un flujo de nitrógeno, a una presión de 0,5 bar-g. Después de haber procedido a enfriar a la temperatura ambiente, el tanque de acero, se abre y, se recolecta el polímero húmedo. El polímero húmedo, se seca en un horno, bajo la acción de presión reducida, a una temperatura de 70°C. Las muestras, resultaron ser completamente insolubles en éter dietílico (solubilidad en éter dietílico, 0%), en concordancia con el test de ensayo realizado tal y como se describe anteriormente, arriba.

Las condiciones de polimerización y los datos de caracterización de los polímeros obtenidos, se reportan en la tabla 2.

TABLA 2

Comp.	$T_{\text{pol}} \text{ } ^\circ\text{C}$	Actividad $\text{Kg}_{\text{PB}}/\text{g}_{\text{Met.h}}$	I.V. (dl/g, THN)	M_w/M_n	mmmm %	T_m $^\circ\text{C}$
b1	70	1326	1,3	2,2	>99	108

El componente b2), se preparó en concordancia con el ejemplo 1 del documento de patente internacional WO 03/099 883. Las características del homopolímero de 1-buteno obtenido, se reportan en la tabla 3.

TABLA 3

Comp.	I.V. (dl/g, THN)	M_w/M_n	mmmm %	T_m $^\circ\text{C}$
b2	1,3	5,1	>97%	116

Preparación de las composiciones

Procedimiento general

Se procedió a coextrusionar varias combinaciones de los componentes a) y b) descritos anteriormente, arriba, utilizando una extrusora Brandbury. Se añadió, como catalizador, un porcentaje de un 0,1%, en peso, de Inorganox® 1010, en cada composición. Estas composiciones, se sometieron a tests de ensayo, correspondientemente en concordancia con las normas ASTM D 5023, ISO 527, ISO 868 e ISO 178.

Para éste último, las placas moldeadas mediante compresión, se sometieron a envejecimiento artificial en autoclave, a una presión de 2000 bar, durante 10 minutos, en un baño de aceite, a la temperatura ambiente. La caracterización de la composición, se reporta en la tabla 4.

ES 2 303 260 T3

TABLA 4

5		Comp.1	Comp.2	Comp.3	Comp.4	Comp.5
10	Componente a), % en peso (especie)	50(a1)	50(a2)	50(a1)	50(a1)	50(a1)
15	Componente b), % en peso (especie)	50(b2)	50(b2)	50(b1)	50(b1)	50(b2)
20	Módulo de elasticidad a la tracción (MPa)	n. d.	n. d.	78	30	6
25	Módulo de elasticidad a la flexión (MPa)	n. d.	n. d.	38	16	8
30	Alargamiento a la rotura (%)	446	399	514	615	796
35	Resistencia a la rotura (MPa)	9,6	12	11,7	9,9	6
40	Dureza Shore a (D)	n.d.	n.d.	70	64	60
	Punto de fusión (°C)	116	116	108	108	108
	n. d. no disponible					

Composiciones del reactor

Sistema catalizador

El sistema catalizador, se preparó en concordancia con el procedimiento descrito en "Ejemplo 1, Preparación del sistema catalizador C-1", de la patente europea EP 04101020.8, utilizando 4,5 mg de una mezcla de A-1 y A-2, 1:1; Altot/Zr 200, y un valor de relación Metilalumoxano (MAO)/Triisobutylaluminio (TIBA) 2:1.

Polimerización de 1-buteno

Procedimiento general

Se utiliza una autoclave de 4 l de capacidad, de acero inoxidable, provista de doble manta, equipada con un agitador de accionamiento magnético, y un sistema de control y registro de flujo. Todos los flujos, presión y temperatura, en la autoclave, se controlan vía DSC PC. Antes de cada test de ensayo, la autoclave, se limpia con nitrógeno caliente (1,5 bar-g N₂, a una temperatura de 70°C, durante un transcurso de tiempo de 1 hora). A continuación, se procedió a cargar 1350 g de 1-buteno y 6 mmol de Al(i-Bu)₃ (TIBA) (como una solución 1 M en hexano), a la temperatura ambiente. Se procedió, a continuación, a ajustar la temperatura de la autoclave, mediante termostato, a la temperatura de polimerización y, la solución que contenía la mezcla de catalizador/cocatalizador, preparada de la forma que se ha descrito anteriormente, arriba, se inyectó en la autoclave, por mediación de una presión de nitrógeno, a través del vial de acero inoxidable. La polimerización, se llevó a cabo a una temperatura de 70°C, durante un transcurso de tiempo de 1 hora. A continuación, se procedió a interrumpir la agitación y, la presión, en el interior de la autoclave, se elevó a un valor de 20 bar-g, con nitrógeno. Se procedió, a descargar la mezcla de 1-buteno/poli-1-buteno, desde la válvula de descarga del fondo, al interior de un tanque de acero, que contenía agua, a una temperatura de 70°C. Se desconectó el calentamiento del tanque y se introdujo un flujo de nitrógeno, a una presión de 0,5 bar-g. Después de haber procedido a

ES 2 303 260 T3

enfriar a la temperatura ambiente, el tanque de acero, se abre y, se recolecta el polímero húmedo. El polímero húmedo, se seca en un horno, bajo la acción de presión reducida, a una temperatura de 70°C. Las condiciones de polimerización y los datos de caracterización de los polímeros obtenidos, se reportan en la tabla 5.

TABLA 5

Comp.	Actividad Kg/g _{met} *h)	I.V. (dl/g. THN)	M _w /M _n	T _m (II) °C	(ΔH _f) (II) J/g	(ΔH _c) (II) J/g
6*	98,7	1,4	2,0	106,5	19,2	-18,3
* Solución catalizadora envejecida 24 horas						

La composición del reactor preparada anteriormente, arriba, se sometió a extracción con xileno, a una temperatura de 0°C, en concordancia con el procedimiento descrito anteriormente, arriba. La caracterización de las dos fracciones, se reporta, en la tabla 6.

TABLA 6

	Compo- sición	NMR%	I.V. (dl/g (THN)	M _w /M _n	Entalpía (ΔH _f) .	Cristali- nidad (IR)	T _m °C
Comp. 6	Comp. a 43%	Π 29	1,4	2,0	n. d.	0,030	n. d.
	Comp. b 57%	mmmm98	1,4	2,0	n. det.	n.det.	106,5
n.d. no disponible							
n. det. no detectable							

La muestra de la composición del reactor, obtenida anteriormente, arriba, se sometió a extracción de Soxhlet, con éter dietílico, durante un transcurso de tiempo de 12 horas. A continuación, se procedió a evaporar el extracto, con objeto de aislar la fracción soluble. Esta fracción soluble en éter, ascendía a un valor del 28%, en peso, y era completamente amorfa, de otra manera que atáctica, y tenía una cristalinidad (IR) del 0,024%.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de 1-buteno, que comprende:

- 5 a) de un 5%, en peso, a un 95%, en peso, de un polímero atáctico basado en 1-buteno, seleccionado entre: homopolímero atáctico de 1-buteno, o un copolímero atáctico de 1-buteno que contiene hasta un 50%, molar, de una o más alfa-olefinas seleccionadas de entre etileno, propileno y alfa-olefinas de la fórmula $\text{CH}_2=\text{CHZ}$, en donde, Z, es un grupo alquilo $\text{C}_3\text{-C}_{10}$; que tiene las siguientes características:
- 10 i) distribución del peso molecular M_w/M_n , igual o inferior a 4, medida mediante GPC;
- ii) triadas rr, medidas mediante ^{13}C -NMR, comprendidas dentro de unos porcentajes situados entre el 5% y el 50%;
- 15 iii) ninguna entalpía de fusión detectable en colorimetría de exploración diferencial (DSC);
- iv) viscosidad intrínseca (IV) medida en tetrahidronaftaleno (THN) a una temperatura de 135°C, comprendida entre 0,85 dl/g y 5,0 dl/g; y
- 20 v) cristalinidad infrarroja, inferior a un 5%, medida a partir del espectro de absorción por infrarrojos, de una película fina del polímero, de aproximadamente 1 mm, utilizando las absorciones A, a 1221 cm^{-1} , y a 1151 cm^{-1} , en la ecuación:

$$\text{cristalinidad} = \frac{\left(\frac{A_{1221}}{A_{1151}} \right)_{\text{sólido}} - 0.76}{5.43 - 0.76}$$

- 30 b) de un 5%, en peso, a un 95%, en peso, de un polímero isotáctico basado en 1-buteno, seleccionado entre homopolímero isotáctico de 1-buteno, copolímero isotáctico de 1-buteno que contiene hasta un 5%, molar, de unidades derivadas de etileno, copolímero isotáctico de 1-buteno que contiene hasta un 50%, molar, de unidades derivadas de propileno o un copolímero isotáctico de 1-buteno, y una o más alfa-olefinas de la fórmula $\text{CH}_2=\text{CHZ}$, en donde, Z, es un grupo alquilo $\text{C}_3\text{-C}_{10}$, que contiene hasta un 20%, molar, de unidades derivadas de las citadas alfaolefinas; que tiene las siguientes características:

- i) pentadas isotácticas (mmmm), medidas mediante ^{13}C -NMR, superiores a un 80%;
- 40 ii) punto de fusión, superior a 80°C, medido mediante el
- iii) calorímetro de exploración diferencial; y
- 45 iv) viscosidad intrínseca (IV) medida en tetrahidronaftaleno (THN) a una temperatura de 135°C, comprendida entre 0,10 dl/g y 5,0 dl/g.

2. La composición de polímeros de 1-buteno, según la reivindicación 1, en donde, el componente a), se encuentra dotado de las siguientes características:

- 50 i) distribución del peso molecular M_w/M_n , inferior a 3;
- ii) triadas rr, comprendidas dentro de unos porcentajes situados entre el 20% y el 30%;
- iv) viscosidad intrínseca (IV) medida en tetrahidronaftaleno (THN) a una temperatura de 135°C, comprendida entre 1,0 dl/g y 5,0 dl/g; y
- 55 v) cristalinidad infrarroja, inferior a un 0,3%.

3. La composición de polímeros de 1-buteno, según las reivindicaciones 1 ó 2, en donde, el componente b), se encuentra dotado de las siguientes características:

- 60 i) pentadas isotácticas (mmmm), medida mediante ^{13}C -MMR, mayores de un 85%;, distribución del peso molecular M_w/M_n , inferior a 3;
- ii) punto de fusión, mayor de 90°C; y
- 65 iv) viscosidad intrínseca (IV) medida en tetrahidronaftaleno (THN) a una temperatura de 135°C, comprendida entre 0,5 dl/g y 4 dl/g.

4. La composición de polímeros de 1-buteno, según la reivindicación 3, en donde, el componente b), tiene una distribución del peso molecular (Mw/Mn), igual o inferior a 5.

5. La composición de polímeros de 1-buteno, según la reivindicación 3, en donde, el componente b), tiene una distribución del peso molecular (Mw/Mn), mayor de 3.

6. La composición de polímeros de 1-buteno, según una cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en donde, el componente a), es un homopolímero atáctico de 1-buteno.

7. La composición de polímeros de 1-buteno, según una cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en donde, el componente b), es un homopolímero isotáctico de 1-buteno.

8. La composición de polímeros de 1-buteno, según una cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en donde, el componente a), se encuentra comprendido dentro de unos márgenes que van del 20% al 80%, en peso, y el componente b), se encuentra comprendido dentro de unos márgenes que van del 80% al 20%, en peso.

9. Un procedimiento para la producción de una composición de polímeros de 1-buteno, tal y como se describe en las reivindicaciones 1-8, que comprende la etapa de obtener:

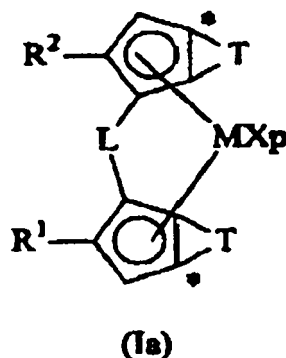
a) de un 5%, en peso, a un 95%, en peso, de un polímero basado en 1-buteno, seleccionado entre: homopolímero atáctico de 1-buteno, o un copolímero atáctico de 1-buteno que contiene hasta un 50%, molar, de una o más alfa-olefinas seleccionadas de entre etileno, propileno y alfa-olefinas de la fórmula $\text{CH}_2=\text{CHZ}$, en donde, Z, es un grupo alquilo $\text{C}_3\text{-C}_{10}$, que tiene las características descritas en la reivindicación 1, procediendo a poner en contacto uno o más monómeros, bajo condiciones de polimerización, en presencia de un sistema catalizador que contiene por lo menos un compuesto orgánico de metal de transición; y

b) de un 5%, en peso, a un 95%, en peso, de un polímero isotáctico basado en 1-buteno, seleccionado entre homopolímero isotáctico de 1-buteno, copolímero isotáctico de 1-buteno que contiene hasta un 5%, molar, de unidades derivadas de etileno, copolímero isotáctico de 1-buteno que contiene hasta un 50%, molar, de unidades derivadas de propileno o un copolímero isotáctico de 1-buteno, y una o más alfa-olefinas de la fórmula $\text{CH}_2=\text{CHZ}$, en donde, Z, es un grupo alquilo $\text{C}_3\text{-C}_{10}$, que contiene hasta un 20%, molar, de unidades derivadas de las citadas alfaolefinas, que tiene las características descritas en la reivindicación 1, procediendo a poner en contacto uno o más monómeros, bajo condiciones de polimerización, en presencia de un sistema catalizador que contiene por lo menos un compuesto orgánico de metal de transición;

caracterizado por el hecho de que, los componentes a) y b), se obtienen simultáneamente, en el mismo reactor.

10. El procedimiento para la producción de una composición de polímeros de 1-buteno, según la reivindicación 9, que comprende la etapa de polimerizar 1-buteno y, opcionalmente, etileno, propileno o una o más alfa-olefinas de la fórmula $\text{CH}_2=\text{CHZ}$, en donde, Z, es un grupo alquilo de la fórmula $\text{C}_3\text{-C}_{10}$, en presencia de un sistema catalítico obtenible procediendo a poner en contacto:

a) por lo menos un compuesto de metaloceno de la fórmula (Ia), en su forma meso o semejante a meso



en donde,

M, es un átomo de un metal de transición, seleccionado de entre aquéllos que pertenecen al grupo 3, 4, 5, 6, ó a los grupos de los lantánidos o actínidos de la tabla periódica de los elementos; siendo M, de una forma preferible, titanio, zirconio o hafnio;

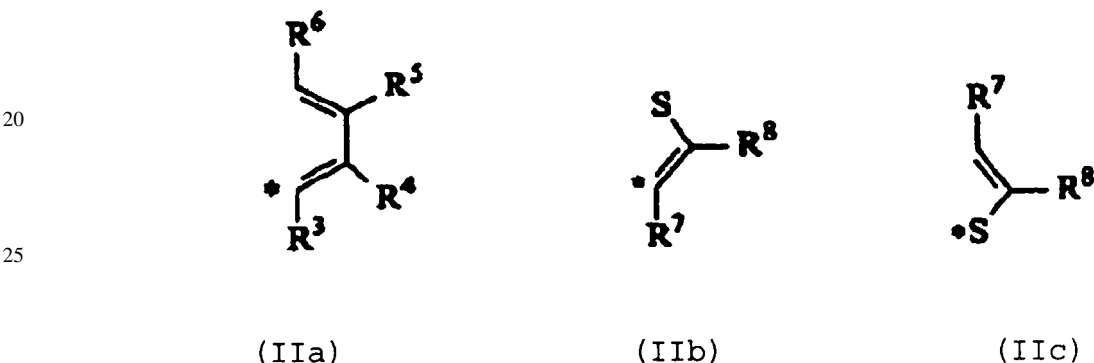
p, es un número entero que va de 0 a 3, siendo p, de una forma preferible, igual 2, siendo igual al estado formal de oxidación del metal M, menos 2;

X, igual o diferente, es un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, o un grupo R, OR, OSO₂CF₃, OCOR, SR, NR₂ ó PR₂, en donde, R, son radicales alquilo C₁-C₄₀, alqueniilo C₂-C₄₀, alquinilo C₂-C₄₀, arilo C₆-C₄₀, alquilarilo C₇-C₄₀ ó arilalquilo C₇-C₄₀, lineales o ramificados, cíclicos o acíclicos; que contienen opcionalmente heteroátomos que pertenecen a los grupos 13-17 de la tabla periódica de los elementos; o dos X, pueden opcionalmente formar un radical butadienilo, sustituido o no sustituido, o un grupo OR'O, en donde, R', es un radical divalente seleccionado de entre los radicales alquilideno C₁-C₄₀, arilideno C₆-C₄₀, alquilarilideno C₇-C₄₀ y arilalquilideno C₇-C₄₀;

L, es un radical hidrocarburo divalente, que contiene opcionalmente heteroátomos que pertenecen a los grupos 13-17 de la tabla periódica de los elementos o un radical sililideno divalente, que contiene hasta 5 átomos de silicio;

R¹ y R², iguales o diferentes la una con respecto a la otra, son radicales hidrocarburo C₁-C₄₀ que contienen opcionalmente heteroátomos que pertenecen a los grupos 13-17 de la tabla periódica de los elementos;

T, igual o diferente la una con respecto a la otra, es una porción de la fórmula (IIa), (IIb) ó (IIc):



en donde, el átomo marcado con el símbolo *, enlaza al átomo marcado con el mismo número, en el compuesto de la fórmula (Ia);

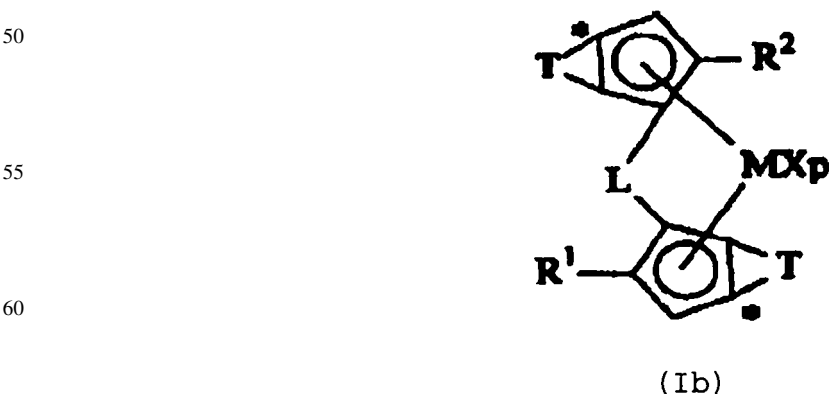
R³, es un radical hidrocarburo C₁-C₄₀, que opcionalmente, contiene heteroátomos que pertenecen a los grupos 13-17 de la tabla periódica de los elementos;

R⁴ y R⁶, iguales o diferentes la una con respecto a la otra, son átomos de hidrógeno o radicales hidrocarburo C₁-C₄₀ que contienen opcionalmente heteroátomos que pertenecen a los grupos 13-17 de la tabla periódica de los elementos;

R⁵, es un radical hidrocarburo C₁-C₄₀, que opcionalmente, contiene heteroátomos que pertenecen a los grupos 13-17 de la tabla periódica de los elementos;

R⁷ y R⁸, iguales o diferentes la una con respecto a la otra, son átomos de hidrógeno o radicales hidrocarburo C₁-C₄₀ que contienen opcionalmente heteroátomos que pertenecen a los grupos 13-17 de la tabla periódica de los elementos;

b) por lo menos un compuesto de metalloceno de la fórmula (Ib), en la forma racémica (rac) o en la forma semejante a racémica



en donde, R¹, R², T, L, M, X y p, se han descrito anteriormente, arriba; y en donde, R¹, R², T, L, M, X y p, se han descrito también, anteriormente, arriba; y en donde, los átomos marcados con el símbolo *, enlazan al átomo marcado con el mismo símbolo en las porciones de las fórmulas (IIa), (IIb) ó (IIc)

ES 2 303 260 T3

c) un alumoxano o un compuesto capaz de formar un catión de alquil-metaloceno; y opcionalmente.

11. El procedimiento, según la reivindicación 10, en donde, el sistema catalizador, contiene adicionalmente un compuesto de organo-aluminio.

12. La composición de polímeros de 1-buteno, según una cualquiera de las reivindicaciones 1-8, susceptible de poderse obtener mediante el procedimiento de la reivindicación 10, en donde, la distribución del peso molecular (M_w/M_n) de la composición, es inferior a 3,5.