



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 333 405**

51 Int. Cl.:
C08F 210/16 (2006.01)
C08F 210/18 (2006.01)
C08F 4/6592 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **01304824 .4**
96 Fecha de presentación : **31.05.2001**
97 Número de publicación de la solicitud: **1162214**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **12.12.2001**

54 Título: **Procedimiento para preparar elastómero de etileno propileno.**

30 Prioridad: **08.06.2000 CA 2311068**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
22.02.2010

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
22.02.2010

73 Titular/es: **Nova Chemicals (International) S.A.**
2, Chemin des Mazots
1700 Fribourg, CH

72 Inventor/es: **Wang, Qinyan y**
Brown, Stephen John

74 Agente: **Ponti Sales, Adelaida**

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).

ES 2 333 405 T3

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para preparar elastómero de etileno propileno.

5 Esta invención se refiere a un procedimiento de polimerización de una solución para la preparación de elastómeros de etileno propileno usando un sistema de catalizador de sitio único comparativamente barato. El catalizador del presente procedimiento es un complejo organometálico de Grupo 4 no enlazado que tiene un ligando de ciclopentadienilo y un ligando de nitrógeno monosustituido. También se requiere un activador de boro.

10 Los elastómeros de etileno propileno (EP) son productos de comercio ampliamente disponibles que se preparan mediante la copolimerización de etileno, propileno y (óptimamente) una pequeña cantidad de un monómero de dieno. Los copolímeros que contienen por lo menos un 20% en peso de unidades de propileno distribuidas aleatoriamente son substancialmente menos cristalinos que los homopolímeros de polietileno o polipropileno termoplásticos típicos. Una combinación de baja cristalinidad y alto peso molecular generalmente proporciona propiedades elastoméricas en estos
15 polímeros. Estos elastómeros se usan en muchas aplicaciones tales como membranas (para materiales de techo o para revestimientos o para revestimientos de estanques); componentes de mezcla para la preparación de termoplásticos “endurecidos” (tales como polipropileno “endurecido” y nylon endurecido) y, en particular, piezas de automóviles. Ejemplos de piezas de automóviles que están hechas a partir de elastómeros de etileno propileno incluyen correas, sellos, mangueras y flancos de neumáticos.

20 Los elastómeros de etileno propileno también pueden incluir una pequeña cantidad de dieno. Esto deja una insaturación residual en el elastómero que se puede utilizar de manera útil para preparar compuestos “vulcanizados” o “curados”. Estos elastómeros se llaman típicamente “EPDM”.

25 Los elastómeros EP y/o EPDM generalmente requieren un peso molecular promedio (“Mw”) de por lo menos 60.000 para proporcionar una resistencia a la tracción suficiente para su uso en aplicaciones de automóviles. Estos elastómeros se pueden producir en procedimientos de polimerización de fangos y soluciones.

30 Los procedimientos de polimerización de fangos son particularmente adecuados para la preparación de elastómeros de etileno propileno (dieno) de peso molecular extremadamente alto.

35 Los procedimientos de polimerización de soluciones son algo menos adecuados para la preparación de elastómeros de etileno propileno (dieno) de alto peso molecular porque la alta viscosidad de la solución de los elastómeros de alto peso molecular hace estas soluciones difíciles de manipular. Este problema se puede mitigar aumentando la temperatura de la solución. Sin embargo, la utilización de temperaturas de polimerización más altas generalmente aumenta el índice de las reacciones de terminación de la cadena y, así, disminuye el peso molecular del polímero.

40 Los elastómeros EP y EPDM convencionales se preparan típicamente con un sistema de catalizador Ziegler que comprende un metal del Grupo 4 ó 5 y un cocatalizador de alquilo aluminio (haluro). El vanadio es el metal generalmente preferido porque proporciona elastómeros que tienen un alto peso molecular. Los compuestos de vanadio de ejemplo incluyen haluros de vanadio (especialmente cloruro de vanadio), alcóxidos de vanadio y haluros oxi de vanadio (tal como VOCl_3). Estos compuestos de vanadio son baratos, pero no son particularmente activos.

45 Más recientemente, se ha propuesto la utilización de “catalizadores de sitio único”, tal como catalizadores de metalloceno, para la preparación de elastómeros EP o EPDM. Estos catalizadores son generalmente más caros que los componentes de vanadio simples descritos anteriormente. En particular, están implicados altos costes del catalizador debido al coste de la sintetización de los complejos del catalizador organometálico y/o cuando se utilizan grandes cantidades de cocatalizadores de alumoxano. En consecuencia, se requiere una alta actividad de polimerización (así
50 como la capacidad de producir polímeros EP y EPDM de alto peso molecular) si estos nuevos catalizadores han de proporcionar alternativas económicamente viables a los compuestos de vanadio.

55 Se han propuesto catalizadores de metalloceno enlazados (es decir, catalizadores que tienen un grupo de enlaces que está unido a dos ligandos de ciclopentadienilo o indenilo o fluorenilo) para la preparación de elastómeros EP. Ver, por ejemplo, las patentes US 4.871.705 (Hoel; de Exxon), US 5.229.478 (Floyd *et al.*; de Exxon) y US 5.491.207 (Hoel; de Exxon).

60 La utilización de metalloceno enlazado es potencialmente deseable porque estos catalizadores pueden ser más estables (es decir, menos propensos a la descomposición) que los catalizadores no enlazados bajo condiciones de polimerización de etileno propileno. Sin embargo, los metallocenos enlazados son comparativamente difíciles y caros de sintetizar. Además, estos catalizadores pueden provocar la formación de secuencias de polipropileno isostático en polímeros de etileno propileno (tal como se describe en la solicitud de patente europea EP 374 695; Davis *et al.*; de Polysar Ltd.) lo cual no es deseable para productos están pensados para utilizarse como elastómeros.

65 De una manera similar, la patente US 5.696.213 (Schiffino *et al.*; de Exxon) describe la preparación de EP y EPDM en un procedimiento de solución utilizando un catalizador de metalloceno del Grupo 4 de monociclopentadienilo cíclico (es decir, un catalizador que tiene un ligando enlazado (o “cíclico”) en la cual el grupo ciclopentadienilo forma parte del ligando de “enlace” (o “cíclico”) con otro átomo - tal como un grupo de 15 heteroátomos unidos al ligando

ES 2 333 405 T3

ciclopentadienilo y el metal del grupo 4 para formar el resto del ligando cíclico. Esta pretende también describe la utilización de un catalizador de bis indenilo hafnio enlazado.

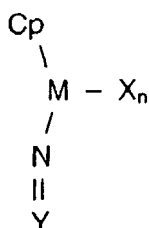
La técnica anterior contiene una pluralidad de ejemplos de procedimientos que forman polímero etileno-propileno elastomérico utilizando un catalizador basado en titanio. Los siguientes documentos describen todos la utilización de complejos de metal del grupo 4 teniendo un ligando ciclopentadienilo, un ligando de fosfinimina, en algunos casos heterosustituido, y un ligando que se puede activar. Todos los documentos también consideran la utilización de un activador basado en alumoxano o boro. La técnica anterior considera varias temperaturas de reacción: el documento WO-A-00 11048 describe un procedimiento de reactor dual entre 80 y 200°C; el documento WO-A-00 05236 describe un procedimiento que opera entre 100 y 320°C; el documento EP-A-881 233 describe un procedimiento de polimerización de un procedimiento de solución a 80°C o más; el documento WO-A-00 32653 del procedimiento opera entre 100 y 320°C y el documento WO-A-99 14250 describe un procedimiento de polimerización que opera entre 100 y 320°C.

Procedimiento para la preparación de un polímero de etileno-propileno elastomérico, en el que dicho procedimiento se caracteriza por realizarse bajo condiciones de polimerización de solución a una temperatura menor de 100°C en presencia de un sistema de catalizador que comprende:

1) un catalizador no enlazado que tiene un único ligando ciclopentadienilo y un ligando de nitrógeno monosustituido; y

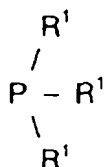
2) un activador de boro;

en el que dicho catalizador se define mediante la fórmula:

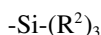


En la que Y se seleccionan entre el grupo que consiste en:

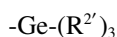
ai) un sustituyente de azufre definido mediante la fórmula:



En la que cada R^1 se selecciona independientemente entre el grupo que consiste en un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, radicales C_{1-20} hidrocarbilo que están no sustituidos mediante un también incluidos mediante un átomo de halógeno, un radical C_{1-8} alcoxi, un radical C_{6-10} arilo o ariloxi, un radical amido, un radical sililo de fórmula:



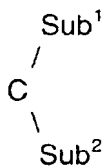
Donde cada R^2 se selecciona independientemente entre el grupo que consiste en hidrógeno, un C_{1-8} alquilo o radical alcoxi, radicales C_{6-10} arilo o ariloxi, y un radical germanilo de fórmula:



Donde $\text{R}^{2'}$ se selecciona independientemente entre el grupo que consiste en hidrógeno, un radical C_{1-8} alquilo o alcoxi, radicales C_{6-10} arilo o ariloxi, y un radical germanilo; y

ES 2 333 405 T3

aii) un sustituyente definido por la fórmula:



Donde cada uno de Sub¹ y Sub² se selecciona independientemente entre grupos consiste en hidrocarbilos que tienen entre 1 y 20 átomos de carbono; grupos sililo, grupos amido y grupos fosfido.

Cp es un ligando seleccionados del grupo que consiste en ciclopentadienilo, ciclopentadienilo sustituido, indenilo, indenilo sustituido, fluorenilo y fluorenilo sustituido;

X es un ligando que se puede activar y n es 1 ó 2, dependiendo de la valencia de M y de la valencia de X; y

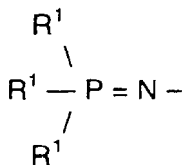
M es titanio, y en el que

dichos polímeros elastomérico se tienen un peso molecular promedio de por lo -60.000 en contenido de propileno de por lo menos un 20% en peso.

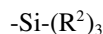
Tal como se ha indicado anteriormente, el procedimiento de esta invención debe utilizar un activador de boro. Tal como se describe posteriormente y se ilustra en los ejemplos, es particularmente preferido utilizar una pequeña cantidad del activador (especialmente una cantidad equimolar del catalizador y del activador). Esto puede proporcionar una ventaja de coste en comparación con la utilización más convencional de grandes excesos molares de cocatalizador de alumoxano. Además, aunque no se desea estar vinculado con esta teoría, se cree que los grandes excesos molares de alumoxano pueden provocar la degradación de los catalizadores esta invención bajo las condiciones requeridas para la polimerización de solución de elastómeros de etileno propileno. (Más particularmente, se postula que los grandes excesos molares de alumoxano pueden provocar interacciones o reacciones indeseables con la unión metal-nitrógeno de los catalizadores de esta invención, tal como la formación de grupos de enlaces y/o separación de la unión metal-nitrógeno).

El catalizador utilizado en el procedimiento de la presente invención es un complejo organometálico del grupo 4 que se caracteriza por tener un ligando ciclopentadienilo, un ligando de nitrógeno monosustituido (que es un ligando de fosfinimina o un ligando de quetimida) y por lo menos un ligando que se puede activar. Cada uno de estos ligando se describe en detalle a continuación.

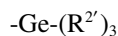
El catalizador preferiblemente contiene un ligando de fosfinimina está unido de manera covalente al metal. Este ligando se define mediante la fórmula:



En la que cada R¹ se selecciona independientemente entre el grupo que consiste en un átomo de hidrógeno, un átomo de, radicales hidrocarbilo C₁₋₂₀ que son no sustituidos o también sustituidos por un átomo de halógeno, un radical alcoxi C₁₋₈, un radical C₆₋₁₀ arilo o ariloxi, un radical amido, un radical sililo de fórmula:



En la que cada R² se selecciona independientemente entre el grupo que consiste en hidrógeno, un radical C₁₋₈ alquilo o alcoxi, radicales C₆₋₁₀ arilo o ariloxi, y un radical germanilo de fórmula:



Donde R^{2'} se selecciona independientemente entre el grupo que consiste en hidrógeno, un radical C₁₋₈ alquilo o alcoxi, radicales C₆₋₁₀ arilo o ariloxi, y un radical germanilo.

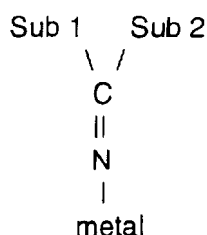
ES 2 333 405 T3

Este ligando contiene un “átomo de nitrógeno monosustituido” en el sentido de que solamente un átomo de azufre unido (de manera doble) al átomo de nitrógeno.

Las fosfiniminas preferidas son aquellas en las cuales cada R^1 es un radical hidrocarbilo. Una fosfinimina particularmente preferida es fosfinimina tri-(butilo terciario) (es decir donde cada R^1 es un grupo butilo terciario).

Tal como se usa aquí, el término “ligando de quetimida” se refiere a un ligando que: (a) está unido al metal de transición a través de una unión de metal-átomo de nitrógeno; (b) tiene un único sustituyente en el átomo de nitrógeno (donde este único sustituyente es un átomo de carbono está unido de manera doble con el átomo N); y (c) tiene dos sustituyentes (Sub 1 y Sub 2, descritos posteriormente) están unidos al átomo de carbono.

Las condiciones a, b y c se muestran a continuación:



Este ligando también contiene un átomo de nitrógeno monosustituido el sentido que solamente un átomo de carbono está unido (de manera doble) al átomo de hidrógeno.

Los sustituyentes “Sub 1” y “Sub 2” pueden ser los mismos o diferentes. Sustituyentes de ejemplo incluyen hidrocarbilos que tienen entre 1 y 20 átomos de carbono; grupos sililo, grupos amido y grupos fosfido. Por razones de coste y conveniencia se prefiere que estos sustituyentes sean ambos hidrocarbilos, especialmente alquilo simples y más preferiblemente butilo terciario.

Tal como se usa aquí, el término ligando de ciclopentadienilo se pretende que abarque ampliamente su significado convencional, particularmente un ligando que tiene un anillo de cinco carbonos que está unido al metal a través de una unión eta-5. Así, el término “ciclopentadienilo” incluye ciclopentadienilo no sustituido, ciclopentadienilo sustituido, indenilo no sustituido, indenilo sustituido, fluorenilo no sustituido y fluorenilo sustituido. Una lista de ejemplos de sustituyentes para un ligando ciclopentadienilo incluye el grupo de consiste en un radical C_{1-10} hidrocarbilo (cuyos sustituyentes son no sustituidos o también sustituidos); un átomo de halógeno, radical C_{1-8} alcoxi, un radical C_{6-10} arilo o ariloxi; un radical amido que está no sustituido como sustituido hasta con dos radicales C_{1-8} alquilo; un radical fosfido que está no sustituido o sustituido hasta con dos radicales C_{1-8} alquilo; radicales sililo de fórmula $-Si(R)_3$ en el que cada R se selecciona independientemente entre el grupo que consiste en hidrógeno, un radical C_{1-8} alquilo o alcoxi, radicales C_{6-10} arilo o ariloxi; radicales germanilo de fórmula $Ge(R)_3$ en la que R es tal como se define directamente anteriormente.

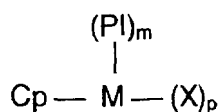
El catalizador utilizado en el procedimiento de esta invención debe contener también un ligando que se pueda activar. El término “ligando que se pueda activar” se refiere a un ligando que se puede activar mediante el activador de boro (una combinación del activador de boro con una pequeña cantidad de alumoxano) para facilitar la polimerización de la olefina. Ligandos que se pueden activar de ejemplo se selecciona independientemente entre el grupo que consiste en un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un radical C_{1-10} hidrocarbilo, un radical C_{1-10} alcoxi, un radical C_{5-10} arilo óxido; pudiendo ser cada uno de dichos radicales hidrocarbilo, alcoxi, y arilo óxido no sustituidos o también sustituidos mediante un átomo de halógeno, un radical C_{1-8} alquilo, un radical C_{1-8} alcoxi, un radical C_{6-10} arilo o ariloxi, un radical amido que está no sustituido o sustituido mediante hasta dos radicales C_{1-8} alquilo; un radical fosfido que está no sustituido o sustituido con hasta dos radicales C_{1-8} alquilo.

El número de ligando que se pueden activar pretende de la valencia del metal y de la valencia de ligando que se puede activar. El metal del catalizador preferidos titanio en su estado de máxima oxidación (es decir, 4^+) y los ligando los preferidos que se pueden activar son monoaniónicos (tal como un grupo hidrocarbilo - especialmente metilo). Así, el catalizador preferido contiene un ligando de fosfinimina, un ligando ciclopentadienilo y dos ligandos de cloruro (o metilo) unidos al titanio. En algunos casos, el metal del componente del catalizador puede no estar en el estado de máxima oxidación. Por ejemplo, un componente de titanio (III) podría contener solamente un ligando que se puede activar.

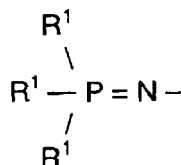
Los ligandos de “fosfinimina” y “quetimida” se ha descubierto que proporcionan elastómeros EP y/o EPDM de alto peso molecular bajo condiciones de polimerización de solución con una actividad sorprendentemente buena cuando se activan con un activador de boro. Los catalizadores de “fosfinimina” se prefieren debido a su actividad particularmente buena y por razones que serán evidentes bajo la consideración de los datos en los ejemplos. Más particularmente, los

ES 2 333 405 T3

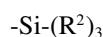
catalizadores más preferidos son complejos organometálicos de titanio en su máximo estado de oxidación que tienen un ligando de fosfinimina, un ligando de tipo ciclopentadienilo y dos ligandos que se pueden activar. Estos requerimientos se pueden describir de manera concisa utilizando la siguiente fórmula para el catalizador preferido:



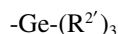
Donde: (a) M es Ti ; (b) PI es un ligando de fosfinimina definido por la fórmula:



En el que cada R^1 se selecciona independientemente entre el grupo que consiste en un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, radicales C_{1-20} hidrocarbilo que están no sustituidos o también sustituidos por un átomo de halógeno, un radical C_{1-8} alcoxi, un radical C_{6-10} arilo o ariloxi, un radical amido, un radical sililo de fórmula:



En el que cada R^2 se selecciona independientemente entre el grupo que consiste en hidrógeno, un radical C_{1-8} alquilo o alcoxi, radicales C_{6-10} arilo o ariloxi, y un radical germanilo de fórmula:



Donde $\text{R}^{2'}$ se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, un radical C_{1-8} alquilo o alcoxi, radicales C_{6-10} arilo o ariloxi, y un radical germanilo; (c) Cp es un ligando seleccionado entre grupo que consiste en ciclopentadienilo, ciclopentadienilo sustituido, indenilo, indenilo sustituido, fluorenilo, fluorenilo sustituido; y (d) X es un ligando que se pueda activar, y en el que: m es 1 y p es 2.

Los activadores de boro utilizados en esta invención, también indicados por parte de los expertos en la materia como “activadores iónicos”, son bien conocidos para su utilización con catalizadores de metaloceno. Ver, por ejemplo, la patente US 5.198.401 (Hlatky y Turner) y la patente US 5.132.380 (Stevens y Neithamer).

Aunque no se desea estar limitado por ninguna teoría, se piensa por parte de los expertos en la materia que los “activadores iónicos” inicialmente provocan la abstracción de uno o más de los ligandos que se pueden activar de una manera que ioniza el catalizador en un catión, a continuación proporciona un anión voluminoso, inestable, no coordinado que estabiliza en catalizador en una forma iónica. El anión voluminoso no coordinado permite que se produzca la polimerización de olefina en el centro del catalizador catiónico (presumiblemente debido a que el anión no coordinado es suficientemente inestable para ser desplazado por el monómero que coordina el catalizador). Los activadores de boro preferidos se describen en (i) - (iii) a continuación:

(i) compuestos de fórmula $[\text{R}^5]^+ [\text{B}(\text{R}^7)_4]^-$ donde B es un átomo de boro, R^5 es un hidrocarbilo aromático (por ejemplo catión trifenilo metilo) y cada R^7 se selecciona independientemente entre el grupo que consiste en radicales fenilo que están no sustituidos o sustituidos con entre 3 a 5 sustituyentes seleccionados entre el grupo que consiste en un átomo de flúor, un radical C_{1-4} alquilo o alcoxi que está no sustituido o sustituido con un átomo de flúor; y un radical sililo de fórmula $-\text{Si}-(\text{R}^9)_3$ donde cada R^9 se selecciona independientemente entre el grupo que consiste en un átomo de hidrógeno y un radical C_{1-4} alquilo; y

(ii) compuestos de fórmula $[(\text{R}^8)_t\text{ZH}]^+ [\text{B}(\text{R}^7)_4]^-$ donde B es un átomo de boro, H es un átomo de hidrógeno, Z es un átomo de nitrógeno o un átomo de azufre, t es 2 ó 3 y R^8 se selecciona entre el grupo que consiste en radicales C_{1-8} alquilo, un radical fenilo que está no sustituido o sustituido con hasta tres radicales C_{1-4} alquilo, o un R^8 tomado junto con el átomo de nitrógeno puede formar un radical anilinio y R^7 es como se define anteriormente; y

(iii) compuestos de fórmula $\text{B}(\text{R}^7)_3$ donde R^7 es tal como se ha definido anteriormente. [Nota: $\text{B}(\text{R}^7)_3$ no es un compuesto iónico. Aunque no se desea estar limitado por ninguna teoría, se cree que los compuestos de fórmula $\text{B}(\text{R}^7)_3$ extraen un ligando que se puede activar (L) de las especies del catalizador, formando así un anión no coordinado de fórmula $[\text{B}(\text{R}^7)_3\text{L}]^-$ donde L es un ligando que se puede activar tal como se ha descrito previamente aquí.

ES 2 333 405 T3

En los compuestos anteriores, preferiblemente R^7 es un radical pentafluorofenilo, R^5 es un catión trifenilmetilo, Z es un átomo de nitrógeno y R^8 es un radical C_{1-4} alquilo o R^8 tomando junto con el átomo de nitrógeno forma un radical anilinio que está sustituido con dos radicales C_{1-4} alquilo.

- 5 Aunque no se desea estar limitado por ninguna teoría, se postula que el activador de boro puede extraer uno o más ligandos que se pueden activar para ionizar el centro del catalizador en un catión, pero no para unirse de manera covalente con el catalizador y para proporcionar una distancia suficiente entre el catalizador y el activador de ionización para permitir que una olefina que se puede polimerizar entre en el sitio activo resultante.
- 10 Ejemplos de activadores de boro incluyen:
- trietilamonio tetra(fenil)boro,
- 15 tripropilamonio tetra(fenil)boro,
- tri(n-butil)amonio tetra(fenil)boro,
- trimetilamonio tetra(p-tolil)boro,
- 20 trimetilamonio tetra(o-tolil)boro,
- tributilamonio tetra(pentafluorofenil)boro,
- tripropilamonio tetra(o,p-dimetilfenil)boro,
- 25 tributilamonio tetra(m,m-dimetilfenil)boro,
- tributilamonio tetra(p-trifluorometilfenil)boro,
- 30 tributilamonio tetra(pentafluorofenil)boro,
- tri(n-butil)amonio tetra(o-tolil)boro,
- N,N-dimetilanilinio tetra(fenil)boro,
- 35 N,N-dietilanilinio tetra(fenil)boron,
- N,N-dietilanilinio tetra(fenil)n-butilboro,
- 40 N,N-2,4,6-pentametilanilinio tetra(fenil)boro,
- di-(isopropil)amonio tetra(pentafluorofenil)boro,
- diciclohexilamonio tetra(fenil)boro,
- 45 trifenilfosfonio tetra(fenil)boro,
- tri(metilfenil)fosfonio tetra(fenil)boro,
- 50 tri(dimetilfenil)fosfonio tetra(fenil)boro,
- tropilio tetraquispentafluorofenil borato,
- trifenilmetilio tetraquispentafluorofenil borato,
- 55 benceno (diazonio) tetraquispentafluorofenil borato,
- tropilio feniltrispentafluorofenil borato,
- 60 trifenilmetilio feniltrispentafluorofenil borato,
- benceno (diazonio) feniltrispentafluorofenil borato,
- tropilio tetraquis (2,3,5,6-tetrafluorofenil) borato,
- 65 trifenilmetilio tetraquis (2,3,5,6-tetrafluorofenil) borato,
- benceno (diazonio) tetraquis (3,4,5-trifluorofenil) borato,

ES 2 333 405 T3

tropilio tetraquis (3,4,5-trifluorofenil) borato,

benzeno (diazonio) tetraquis (3,4,5-trifluorofenil) borato,

5 tropilio tetraquis (1,2,2-trifluoroetenil) borato,

trifenilmetilio tetraquis (1,2,2-trifluoroetenil) borato,

benzeno (diazonio) tetraquis (1,2,2-trifluoroetenil) borato,

10 tropilio tetraquis (2,3,4,5-tetrafluorofenil) borato,

trifenilmetilio tetraquis (2,3,4,5-tetrafluorofenil) borato, y

15 benzeno (diazonio) tetraquis (2,3,4,5-tetrafluorofenil) borato.

Los activadores de boro comercialmente disponibles incluyen:

20 N,N-dimetilaniliniotetraquispentafluorofenil borato,

trifenilmetilio tetraquispentafluorofenil borato, y trispentafluorofenil borano.

25 El activador de boro señale preferiblemente al reactor sobre una base aproximadamente equimolar al titanio del catalizador. Se pueden utilizar relaciones molares de entre 0,5/1 a 3/1, con 1/1 a 1,2/1 siendo especialmente preferido. Podría ser permisible (pero derrochador y caro) utilizar grandes excesos molares del activador del boro.

30 No se pueden utilizar alumoxanos como el único cocatalizador en el procedimiento de esta invención (debido a la actividad comparativamente pobre bajo condiciones de polimerización de solución de etileno propileno, tal como se muestra en los ejemplos). Sin embargo, se pueden usar alumoxanos como un (segundo) cocatalizador y/o como un depurador de veneno.

El alumoxano puede ser de fórmula:



40 Donde cada R^4 se seleccione independientemente entre el grupo que consiste en radicales C_{1-20} hidrocarbilo y m es entre 0 y 50, preferiblemente R^4 es un radical C_{1-4} alquilo y m es entre 5 y 30. El metilalumoxano (o "MAO") en el que cada R es metilo es el alumoxano preferido.

Los alumoxanos son también artículos de comercio fácilmente disponibles como una solución en un solvente de hidrocarburo.

45 El alumoxano, cuando se utiliza, señale preferiblemente en una relación molar de aluminio y titanio (el catalizador) de entre 2:1 y 100:1.

50 Además, aunque no se desea estar limitado por ninguna teoría, se cree que la unión metal-hidrógeno de los catalizadores de esta invención puede ser susceptible de degradación/separación mediante venenos ácidos bajo las condiciones de polimerización de esta invención. Estos venenos pueden estar presentes en el solvente, monómeros o incluso en la solución de alumoxano (tal como aluminio alquilo residual). En consecuencia, tan y se prefirió utilizar una cantidad menor de una base como depurador para estos venenos. Se prefiere particularmente que esta base sea estéricamente voluminosa. Se prefieren aminas estéricamente voluminosas y/o alcoholes estéricamente voluminosos.

55 Los datos proporcionados son los ejemplos muestran un aumento de actividad sorprendente cuando se utiliza un alumoxano en combinación con el activador de boro (en comparación con el boro anterior, y en particular, en comparación con la pobre actividad obtenida cuando se utiliza el alumoxano anterior). Sin embargo, no se ha establecido de manera conclusiva si este resultado deseable que se ha provocado por la influencia "de activación" del alumoxano del catalizador, o por la mitigación de los efectos perjudiciales de los venenos del catalizador o alguna combinación de los mismos.

60 Los procedimientos de solución para la polimerización de elastómeros de etileno propileno son bien conocidos en la técnica. Estos procedimientos se realizan en presencia de un solvente de hidrocarburo inerte tal como un hidrocarburo C_{5-12} que puede estar no sustituido o sustituido por un grupo alquilo C_{1-4} tal como pentano, metilo pentano, hexano, heptano, octano, ciclohexano, metilciclohexano y nafta hidrogenada. Un ejemplo de un solvente adecuado que está comercialmente disponible es "Isopar E" (solvente alifático C_{8-12} , Exxon Chemical Co.).

El procedimiento de esta invención se realiza a una temperatura menor de 100°C, preferiblemente entre 20°C y 100°C. Tal como se ha indicado anteriormente, la utilización de una temperatura de polimerización mayor generalmente reducirá la viscosidad de la solución (lo cual es deseable) pero también reducirá el peso molecular (que puede ser deseable). Cuando la temperatura es menor de 100°C, se puede obtener una sorprendente combinación de una excelente actividad de polimerización y un excelente peso molecular.

La presente invención es un procedimiento que se utiliza para preparar co- y ter- polímeros de elastómero de etileno, propileno y opcionalmente uno o más monómeros de dieno. Generalmente, estos polímeros contendrán aproximadamente un 50 a aproximadamente un 80% en peso de etileno (preferiblemente aproximadamente del 50 al 60% en peso de etileno) y en correspondencia entre un 50 y un 20% en peso de propileno. Los elastómeros de esta invención también se pueden preparar con una pequeña cantidad de monómero de dieno para facilitar la reticulación o la vulcanización del elastómero - tal como es bien conocido por los expertos en la materia. El dieno está preferiblemente presente en cantidades de hasta el 10% en peso del polímero y más preferiblemente está presente en cantidades de aproximadamente el 3 al 7% en peso. El polímero resultante puede tener una composición que comprende un 40 al 75% en peso de etileno, entre el 50 al 15% en peso de propileno y hasta un 10% en peso de un monómero de dieno para proporcionar el 100% en peso del polímero. Ejemplos preferidos de dieno son dicitopentadieno, 1,4-hexadieno, 5-metileno-2-norborneno, 5-etilideno-2-norborneno y 5-vinil-2-norborneno, especialmente 5-etilideno-2-norborneno y 1,4-hexadieno.

Los monómeros se disuelven/dispersan en el solvente incluso antes de suministrarse al reactor (o para monómeros gaseosos, el monómero se puede suministrar al reactor de manera que se disolverá en la mezcla de reacción). Antes de la mezcla, el solvente y los monómeros se purifican generalmente para retirar los venenos potenciales del catalizador, tal como agua, oxígeno o impurezas de metal. La purificación del material de base sigue prácticas estándar de la técnica, por ejemplo, cribas moleculares, lechos de alúmina y catalizadores retirados de oxígeno se utilizan para la purificación de los monómeros. También el propio solvente (por ejemplo, metilo pentano, ciclohexano, hexano o tolueno) se trata preferiblemente de una manera similar.

El material de base se puede calentar o enfriar antes de suministrarse al reactor de polimerización. Monómeros adicionales y solvente se pueden añadir al segundo reactor (si se utiliza) y se puede calentar o enfriar.

Generalmente, los componentes del catalizador se pueden mezclar previamente en el solvente para la reacción o suministrarse como corrientes separadas a cada reactor. En algunos casos, puede ser deseable la mezcla previa para proporcionar un tiempo de reacción para los componentes del catalizador antes de introducir la reacción. Esta técnica de "mezcla en línea" se describe en una pluralidad de patentes a nombre de DuPont Canada Inc. (por ejemplo la patente US 5.589.555, publicada el 31 diciembre 1996).

El tiempo residencia en el reactor de polimerización dependerá del diseño y de la capacidad del reactor. Generalmente, los reactores deben funcionar bajo condiciones para conseguir una mezcla total de los reactantes. Se utiliza un proceso de polimerización de reactor global, se prefiere que entre un 20% y un 60% en peso del polímero final se polimerice en el primer reactor, con la polimerización de equilibrio en el segundo reactor. Al abandonar el reactor, el solvente se retira y el polímero resultante se acaba de una manera convencional.

También está dentro del alcance de esta invención la utilización de más de dos reactores de polimerización.

Ejemplos

Parte A

Procedimientos de polimerización por lotes (EP y EPDM)

Las reacciones de polimerización se realizaron en un reactor de 2 litros (reactor "Parr"). Todos los productos químicos (solvente, monómeros, catalizador y limpiador) se suministraron al reactor por lotes, excepto etileno, que se suministró bajo demanda. El flujo de etileno se controló utilizando un controlador de flujo de masa Hastings ajustado a una velocidad máxima de 10 slpm (litro estándar por minuto). Las corrientes de alimentación se purificaron antes de suministrarlas al reactor utilizando técnicas de purificación convencionales. Todos los componentes de reacción se almacenaron y manipularon bajo una atmósfera de nitrógeno o argón purificado. Se utilizó hexano purificado como solvente para la reacción. La reacción se monitorizó utilizando el software Labtech Notebook. Se consiguió el control de la temperatura a través de la utilización de un sistema de control de temperatura automático.

Se adquirieron metilalumoxanos comercialmente disponibles de Akzo-Nobel (nombres comerciales "PMAO-IP" y "MMAO-7"). Un activador de boro comercialmente disponible, $[\text{CPh}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (o "trifluoroborato"), se adquirió a Asahi Glass Inc. Monómero de dieno, 5-etilideno-2-norborneno (ENB) se adquirió a Aldrich y se destiló sobre CaH_2 . Se adquirió hexano a Aldrich como grado HPLC y se purificó mediante contacto con varios medios de absorción.

ES 2 333 405 T3

Se investigaron polimerizaciones a temperaturas que eran generalmente relevantes para la práctica comercial. Se añadió propileno en el reactor como un único incremento/lote en una cantidad de 77 ml para las polimerizaciones que se completaron a 65°C y 83 ml para aquellas polimerizaciones que se completaron a 80°C. La presión de reacción total fue de 772 kPa (112 libras por pulgada cuadrada (psig)) para las polimerizaciones a 65°C y 793 kPa (115 psig) para las polimerizaciones a 80°C. Para polimerizaciones EPDM, el monómero de dieno (ENB) se añadió en el reactor como un lote en una cantidad de 5 ml (excepto el experimento comparativo 61628, que se utilizaron 6,6 ml). Se utilizaron 640 ml de hexano como solvente. Las concentraciones del catalizador fueron entre 0,5 y 10 micromoles por litro, tal como se indica en las tablas (base Ti). Se utilizó MAO para alquilar los catalizadores, que se proporcionaron en forma de dicloruro (en relaciones Al/Ti de 20/1). Esto no se requirió para los catalizadores en una forma de dimetilo. Los catalizadores y los activadores se disolvieron en una pequeña cantidad de tolueno y se inyectaron en el reactor bajo presión. (El tolueno se adquirió a Aldrich y se purificó sobre cribas molares antes de su uso). El activador de boro se añadió en una cantidad equimolar (al metal de transición, Ti) a menos que se indique lo contrario. Se añadió un fenol impedido voluminoso, a saber, 2,6-di-terciario butil-4-etilo fenol, en algunos experimentos (tal como se muestra las tablas). Los ejemplos comparativos (utilizando MAO como único activador) se realizaron con relaciones Al/Ti de aproximadamente 300/1 a menos que se indique lo contrario. El tiempo de reacción fue de 30 minutos. Las reacciones se terminaron mediante la disolución de los gases de reacción con argón y enfriando el reactor. La solución del polímero se recogió en un cuenco de acero inoxidable y se dejó evaporar el solvente dejando detrás el polímero. Se calculó la actividad de polimerización en base al peso del polímero producido, la concentración del catalizador y la duración de la reacción. Los copolímeros EP se secaron en un horno de vacío durante cuatro horas aproximadamente 40°C; mientras que las muestras de EPDM se trataron con el procedimiento descrito posteriormente.

Antes de someterse a análisis, las muestras de EPDM se trataron previamente para retirar el ENB residual. El procedimiento es como sigue:

Se calentó trietileno glicol a 100°C y se hizo circular a través de una bobina de cobre que se sumergió en el baño de agua para mantener la temperatura del baño. El polímero se agitó suavemente durante el calentamiento. El polímero procesado se cortó en varias piezas más pequeñas para aumentar el área superficial de contacto con el baño. La muestra se sumergió para permitir su completa inmersión en el baño. El tiempo de tratamiento de la muestra típico fue de aproximadamente 90 minutos. El polímero se retiró del baño y se sumergió en etanol para retirar el agua. El volumen bruto de etanol se retiró del polímero mediante filtración a través de un embudo Buchner de vidrio sinterizado. A continuación se aisló el vacío, el embudo se cubrió con suficiente etanol para cubrir el polímero y el vacío se volvió a aplicar para retirar el etanol. El lavado se repitió una vez más para un total de tres lavados. El polímero se secó a continuación en un horno de vacío a 40°C durante toda la noche para retirar las trazas residuales de etanol.

Se analizaron ciertas muestras de polímero EP/EPDM mediante Viscometría GPC de alta temperatura (Waters 150-C) a 140°C en 1,2,4-triclorobenceno con una calibración universal.

Se analizaron ciertos polímeros EP/EPDM mediante espectroscopia NMR de protones (Bruck-300-DPS, 90°C en 1,2,3-triclorobenceno). Se utilizaron resonancias de metilo, metileno y metina para determinar la cantidad relativa de etileno y propileno. El contenido ENB de las muestras EPDM se calculó basado en la doble unión del terminal ENB.

Se utilizaron los siguientes catalizadores:

1. (Ciclopentadienil) Titanio (tri-terciario butil fosfinimina) dicloruro o “CpTiNpBu₃Cl₂”;
2. (Ciclopentadienil) Titanio (tri-terciario butil fosfinimina) dimetilo o “CpTiNpBu₃Me₂”; y
3. (Ciclopentadienil sustituido con pentafluorofenil) Titanio (tri-terciario butil fosfinimina) dicloruro o “CpC₆F₅TiNpBu₃Cl₂”.
4. (Pentametil ciclopentadienil) Titanio (di-terciario butil quetimida) dicloruro o “Cp*TiNctBu₂Cl₂”.
5. (Pentametil ciclopentadienil) Titanio (di-terciario butil quetimida) dimetilo o “Cp*TiNctBu₂Me₂”.
6. (Dimetil silil) (tetrametil ciclopentadienil) (terciario butil amido) titanio dimetilo o “Me₂SiC₅Me₄(N-t-Bu)TiMe₂” o “Catalizador de Geometría Restrignida”.

Las condiciones de polimerización y las propiedades del polímero se muestran en las tablas adjuntas.

Las siguientes apreciaciones se utilizan en las tablas.

1. A = actividad (gramos de polímero por mmol de catalizador por hora)
2. Mw = peso molecular promedio ($\times 10^{-3}$)
3. Mn = número peso molecular promedio ($\times 10^{-3}$)
4. Pd = polidispersidad = Mw/Mn

ES 2 333 405 T3

5. Contenido P = contenido del propileno del polímero (% en peso)

6. Contenido ENB = contenido ENB del polímero (% en peso)

7. c = comparativo

El experimento 1 es comparativo (ya que solamente se utilizó MAO como activador). El experimento inventivo 2 muestra el sorprendente aumento en la actividad cuando se utiliza un activador del boro como activador en lugar de MAO. Los experimentos 3 y 4 muestran que la utilización de MAO en combinación con un activador de boro proporciona un aumento adicional en la actividad.

A1. Polimerizaciones de etileno-propileno-ENB a 65°C con catalizadores de fosfinimina-Ciclopentadienilo

Experi- mento	Catalizador	Concen- tración de catali- zador (micro- molar)	Activador	A	Mn	Mw	Pd	Conte- nido P % en peso	ENB % en Texas
61729-c	CpTiNPtBu ₃ Cl ₂	10	MAO	33674	244,6	709,3	2,9	31,2	6,0
62011	CpTiNPtBu ₃ Me ₂	1,5	[CPh ₃] [B(C ₆ F ₅) ₄] ¹	127142	138	318	2,31	29	5,0
62014	CpTiNPtBu ₃ Cl ₂	1,0	[CPh ₃] [B(C ₆ F ₅) ₄] ²	185446	160	561	3,51	25	11,0
61983	CpTiNPtBu ₃ Cl ₂	1,24	[CPh ₃] (B(C ₆ F ₅) ₄) ³	334846	188,8	393,2	2,08	52,1	1,1
61999	CpC ₆ F ₅ TiNPtBu ₃ Cl ₂	0,50	[CPh ₃] [B(C ₆ F ₅) ₄] ³	247723	108	223	2,1	25	4,9
1. MAO como limpiador (a 1 mmol/L) 2. MAO añadido Al/Ti = 20/1 3. Con MAO y fenol impedido (relación molar Al/OH = 3,25/1)									

ES 2 333 405 T3

A.2 Polimerización de etileno y en propileno utilizando un catalizador de fosfinimina-ciclopentadienilo a 65°C

Extensión	Catalizador	Activador	A	Mw	Pd	Contenido P % en peso
61622-c	CpTiNPtBu ₃ Cl ₂	PMAO-IP	56309,65	465	2,2	36,5
61628-c	Me ₂ SiC ₅ Me ₄ (N- t-Bu)TiMe ₂	[CPh ₃] [B(C ₆ F ₅) ₄] ¹	36968,03	481	2,6	69
61632	CpTiNPtBu ₃ Me ₂	[CPh ₃] [B(C ₆ F ₅) ₄] ¹	187755,52	144	3	28,4
Nota: la concentración de catalizador era de 5 micromoles por litro para los experimentos mostrados en la tabla A.2. 1. MAO como limpiador (a 1 mmol/L)						

A.3 Polimerización de etileno y en propileno utilizando un catalizador de quetimida-ciclopentadienilo a 80°C

Extensión	Catalizador	Activador	A	Mw	Pd	Conte- nido P % en peso
61701-c	Cp*TiNCtBu ₂ Cl ₂	PMAO-IP ²	4320	505,8	1,95	89
61967	Cp*TiNCtBu ₂ Cl ₂	[CPh ₃] [B(C ₆ F ₅) ₄] ^{2,3}	134289	268	2,2	61
2. MAO añadido Al/Ti = 20/1 3. Con MAO y fenol impedido (relación molar Al/OH = 3,25/1)						

ES 2 333 405 T3

A.4 Polimerización de etileno y en propileno utilizando un catalizador de quetimida-ciclopentadienilo a 65°C

Extensión	Catalizador	Activador	A	Mw	Pd	Contenido P Content wt %	ENB % en peso
62015	$\text{Cp}^*\text{TiNctBu}_2\text{Cl}_2$	$[\text{CPh}_3]$ $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^{2,3}$	112823	257	2,77	44	4
62016	$\text{Cp}^*\text{TiNctBu}_2\text{Me}_2$	$[\text{CPh}_3]$ $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^1$	35143	556	4,7	54	5
62017	$\text{Cp}^*\text{TiNctBu}_2\text{Cl}_2$	$[\text{CPh}_3]$ $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^2$	27475	183	2,85	51	5
1. MAO como limpiador (a 1 mmol/L) 2. MAO añadido AL/Ti = 20/1 3. Con MAO y fenol impedido (relación molar Al/OH = 3,25/1)							

Parte B

Polimerización de solución

La polimerización de solución continua

Todos los experimentos de polimerización descritos a continuación se realizaron en un reactor de polimerización de solución continua. El proceso es continuo en todas las corrientes de alimentación (solvente, monómeros y catalizadores) y en la retirada del producto. Todas las corrientes de alimentación se purificaron antes del reactor mediante contacto con varios medios de absorción para retirar las impurezas asesinas del catalizador, tal como agua, oxígeno y materiales polares, tal como es conocido por los expertos en la materia. Todos los componentes almacenaron y manipularon bajo una atmósfera de nitrógeno purificado.

Todos los ejemplos a continuación se realizaron en un reactor con un volumen interno de 71,5 cm³. En cada experimento, la alimentación volumétrica al reactor se mantuvo constante y en consecuencia el tiempo de residencia en el reactor.

Las soluciones del catalizador se bombearon al reactor independientemente y no hubo ningún contacto previo entre el activador y el catalizador. Debido a la baja solubilidad de los catalizadores, el activador y MAO en ciclohexano, se prepararon soluciones en xileno purificado. El catalizador se activó *in-situ* (en el reactor de polimerización) a la temperatura de reacción en presencia de los monómeros para todos los experimentos excepto 2-447-2 y 2-447-11 (en los cuales el catalizador activador se contactaron previamente en tolueno fuera del reactor y a continuación se debieron al reactor bajo presión). Las polimerizaciones se realizaron en ciclohexano con una presión de 10-34 MPa (1500 psi). Se suministró etileno al reactor mediante un medidor de flujo de masa térmica calibrado en los índices mostrados en las tablas y se disolvió en el solvente de reacción antes del reactor de polimerización. El propileno también se mezcló previamente con el etileno antes de entrar en el reactor de polimerización. Bajo estas condiciones, la conversión del monómero es una variable dependiente controlada por la concentración del catalizador, la temperatura de reacción y la actividad del catalizador.

La temperatura interna del reactor se monitoriza mediante un termopar en el medio de polimerización y se puede controlar en el punto de justo requerido a +/- 0,5°C. Después del reactor, la presión se redujo desde la presión de reacción (10-34 MPa (1500 psi)) a la presión atmosférica. A continuación, el polímero sólido se recuperó como un fango en un solvente condensado y se secó mediante evaporación antes del análisis.

La conversión de etileno se determinó mediante una cromatografía de gas en línea con referencia al propano, que se utilizó como estándar interno. La constante del índice de polimerización promedio se calculó basada en el

ES 2 333 405 T3

tiempo de soporte del reactor, la concentración del catalizador en el reactor y la conversión de etileno y se expresa en l/(mmol*min).

$$\text{Índice de polimerización promedio (kp)} = (Q/100-Q) \times (1/(M)) \times (1/HUT)$$

Donde:

Q es el porcentaje de conversión de etileno;

[M] es la concentración de catalizador (metal) en el reactor expresada en mM; y

HUT es el tiempo de soporte del reactor en minutos.

B1. *Catalizadores de fosfinimina-ciclopentadienilo para polimerización desde etileno propileno*

Las condiciones de polimerización (incluyendo los índices de flujo del catalizador, el activador, MAO y monómeros y temperaturas de polimerización) se muestran en la tabla B-1.

Las entradas 2-448-1 a 2-448-9 (inclusive) son ejemplos comparativos en los cuales solamente se utilizó MAO como activador. Se observaron las constantes de actividad ("Kp" en la tabla 1) de 536 a 1336 l/mmol/min. Los experimentos inventivos 2-447-2 a 2-447-11 inclusive muestran que las actividades se aumentaron sustancialmente cuando se utilizó tritilo borato como activador.

Los datos del polímero se muestran en la tabla B1b.

B2. *Ejemplo comparativo - polimerización de etileno propileno utilizando un "catalizador de geometría restringida" - (dimetil sililo) (tetrametil ciclopentadienilo) (terciario butil amido) titanio dimetilo (o "Me₂SiC₅Me₄(N-t-Bu)TiMe₂")*

Las condiciones de polimerización se muestran en la tabla B2. Las actividades de polimerización son sustancialmente menores que las actividades de polimerización de los ejemplos inventivos mostrados en la tabla B1 anterior.

Los datos del polímero se muestran en la tabla B2b.

B3. *Polimerización de etileno propileno (Dieno) usando catalizadores de fosfinimina-ciclopentadienil*

Las condiciones de polimerización (incluyendo los índices de flujo de ENB) se muestran en la tabla B3. Los experimentos inventivos (utilizando activador de tritilo borato con MMAO-7) muestran una actividad sustancialmente mayor que la actividad de los experimentos comparativos (utilizando MAO como único activador).

Debe indicarse también que las figuras de actividad real de los experimentos de EPDM inventivos de este ejemplo son mucho menores que las figuras de actividad de otros experimentos EP similares en el ejemplo B1. Así, los datos muestran que la presencia del monómero de dieno tiene un efecto sustancialmente desactivador a las temperaturas de polimerización de este ejemplo. En consecuencia, se prefieren las temperaturas de polimerización inferiores (ilustrativas en la parte A).

Los datos del polímero se muestran en la tabla B3b.

B4. *Polimerizaciones de etileno propileno (Dieno) usando un catalizador de quetimida-ciclopentadienil*

Las condiciones de polimerización, incluyendo los índices de flujo ENB, se muestran en la tabla B4. Los datos de los polímeros se muestran en la tabla B4b.

La actividad de este sistema catalizador para polimerizaciones EPDM es buena bajo estas condiciones, pero sustancialmente menor que la actividad del catalizador de fosfinimina (ilustrado en B3).

TABLA B1 - Datos de polimerización

Extensión	Catalizador	Activador	2° coca- tali- zador	Flujo Propileno mL/min	Catali- zador Microm Conc. Reactor	Relación Activador	Relación 2° Coca- tali- zador	Kp l/mMol /min	Conversión Etileno Q (%)	Temp °C	Flujo Etileno g/min
2-448-1-c	CpTiNP(tBu) ₃ Cl ₂	Ninguno	MMAO-7	2,20	4,63	0,00	80,00	980,0	91,8	140	2,20
2-448-2-c	CpTiNP(tBu) ₃ Cl ₂	Ninguno	MMAO-7	24,40	3,24	0,00	80,00	1136,0	90,7	140	2,20
2-448-3-c	CpTiNP(tBu) ₃ Cl ₂	Ninguno	MMAO-7	8,60	3,24	0,00	80,00	932,0	88,9	140	2,20
2-448-4-c	CpTiNP(tBu) ₃ Cl ₂	Ninguno	MMAO-7	3,30	3,24	0,00	80,00	1336,0	92,0	120	1,70
2-448-5-c	CpTiNP(tBu) ₃ Cl ₂	Ninguno	MMAO-7	6,50	3,24	0,00	80,00	1001,0	89,6	120	1,70
2-448-6-c	CpTiNP(tBu) ₃ Cl ₂	Ninguno	MMAO-7	9,10	3,24	0,00	80,00	924,0	88,8	120	1,70
2-448-7-c	CpTiNP(tBu) ₃ Cl ₂	Ninguno	MMAO-7	2,40	4,63	0,00	80,00	771,0	90,4	100	1,20
2-448-8-c	CpTiNP(tBu) ₃ Cl ₂	Ninguno	MMAO-7	4,80	5,56	0,00	80,00	687,0	91,0	100	1,20
2-448-9-c	CpTiNP(tBu) ₃ Cl ₂	Ninguno	MMAO-7	7,20	5,56	0,00	80,00	536,0	88,7	100	1,20
2-447-2-c	CpTiNP(tBu) ₃ Cl ₂	Ph ₃ C B(C ₆ F ₅) ₄	MMAO-7	2,20	1,11	1,00	49,94	4056,0	92,3	140	2,20
2-447-3-c	CpTiNP(tBu) ₃ Cl ₂	Ph ₃ C B(C ₆ F ₅) ₄	MMAO-7	4,40	1,11	1,00	49,94	3534,2	91,2	140	2,20
2-447-4-c	CpTiNP(tBu) ₃ Cl ₂	Ph ₃ C B(C ₆ F ₅) ₄	MMAO-7	9,10	1,57	1,00	49,94	2445,7	91,0	140	2,20
2-447-5-c	CpTiNP(tBu) ₃ Cl ₂	Ph ₃ C B(C ₆ F ₅) ₄	MMAO-7	3,40	0,81	1,00	49,94	4249,4	90,1	120	1,70
2-447-6-c	CpTiNP(tBu) ₃ Cl ₂	Ph ₃ C B(C ₆ F ₅) ₄	MMAO-7	6,80	1,04	1,00	49,94	3052,6	89,4	120	1,70
2-447-7-c	CpTiNP(tBu) ₃ Cl ₂	Ph ₃ C B(C ₆ F ₅) ₄	MMAO-7	9,10	1,57	1,00	49,94	2395,8	90,9	120	1,70
2-447-8-c	CpTiNP(tBu) ₃ Cl ₂	Ph ₃ C B(C ₆ F ₅) ₄	MMAO-7	2,40	1,16	1,00	49,94	3317,9	91,1	100	1,20
2-447-9-c	CpTiNP(tBu) ₃ Cl ₂	Ph ₃ C B(C ₆ F ₅) ₄	MMAO-7	4,80	1,11	1,00	49,94	3325,0	90,7	100	1,20
2-447-10-c	CpTiNP(tBu) ₃ Cl ₂	Ph ₃ C B(C ₆ F ₅) ₄	MMAO-7	7,20	1,57	1,00	49,94	2580,8	91,5	100	1,20

Extensión	Catalizador	Activador	2° coca- tali- zador	Flujo Propileno mL/min	Catali- zador Microm Conc. Reactor	Relación Activador	Relación 2° Coca- tali- zador	Kp l/mMol /min	Conversión Etileno Q (%)	Temp °C	Flujo Etileno g/min
2-447-11-c	CpTiNP(tBu) ₃ Cl ₂	Ph ₃ C B(C ₆ F ₅) ₄	MMAO-7	4,40	1,11	1,00	49,94	3405,9	90,9	140	2,20

TABLA B1b - Datos Polímero

Extensión	Peso % C3	Mn	Mw	Pd
2-448-1-c				
2-448-2-c				
2-448-3-c	32,2	86	180	2,1
2-448-4-c				
2-448-5-c				
2-448-6-c	34,0	115	232	2,0
2-448-7-c	27,8	198	386	1,9
2-448-8-c	34,8	171	316	1,8
2-448-9-c	41,7	164	289	1,8
2-447-2-c				

Extensión	Peso % C3	Mn	Mw	Pd
2-447-3-c				
2-447-4-c	29,9	55	104	2,0
2-447-5-c				
2-447-6-c				
2-447-7-c	34,6	87	156	1,8
2-447-8-c	16,7	193	334	1,7
2-447-9-c	30,9	149	258	1,7
2-447-10-c	43,9	136	241	1,8
2-447-11-c				

TABLA B2 - Datos Polimerización

Extensión	Catalizador	Activador	2 nd Cocatalizador	Flujo Propileno mL/min	Catalizador MicroM Conc.	Relación Activador	Relación 2 nd Cocatalizador	Kp l/mMol/min	Conversión Etileno Q (%)	Temp °C	Flujo Etileno g/min
2-449-1-c	Me ₂ SiC ₃ Me ₄ (N-t-Bu)TiMe ₂	B(C ₆ F ₅) ₃	Ninguno	2,20	11,11	2,00	0,00	354,4	91,3	140	2,20
2-449-2-c	Me ₂ SiC ₃ Me ₄ (N-t-Bu)TiMe ₂	B(C ₆ F ₅) ₃	Ninguno	4,70	11,11	2,00	0,00	303,5	89,9	140	2,20

Extensión	Catalizador	Activador	2 nd Cocatalizador	Flujo Propileno mL/min	Catalizador MicroM Conc.	Relación Activador	Relación 2 nd Cocatalizador	Kp l/mMol/min	Conversión Etileno Q (%)	Temp °C	Flujo Etileno g/min
2-449-4-c	Me ₂ SiC ₃ Me ₄ (N-t-Bu)TiMe ₂	B(C ₆ F ₅) ₃	Ninguno	3,50	13,89	2,00	0,00	305,2	91,8	120	1,70
2-449-5-c	Me ₂ SiC ₃ Me ₄ (N-t-Bu)TiMe ₂	B(C ₆ F ₅) ₃	Ninguno	6,70	13,89	2,00	0,00	206,8	88,4	120	1,70
2-449-6-c	Me ₂ SiC ₃ Me ₄ (N-t-Bu)TiMe ₂	B(C ₆ F ₅) ₃	Ninguno	1,70	13,89	2,00	0,00	325,0	92,3	120	1,70
2-449-7-c	Me ₂ SiC ₃ Me ₄ (N-t-Bu)TiMe ₂	B(C ₆ F ₅) ₃	Ninguno	1,20	13,89	2,00	0,00	280,4	91,2	100	1,20
2-449-8-c	Me ₂ SiC ₃ Me ₄ (N-t-Bu)TiMe ₂	B(C ₆ F ₅) ₃	Ninguno	2,40	13,89	2,00	0,00	295,7	91,6	100	1,20
2-449-9-c	Me ₂ SiC ₃ Me ₄ (N-t-Bu)TiMe ₂	B(C ₆ F ₅) ₃	Ninguno	4,80	13,89	2,00	0,00	244,7	90,0	100	1,20

TABLE B2b - Datos Polímero

Extensión	Peso % C3	Mn	Mw	Pd
2-449-1-c	20,4	20	48	2,4
2-449-2-c	46,8	13	31	2,3
2-449-4-c	54,5	14	33	2,4
2-449-5-c	62,4	14	28	2,0
2-449-6-c	37,4	16	39	2,5

Extensión	Peso % C3			Mn	Mw	Pd
2-449-7-c	33,1			25	66	2,6
2-449-8-c	48,9			17	52	3,0
2-449-9-c	66,1			18	49	2,7

TABLA B3 - Datos Polimerización

Extensión	Catalizador	Activa- dor	2° Coca- talizador	Flujo Propileno mL/min	Catalizador MicroM Conc. Reactor	Relación Activador	Relación 2° Cocata- lizador	Kp l/nMol/min	Conversión Etileno Q (%)	Temp °C	Flujo Etileno g/min	ENB Ml/mi n
2-483-1-c	CpTiNP(tBu) ₃ Cl ₂	Ninguno	MMAO-7	8,80	8,33	0,00	80,00	250,9	84,7	140	2,2	0,50
2-483-2-c	CpTiNP(tBu) ₃ Cl ₂	Ninguno	MMAO-7	4,80	10,19	0,00	80,00	144,9	79,6	100	1,2	0,27
2-483-3-c	CpTiNP(tBu) ₃ Cl ₂	Ph ₃ C B(C ₆ F ₅) ₄	MMAO-7	8,80	2,31	1,00	50,00	614,4	79,0	140	2,2	0,50
2-483-5-c	CpTiNP(tBu) ₃ Cl ₂	Ph ₃ C B(C ₆ F ₅) ₄	MMAO-7	4,80	2,31	1,00	50,00	708,3	81,3	100	1,2	0,27

TABLA B3b - Datos Polímero

Extensión	Peso % C3	Peso % ENB	Mn	Mw
2-483-1	28,4	5,0	85	157
2-483-2	24,5	6,5	183	364
2-483-3	26,9	5,7	69	164

Extensión	Peso % C3	Peso % ENB	Mn	Mw
2-483-5	31,0	6,0	189	377

TABLA B4 - Datos Polimerización

Estén-sión	Catalizador	Activador	2° Cocata-lizador	Flujo Propileno mL/min	Catalizador MicroM Conc. Reactor	Relación Activador	Relación 2° Cocata-lizador	Kp l/mMol/min	Conver-sión Etileno Q (%)	Temp °C	Flujo Etileno g/min	ENB ML/min
2-484-1-c	Cp*TiNC(tBu) ₂ Me ₂	Ph ₃ C B(C ₆ F ₅) ₄	Ninguno	2,40	18,52	1,00	0,00	348,4	94,5	100	1,2	0
2-484-2-c	Cp*TiNC(tBu) ₂ Me ₂	Ph ₃ C B(C ₆ F ₅) ₄	Ninguno	2,40	18,52	1,00	0,00	240,4	92,2	100	1,2	0,27
2-484-3-c	Cp*TiNC(tBu) ₂ Me ₂	Pt ₂ C B(C ₆ F ₅) ₄	Ninguno	2,40	9,26	1,00	0,00	353,6	89,7	100	1,2	0,13

TABLA B4b - Datos Polímeros

Extensión	Peso % C3	Peso % ENB	Mn	Mw
2-484-1-c	42,4	0,0	50	116
2-484-2-c	39,6	5,9	73	169
2-484-3-c	29,8	1,9	78	166

Referencias citadas en la descripción

Esta lista de referencias citadas por el solicitante está prevista únicamente para ayudar al lector y no forma parte del documento de patente europea. Aunque se ha puesto el máximo cuidado en su realización, no se pueden excluir errores u omisiones y la OEP declina cualquier responsabilidad en este respecto.

Documentos de patente citados en la descripción

- US 4871705 A, Hoel [0009]
- US 5229478 A, Floyd [0009]
- US 5491207 A, Hoel [0009]
- EP 374695 A, Davis [0010]
- US P5696213 A, Schiffino [0011]
- WO 0011048 A [0012]
- WO 0005236 A [0012]
- EP 881233 A [0012]
- WO 0032653 A [0012]
- WO 9914250 A [0012]
- US P5198401 A, Hlatky and Turner [0027]
- US P5132380 A, Stevens and Neithamer [0027]
- US P5589555 A [0045]

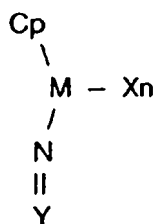
REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de un polímero de etileno-propileno elastomérico, donde dicho procedimiento se **caracteriza** por realizarse bajo condiciones de polimerización de solución a una temperatura menor de 100°C en presencia de un sistema catalizador que comprende:

1) un catalizador no enlazado que tiene un único ligando de ciclopentadienilo y obligando de nitrógeno monoaniónico monosustituido; y

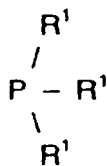
2) un activador de boro;

en el que dicho catalizador se define por la fórmula:

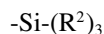


Donde Y se selecciona entre grupo consiste en:

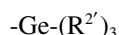
ai) un sustituyente de azufre definido por la fórmula:



Donde cada R¹ se selecciona independientemente entre grupo que consiste en un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, radicales C₁₋₂₀ hidrocarbilo que estando sustituidos o también sustituidos por un átomo de halógeno, un radical C₁₋₈ alcoxi, un radical C₆₋₁₀ arilo o ariloxi, un radical amido, un radical sililo de fórmula:

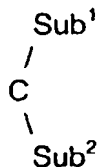


Donde cada R² se selecciona independientemente entre grupo que consiste en hidrógeno, un radical C₁₋₈ alquilo o alcoxi, radicales C₆₋₁₀ arilo o ariloxi, y un radical germanilo de fórmula:



donde R^{2'} se selecciona independientemente entre el grupo que consiste en hidrógeno, un radical C₁₋₈ alquilo o alcoxi, radicales C₆₋₁₀ arilo o ariloxi, y un radical germanilo; y

a ii) un sustituyente definido por la fórmula:



Donde cada uno de Sub¹ y Sub² se selecciona independientemente entre el grupo que consiste en hidrocarbilos que tienen entre 1 y 20 átomos de carbono; grupos sililo, grupos amido y grupos fosfido;

Cp es un ligando seleccionado entre el grupo que consiste en ciclopentadienilo, ciclopentadienilo sustituido, indenilo, indenilo sustituido, fluorenilo y fluorenilo sustituido;

X es un ligando activable y n es 1 ó 2 dependiendo de la valencia de M y la Valencia de X; y

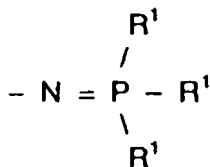
ES 2 333 405 T3

M es titanio y en el que dicho copolímero elastomérico de etileno propileno se **caracteriza** por tener un peso molecular promedio de por lo menos 60.000 y un contenido de propileno de por lo menos un 20% en peso.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, donde n es 2 y cada ligando activable se selecciona entre el grupo que
5 consiste en cloro y metilo; y

el ligando -N=Y es un ligandos de fosfinimina definido por la fórmula:

10



15

Donde cada R¹ es un radical C₁₋₂₀ hidrocarbilo.

20

3. Procedimiento según la reivindicación 1, donde cada R¹ es un butilo terciario.

4. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde dicho activador de boro tiene
cuatro ligandos perfluorinados unidos a dicho boro.

25

5. Procedimiento según la reivindicación 4, que se realiza en presencia de un alumoxano, con la previsión que la
relación del boro y el titanio es entre 0,5/1 y 3/1.

6. Procedimiento según la reivindicación 6, donde dicho aluminoxano contiene aluminio en una cantidad para
proporcionar una relación molar entre el aluminio y el titanio entre 2/1 y 100/1.

30

35

40

45

50

55

60

65