

TÍTULO DE PATENTE NO. 292388

Titular(es): CENTRO DE INVESTIGACION EN QUIMICA APLICADA

Domicilio(s): Blvd. Ing. Enrique Reyna H. 140, 25100, Saltillo, Coahuila, MEXICO

Denominación: COMPOSICIÓN CATALITICA PARA LA POLIMERIZACIÓN DE ALFA-OLEFINAS Y DIENOS CONJUGADOS, Y MÉTODO DE PREPARACIÓN DE LA MISMA.

Clasificación: Int.Cl.8: C01B6/06; C07F17/00; C07F7/00

Inventor(es): SERGEI KNIAJANSKI; GREGORIO GADENAS-PLIEGO; ODILIA-PEREZ CAMACHO; LUIS ERNESTO ELIZALDE-HERRERA

Número:
PA/a/1997/007707

País:

Vigencia: Veinte años

Fecha de Vencimiento: 1 de octubre de 2017

SOLICITUD

Fecha de presentación:

1 de octubre de 1997

Hora:

11:45

PRIORIDAD

Fecha:

Número:

LA VIGENCIA DE ESTA PATENTE ES IMPRORRROGABLE Y ESTÁ SUJETA AL PAGO DE LA TARIFA PARA MANTENER VIGENTES LOS DERECHOS.

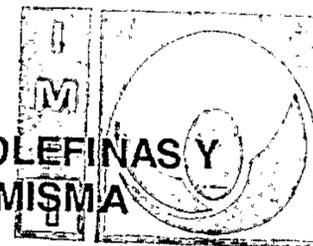
Fecha de expedición: 18 de noviembre de 2011

EL DIRECTOR DIVISIONAL DE PATENTES

QUÍM. FABIAN R. SALAZAR GARCÍA



COMPOSICIÓN CATALITICA PARA LA POLIMERIZACIÓN DE ALFA-OLEFINAS Y DIENOS CONJUGADOS, Y MÉTODO DE PREPARACIÓN DE LA MISMA



**Instituto
Mexicano
de la Propiedad
Industrial**

CAMPO DE LA INVENCION

5 La presente invención está relacionada con catalizadores utilizados en los procesos químicos que se llevan al cabo en la Industria Petroquímica, y más particularmente, está relacionada con una composición catalítica que incluye catalizadores heterometálicos a base de metallocenos para la polimerización de olefinas y dienos conjugados y al método de preparación de la misma, además de estar relacionada con el método de polimerización.

10

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

15 Los catalizadores a base de metallocenos, también conocidos como catalizadores de un sólo sitio, son los que se utilizan comúnmente para la polimerización de olefinas. Debido a que estas reacciones tienen lugar en un único tipo de sitios de polimerización, con un entorno de coordinación definido, es posible correlacionar la estructura del metalloceno con las propiedades del polímero obtenido. ~ Mansel, S. y Pérez Tabernero, E. (1997) ~ *“Complejos metalocénicos como catalizadores de la polimerización de olefinas. Revista de Plásticos Modernos, Vol. 74, No. 496”*.

20 Los metallocenos más utilizados en la polimerización de olefinas son aquéllos que consisten en metales de transición del grupo IVB unidos a anillos aromáticos tales como ciclopentadienilos, indenilos o fluorenilos y a otros dos ligandos tales como cloruros o metilos. ~ Guevara, J. L. et al (2001) ~ *“Estudio de la polimerización de propeno utilizando diferentes catalizadores metallocenos”*.



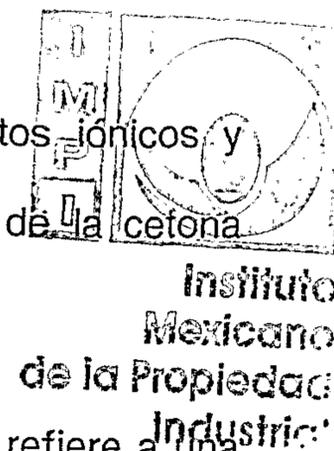
Los catalizadores convencionales a base de metallocenos están compuestos de un activador seleccionado de entre metilalumoxano, sales de tetrakis(pentafluorofenil)boro, tris(pentafluorofenil)boro, entre otros; y un componente monometálico (pre-catalizador) que es un derivado (cloruro, hidruro, amiduro, alkilo, arilo o alcóxido) de metalloceno.

5 catalizadores convencionales se utilizan para la obtención de poliolefinas "comunes", cuyas cadenas principales están formadas por incorporación de los átomos de carbono de doble enlace del monómero.

A diferencia de los sistemas de dicloruros de zirconocenos tradicionales que son más estables, los complejos aluminohidruros de metal de transición del grupo IVB de la presente invención, puenteados con hidrógenos o hidruros, resultan ser menos estables térmica y cinéticamente. Esta inestabilidad permite que sean más activos entre un 20% y 30% a la incorporación de olefinas para iniciar la polimerización, si son comparados con el sistema tradicional. Asimismo, los complejos aluminohidruros de metal de transición del grupo IVB de la presente invención también pueden ser activados con compuestos de boro sin necesidad de partir del complejo dimetilado, tal como se requiere con los dicloruros de zirconocenos del sistema tradicional.

En el estado de la técnica existen diversos documentos que describen composiciones catalíticas para la polimerización de olefinas, tal es el caso de la Patente Mexicana No. 144,111 que se refiere a una composición mejorada para la polimerización de olefinas, caracterizadas por más de un 50% en peso de un compuesto organometálico seleccionado del grupo que consiste de metales de los Grupos I, II y III de la Tabla Periódica de Elementos, menos del 50% en peso de un material de tricloruro de titanio; una cetona monoterpénica selecciona del grupo que consiste en cetonas monocíclicas saturadas y bicíclicas saturadas, la cetona monoterpénica estando presente en una cantidad de alrededor de 2 a 15% en peso del material de tricloruro de titanio, y un compuesto para mejorar la actividad, estereo-

regularidad y dispersión, seleccionado del grupo que consiste en compuestos iónicos y compuestos polares en una cantidad de alrededor de 0.1 a 100% en peso de la cetona monoterpénica.



De igual manera, se encuentra la Patente Mexicana No. 146,822 que se refiere a una

5 composición mejorada catalítica para la polimerización de alfa-olefinas que contiene al menos tres átomos de carbono; la composición comprende un dihaluro de magnesio seleccionado de $MgCl_2$ y $MgBr_2$, combinado con compuestos de Ti halogenados y con un donador de electrones que no contiene átomos de hidrógeno activo, caracterizado porque la composición
 10 revela en un análisis de rayos X un espectro en el cual la línea de intensidad máxima que aparece en el espectro de dihaluros de Mg no está presente, pero en su lugar aparece un halo, teniendo éste la intensidad máxima desplazada con respecto a dicha línea, y además caracterizada porque el donador de electrones está presente en una cantidad comprendida en el rango de 0.4 a 3.5 moles por gramo de átomos de Ti y en donde el contenido de compuestos de Ti solubles en $TiCl_4$ a $80^\circ C$ presentes en la composición catalítica es menor
 15 de 50 % en peso y de preferencia menor de 20 % en peso con respecto al contenido total del compuesto de Ti y la proporción molar de Mg/Ti en la composición catalítica está entre 5 y 100.

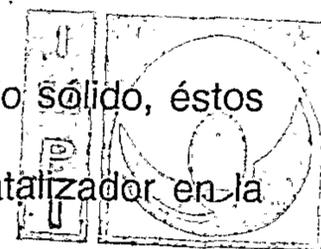
También se encuentra la Patente Mexicana 149,066 que se refiere a una composición catalítica mejorada para la polimerización de olefinas de bajo peso molecular, que comprende
 20 de 20 a 30 partes en peso de un soporte de tierra diatomácea, de 70 a 80 partes en peso de ácido fosfórico y de 0.020 a 0.050 partes en peso de una resina termoplástica de origen vegetal, caracterizada porque tiene una concentración de ácido fosfórico libre de 44 a 48 en peso.



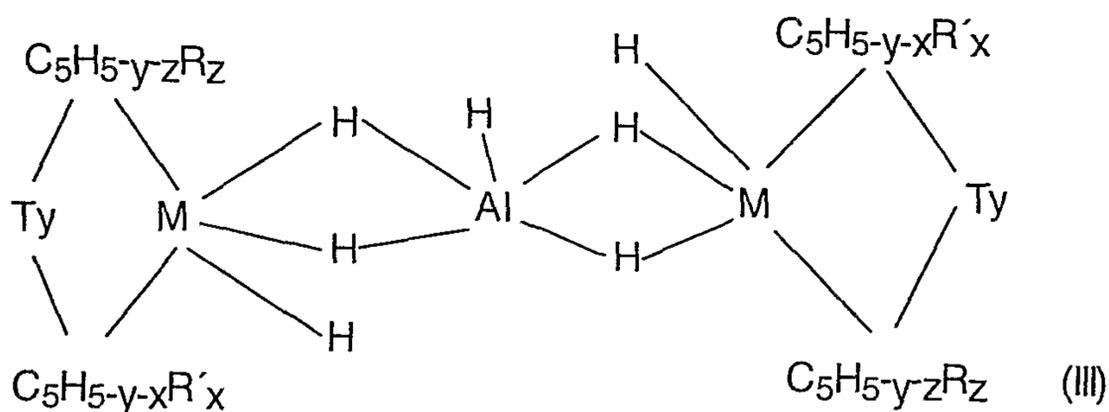
También existe la Patente Mexicana No. 153,646 que se refiere a una composición catalítica para la polimerización y copolimerización de olefinas, caracterizada porque comprende: un iniciador organolítico seleccionado de compuestos organolíticos alifáticos tales como el etil-litio compuestos organolíticos alquénicos tales como el alil-litio los polímeros de polibutadienil-litio compuestos organolíticos aromáticos tales como el 1,4-dilitiobutano compuestos resultantes de la reacción de litio metálico con compuestos etilénicos aril-sustituidos tales como el 1,1-difenil-etilenoun co-catalizador que comprende un compuesto de bario o de estroncio, seleccionando del grupo formado por los hidruros, las sales de ácidos orgánicos y de tio-ácidos mono o polifuncionales que no poseen otras funciones susceptibles de inactivar el iniciador organolítico, los alcoholatos monofuncionales o polifuncionales y los tiolatos correspondientes, los fenatos y los tiofenatos correspondientes mono-funcionales o polifuncionales, las sales de ácidos alcoholes y de ácidos fenoles de bario o de estroncio, así como los tio-productos correspondientes, los beta-dicetenatos de bario o de estroncio; y un compuesto organometálico de los Grupos IIB o IIIA de la Clasificación Periódica de los Elementos y se escoge entre los dialcohol-zinc o cadmio, los organoalumínicos halogenados o no; los organobóricos y los hidruros de dialcohol-aluminio; los constituyentes se encuentran presentes en cantidades tales que las proporciones estén comprendidas en los límites siguientes: en donde R3 Me IIIA es un compuesto organometálico del Grupo III; A y R2 Me IIB es un compuesto organometálico del Grupo IIB.

Por otro lado, se encuentra la Patente Mexicana No. 184,068 que se refiere a una composición catalítica caracterizada porque se produce por el proceso que comprende poner en contacto un compuesto de organoníquel, en el que el níquel tiene un estado de valencia cero, o es capaz de ser reducido a un estado de valencia cero y el componente orgánico es insaturado, con un compuesto azacarbilo cíclico.

Al almacenar los compuestos heterometálicos, en la solución o en estado sólido, éstos liberan un equivalente del hidruro de aluminio dejando el componente pre-catalizador en la forma representada por la fórmula general (III)



Instituto
Mexicano
de la Propiedad
Industrial



10 Todas las formas del pre-catalizador representadas por las fórmulas generales (I - III) son activas en la polimerización de alfa-olefinas y dienos conjugados. La descomposición posterior del pre-catalizador lleva a la formación de especies inactivas en la polimerización de alfa-olefinas y dienos conjugados.

El componente activador es un compuesto de boro de fórmula general condensada $B(C_6H_{5-k}F_k)_3$ o $PB(C_6H_{5-k}F_k)_4$.

15 Para la preparación de la composición catalítica de la presente invención, primeramente se requiere preparar el componente pre-catalizador. Para ello, se siguen los pasos de: i) adicionar dos equivalentes de tetrahidruro de litio aluminio (solución en éter etílico) a la solución de bicloruro de metalloceno correspondiente en éter etílico; ii) evaporar el disolvente; iii) adicionar un disolvente aromático que se selecciona de entre benceno, tolueno, entre otros; 20 y, iv) filtrar la suspensión resultante, quedando una solución que contiene el compuesto de interés.

Una vez que el componente pre-catalizador ha sido preparado, la composición catalítica de la presente invención es preparada adicionando un equivalente del componente activador

(solución en tolueno) al componente pre-catalizador (previamente preparado) a una determinada temperatura. La solución de la composición catalítica tiene un color naranja brillante.



Cabe señalar que los pre-catalizadores, activadores y catalizadores descritos en la

5 presente invención son altamente sensibles al aire y a sustancias eróticas como pueden ser el agua, alcoholes, ácidos, entre otros, y es por eso se requiere del uso de la técnica conocida como "argón-vacío" que garantice una atmósfera inerte, así como una purificación estricta del gas, disolventes y monómeros requeridos.

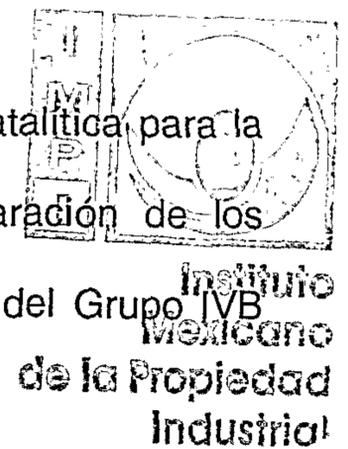
10 La composición catalítica de la presente invención es útil para la polimerización de alfa-olefinas y dienos conjugados.

✱ Por otro lado, el método de polimerización comprende las etapas de: agregar a un reactor de polimerización la solución del monómero en tolueno, en las cantidades requeridas, y esperar a que ésta alcance la temperatura deseada, en donde el reactor debe estar provisto básicamente de un sistema de temperatura controlada y de un sistema de agitación; agregar de forma rápida la composición catalítica a la solución del paso anterior, una vez que la temperatura ha sido alcanzada; y, polimerizar por un tiempo determinado, en donde dicho tiempo depende de la temperatura de polimerización.

20 Con el método de polimerización se logran obtener polímeros de peso molecular (Mw) hasta 1.5×10^5 , con una polidispersidad no mayor de 3.2 usando tan solo una concentración mínima de catalizador (0.2 $\mu\text{mol/mL}$).

Teniendo en cuenta las desventajas de las composiciones catalíticas encontradas en el arte previo, es un objeto de la presente invención proveer una composición a base de catalizadores que es sumamente eficaz para la polimerización de alfa-olefinas y dienos conjugados.

Un objeto más de la presente invención es proveer una composición catalítica para la polimerización de alfa-olefinas y dienos conjugados que permita la preparación de los complejos bis(ciclopentadienil)hidruroaluminohidruro de metales de transición del Grupo IVB de la Tabla Periódica de Elementos.



5 Sigue siendo un objeto más de la presente invención el proveer un método para la preparación de la composición catalítica para la polimerización de alfa-olefinas y dienos conjugados.

Es todavía más un objeto de la presente invención el proveer un método para la polimerización de alfa-olefinas y dienos conjugados a partir de una composición catalítica.

10

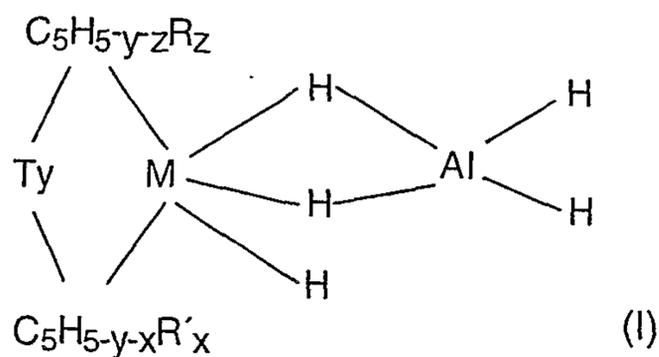
DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LAS MODALIDADES DE LA INVENCION

La composición catalítica que se describe conforme a una modalidad particularmente preferida de la presente invención es utilizada en la polimerización de alfa-olefinas y dienos conjugados, en donde dicha composición comprende dos componentes: un primer

15 componente que es un pre-catalizador, el cual es un compuesto covalente heterometálico de bis(ciclopentadienil)hidruroaluminiohidruro de un metal de transición seleccionado del Grupo IVB de la Tabla Periódica de Elementos; y, un segundo componente que es un componente activador, el cual es un compuesto de boro que se selecciona del grupo que consiste de tris(pentafluorofenil)boro, sales de tetrakis(pentafluorofenil)boro, entre otros, cuya función es

20 activar a dicho compuesto covalente heterometálico.

El componente pre-catalizador está representado por la fórmula general (I)



5 en donde:

"M" es Ti, Zr o Hf en su estado de oxidación formalmente mas alto (+4, complejo d^0);

($\text{C}_5\text{H}_{5-y-x}\text{R}_x$) y ($\text{C}_5\text{H}_{5-y-z}\text{R}'_z$) son anillos ciclopentadienilos sustituidos con grupos R o R' (iguales o diferentes), cada uno de los cuales es, independientemente, un radical que se selecciona de entre radicales hidrocarburos, radicales hidrocarburos en donde uno o más átomos de hidrógeno o de carbón están reemplazados por radicales que contienen heteroátomos seleccionados de los Grupos IIIA-VIIA de la Tabla Periódica de Elementos, heteroátomos seleccionados de los Grupos IIIA-VIIA de la Tabla Periódica de Elementos sustituidos con hidrógeno o radicales hidrocarburos; o

10 ($\text{C}_5\text{H}_{5-y-x}\text{R}_x$) y ($\text{C}_5\text{H}_{5-y-z}\text{R}'_z$) son anillos ciclopentadienilos en los cuales dos sustituyentes vecinales están unidos formando ciclos con el número de átomos de carbón de 4 a 20, dando de esta manera ligantes ciclopentadienilos policíclicos saturados o insaturados, en donde:

15 "x" y "z" pueden tener un valor que va desde 0 hasta 5 denotando el nivel de sustitución de los ligantes ciclopentadienilos;

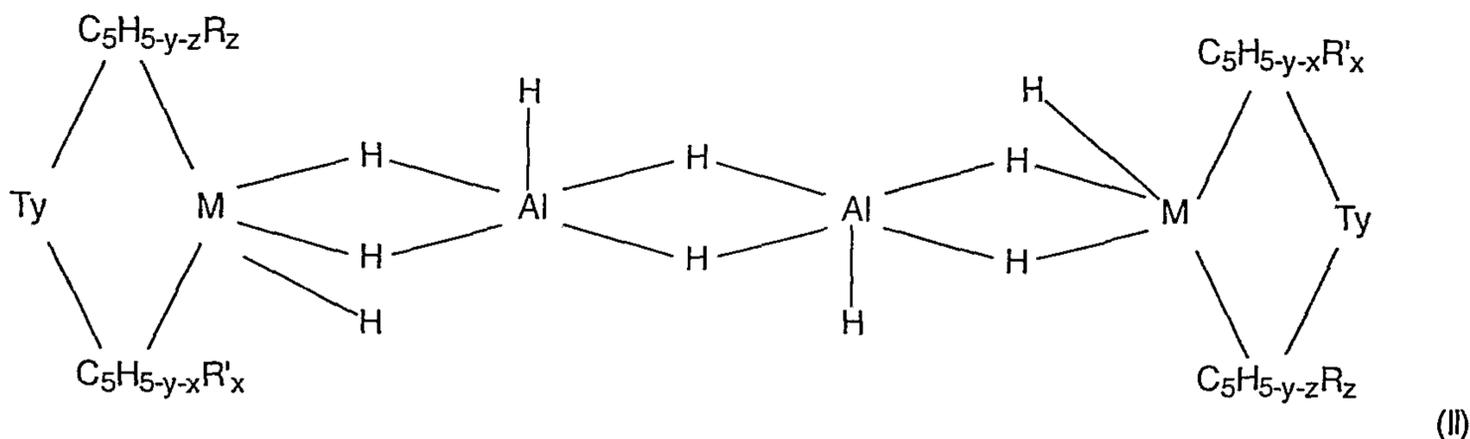
"y" puede tener el valor de 0 ó 1, de tal forma que cuando "y = 1", "Ty" es un grupo puenteado covalente, cíclico o acíclico (lineal o ramificado) seleccionado de entre radicales hidrocarburos; radicales hidrocarburos donde uno o más átomos de hidrógeno o de carbón están reemplazados por radicales que contienen heteroátomos seleccionados de los Grupos

III A-VII A de la Tabla Periódica de Elementos; heteroátomos seleccionados de los Grupos III A-VII A de la Tabla Periódica de Elementos, sustituidos con hidrógeno o radicales hidrocarburos.



El componente pre-catalizador puede existir en la forma representada por la fórmula general (I) solamente cuando está disuelto en disolventes orgánicos tales como benceno, tolueno, entre otros, a concentraciones menores que 10^{-3} M.

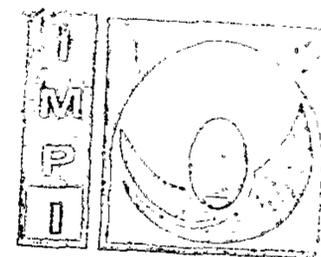
Mientras que, a concentraciones mayores que 10^{-3} M o en estado sólido, el componente pre-catalizador existe en la forma de dímero representada por la fórmula general (II).



La Tabla 1 incluye algunos ejemplos representativos de los ligantes ciclopentadienilos y los grupos puenteados "Ty" con los que se pueden constituir los pre-catalizadores heterometálicos referidos, en donde dichos ejemplos tienen meramente un carácter ilustrativo más no limitativo de los beneficios y ventajas obtenidas por la práctica de la presente invención.

Tabla 1

M	T _y (y=0) T _y (y=1)	(C ₅ H _{5-y-x} R _x) y (C _{5-y-z} R _{-z})
zirconio	metilideno	ciclopentadienilo



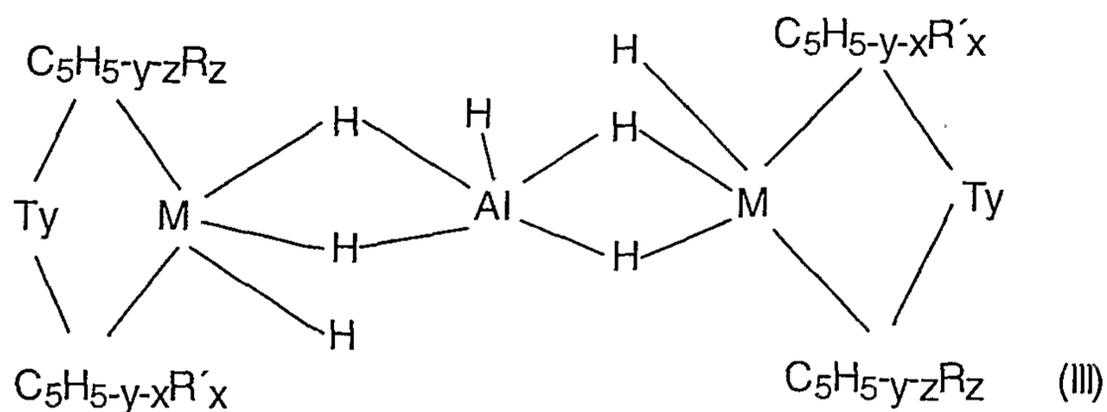
Instituto
Mexicano
de la Propiedad
Industrial

	hafnio	<i>iso</i> -propilideno	metilciclopentadienilo
	titanio	difenilmetilideno	dimetilciclopentadienilo
		etilideno	tetrametilciclopentadienilo
		ciclohexilideno	pentametilciclopentadienilo
5		4-piperidinilideno	<i>tert</i> -butilciclopentadienilo
		4-tetrahidropiranilideno	1- <i>tert</i> -butil-3-metilciclopentadienilo
		dimetilsililideno	trimetilsililciclopentadienilo
		dietilsililideno	1-trimetilsilil-3-etilciclopentadienilo
		difenilsililideno	di- <i>tert</i> -butilciclopentadienilo
10		terametildisililideno	dimetilborilciclopentadienilo
		terametildisiloxano	indenilo
		borilideno	tetrahidroindenilo
		metilborilideno	fluorenilo
		fenilborilideno	octahidrofluorenilo
15		metilimina	<i>tert</i> -butilindenilo
		etilimina	trimetilsililindenilo
		<i>n</i> -butilimina	<i>tert</i> -butiltetrahidroindenilo
		oxo	trimetilsililtetrahidroindenilo
		sulfuro	2,7-dimesitiloctahidrofluorenilo

20

Al almacenar los complejos heterometálicos referidos (en la solución o en estado sólido), estos liberan un equivalente del hidruro de aluminio dejando el componente pre-catalizador en la forma representada por la fórmula general (III)

25



5

Todas las formas del pre-catalizador representadas por las fórmulas generales (I - III) son activas en la polimerización de alfa-olefinas y dienos conjugados. La descomposición posterior del pre-catalizador lleva a la formación de especies inactivas en la polimerización de alfa-olefinas y dienos conjugados.

10

Por su parte, el componente activador es un compuesto de boro de fórmula general condensada $B(C_6H_{5-k}F_k)_3$ o $PB(C_6H_{5-k}F_k)_4$, en donde :

"k" puede tener valor de 0 a 5; y

"P" es un catión capaz de sacar un átomo hidruro formando una especie neutra que no presenta una funcionalidad básica de Lewis [$B(C_6F_5)_3$, $CPh_3B(C_6F_5)_4$].

15

Tal como se mencionó anteriormente, la composición catalítica de la presente invención está compuesta por dos componentes, un primer componente que es un pre-catalizador y un segundo componente que es un activador, de tal forma que para preparar dicha composición catalítica es necesario primero preparar el componente pre-catalizador.

20

Para la preparación de la solución de pre-catalizador se siguen los pasos de: i) adicionar dos equivalentes de tetrahidruro de litio aluminio (solución en éter etílico) a la solución de bicloruro de metalloceno correspondiente en éter etílico; ii) evaporar el disolvente; iii) adicionar un disolvente aromático que se selecciona de entre benceno, tolueno, entre otros;

y, iv) filtrar la suspensión resultante, quedando una solución que contiene el compuesto de interés.



Ahora bien, una vez que el componente pre-catalizador ha sido preparado, la composición catalítica de la presente invención es preparada adicionando un equivalente del componente activador (solución en tolueno) al componente pre-catalizador (previamente preparado) a una temperatura que va desde 0 hasta 25 °C, la solución de la composición catalítica tiene un color naranja brillante. Cabe señalar que los pre-catalizadores, activadores y catalizadores referidos son altamente sensibles al aire y a sustancias próticas (agua, alcoholes, ácidos, etc.) y por eso se requiere del uso de una técnica (argón-vacío) que garantice una atmósfera inerte, así como una purificación estricta del gas, disolventes y monómeros requeridos.

La composición catalítica de la presente invención es útil para la polimerización de alfa-olefinas y dienos conjugados. Las alfa-olefinas que pueden utilizarse son de la fórmula molecular general



en donde "X" e "Y" son independientemente:

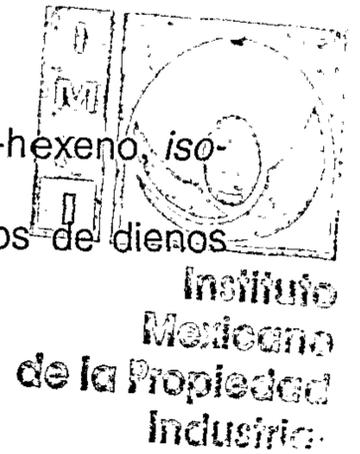
un átomo de hidrógeno;

un radical hidrocarburo lineal, ramificado o cíclico, saturado o insaturado;

un radical hidrocarburo lineal, ramificado o cíclico, saturado o insaturado, en donde uno o más

átomos de hidrogeno o de carbón están reemplazados por radicales que contienen heteroátomos seleccionados de los Grupos IIIA-VIIA de la Tabla Periódica de Elementos; heteroátomos seleccionados de los Grupos IIIA-VIIA de la Tabla Periódica de Elementos sustituidos con hidrógeno o radicales hidrocarburos.

Algunos ejemplos ilustrativos de las alfa-olefinas son propileno, 1-buteno, 1-hexeno, iso-buteno, alilbenceno, 3-cloropropileno. Por otro lado, algunos ejemplos ilustrativos de dienos conjugados son butadieno, isopreno, ciclopentadieno, trimetilsililciclopentadieno.



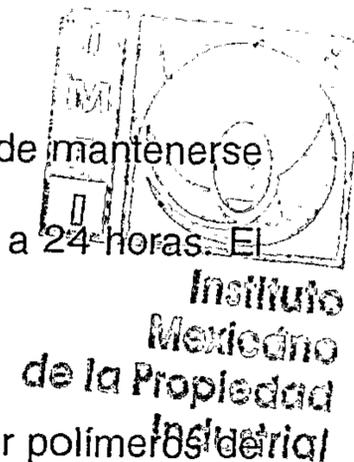
Por otro lado, el método de polimerización comprende las etapas de:

- 5 a) agregar a un reactor de polimerización la solución del monómero en tolueno, en las cantidades requeridas, y esperar a que ésta alcance la temperatura deseada; en donde el reactor debe estar provisto básicamente de un sistema de temperatura controlada y de un sistema de agitación;
- 10 b) agregar de forma rápida la composición catalítica a la solución del paso anterior, una vez que la temperatura ha sido alcanzada;
- c) polimerizar por un tiempo determinado, en donde dicho tiempo depende de la temperatura de polimerización.

En una modalidad alternativa de la presente invención, el método de polimerización comprende las etapas de:

- 15 a) agregar a un reactor de polimerización la solución del pre-catalizador y esperar a que ésta alcance la temperatura programada que puede estar entre 0 y 25 °C;
- b) adicionar un (1) equivalente de activador y esperar a que la solución se torne de color naranja brillante;
- 20 c) agregar el monómero previamente puesto a la temperatura requerida, el cual puede ser agregado en masa o en solución; si el monómero es un gas, la presión de éste puede variar en el intervalo que va desde 10 psi hasta 2,000 psi
- d) polimerizar la composición por un tiempo determinado, en donde dicho tiempo depende de la temperatura de polimerización.

El disolvente preferido es tolueno. La temperatura de polimerización puede mantenerse entre -40 y 50 °C. El tiempo de polimerización es preferiblemente de 1 minuto a 24 horas. El polímero se recupera por métodos convencionales.

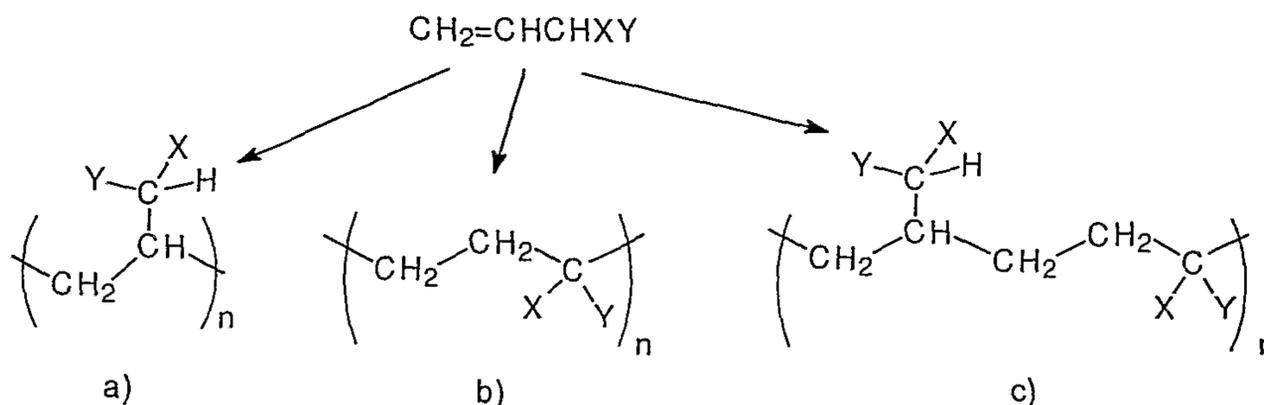


Con el método de polimerización descrito anteriormente se logran obtener polímeros de peso molecular (M_w) hasta 1.5×10^5 , con una polidispersidad no mayor de 3.2 usando tan solo una concentración mínima de catalizador (0.2 $\mu\text{mol/mL}$).

Es importante señalar que el uso de la composición catalítica referida en la polimerización de alfa-olefinas y dienos conjugados nunca antes ha sido reportado.

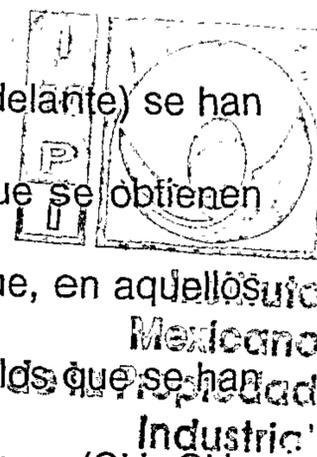
Como se ha señalado a lo largo de esta descripción, el método de polimerización depende de la temperatura, por lo que, en función de dicha temperatura de polimerización del ambiente que generan los ligantes ciclopentadienilos en el átomo de transición, los polímeros que se obtienen utilizando la composición catalítica de la presente invención para la polimerización de alfa-olefinas, pueden tener estructuras generadas de inserciones 1,2 ó 2,1 del monómero (alfa-olefina) (Esquema 1a), o polímeros generados de inserciones 1,3 del monómero (alfa-olefina) (Esquema 1b), o bien, co-polímeros al azar en los cuales se representan los dos tipos de inserción del monómero (alfa-olefina) (Esquema 1c).

El Esquema 1 representa los tres tipos de polímeros arriba descritos que se obtienen en caso de un monómero de fórmula general $\text{CH}_2=\text{CHCHXY}$.



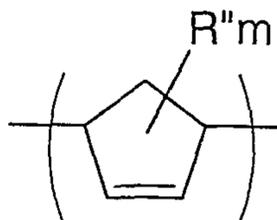
Esquema 1

En algunos experimentos (ver Ejemplos 2, 4 y 5 que se describen más adelante) se han obtenido polímeros cuyas características y propiedades son similares a las que se obtienen con catalizadores de sitio único convencionales (ver Esquema 1a). Mientras que, en aquellos experimentos (ver Ejemplos 3, 6, 9 y 11-14 que se describen más adelante) en los que se han obtenido polímeros generados de inserciones 1,3, el contenido de fragmentos $-(CH_2-CH_2-CXY)-$ varía en un intervalo de 20 a 95% (calculado por espectroscopía de RMN de ^{13}C y 1H).



Cuando el monómero es un dieno conjugado, en función de la temperatura de polimerización y del ambiente que generan los ligantes ciclopentadienilos en el átomo de transición, los polímeros que se obtienen utilizando la composición catalítica de la presente invención pueden contener los fragmentos generados de inserción 1,4-*cis*-en el rango de 60 a 95% (ver Ejemplos 7, 8 y 10), el cual es calculado por espectroscopía de RMN de ^{13}C y 1H .

En caso de que el monómero sea un ciclopentadieno (sustituido o no sustituido) el polímero resultante puede contener hasta 95% de unidades repetitivas



en donde:

"m" tiene un valor que va desde 0 hasta 3; y

"R" es un radical hidrocarburo o trialkilsililo.

De conformidad con lo anteriormente descrito, se llevaron al cabo una serie de experimentos de polimerización, los cuales son más claramente explicados en los ejemplos que a continuación se presentan, haciendo la aclaración de que el propósito de dichos

ejemplos es meramente ilustrativo, más no limitativo del alcance de la composición catalítica que se describe y reclama en la presente invención.



Instituto
Mexicano
de la Propiedad
Industrial

Ejemplo 1A.

5 A la solución de $rac\text{-C}_2\text{H}_4(\text{H}_4\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ (0.15 mMol) en éter etílico (100 mL) se le
adicionó la solución (3 mL) de LiAlH_4 en éter etílico (0.1 M) a temperatura ambiente con
agitación vigorosa. La mezcla se dejó reaccionar durante 30 minutos y el disolvente fue
evaporado en alto vacío. Al residuo sólido se adicionaron 100 mL de tolueno, la suspensión se
dejó en agitación por 30 minutos y los productos insolubles fueron separados por filtración. La
10 solución resultante es incolora.

Ejemplo 1B.

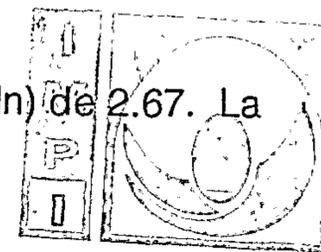
A la solución preparada según el Ejemplo 1A se le agregó una solución de $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$
(0.15 mMol) en tolueno (4 mL) a 0 °C con agitación vigorosa. En 2 minutos el color de la
15 solución se volvió naranja brillante.

Todas las composiciones catalíticas abajo mencionados fueron preparadas de acuerdo
a los Ejemplos 1A y 1B.

Ejemplo 2.

20 La polimerización de propileno se llevó a cabo con 30 μmol de la composición catalítica
 $\{rac\text{-C}_2\text{H}_4(\text{H}_4\text{Ind})_2\text{ZrAlH}_4\}^+ \{\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}^-$ en tolueno (20 mL), a 0 °C y una presión de 15 psi,
durante 2 horas. Después de una precipitación con metanol acidificado, se obtuvieron 1.5 g de

polímero con un peso molecular (M_w) de 3.3×10^4 y una polidispersidad (M_w/M_n) de 2.67. La microestructura del polímero es polipropileno isotáctico.



Instituto
Mexicano
de la Propiedad
Industrial

Ejemplo 3.

5 La polimerización de propileno se llevó a cabo con $30 \mu\text{mol}$ de la composición catalítica $\{rac\text{-C}_2\text{H}_4(\text{H}_4\text{Ind})_2\text{ZrAlH}_4\}^+ \{\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}^-$ en tolueno (20 mL), a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ y una presión de 15 psi, durante 2 horas. Después de una precipitación con metanol acidificado, se obtuvieron 1.2 g de polímero con un peso molecular (M_w) de 1.5×10^4 y una polidispersidad (M_w/M_n) de 2.33. La microestructura del polímero es co-polímero al azar de polipropileno isotáctico (90%) y polietileno (10%).

10

Ejemplo 4.

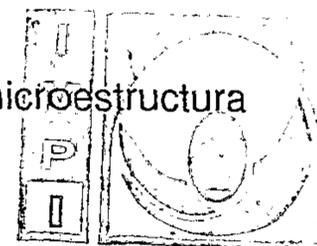
La polimerización de propileno se llevó a cabo con $30 \mu\text{mol}$ de la composición catalítica $\{1,3\text{-C}_5\text{H}_3\text{Me}_2\}_2\text{ZrAlH}_4\}^+ \{\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}^-$ en tolueno (20 mL), a $0 \text{ }^\circ\text{C}$ y una presión de 15 psi, durante 2 horas. Después de una precipitación con metanol acidificado, se obtuvieron 2.7 g de polímero con un peso molecular (M_w) de 0.5×10^4 y una polidispersidad (M_w/M_n) de 3.45. La microestructura del polímero es polipropileno atáctico.

15

Ejemplo 5.

20 La polimerización de 2 g de 1-hexeno se llevó a cabo con $30 \mu\text{mol}$ de la composición catalítica $\{rac\text{-C}_2\text{H}_4(\text{H}_4\text{Ind})_2\text{ZrAlH}_4\}^+ \{\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}^-$ en tolueno (20 mL), a $0 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 24 horas. Después de una precipitación con metanol acidificado, se obtuvieron 0.9 g de polímero con un

peso molecular (M_w) de 1.0×10^4 y una polidispersidad (M_w/M_n) de 1.83. La microestructura del polímero es polihexeno isotáctico.



Instituto
Mexicano
de la Propiedad
Industrial

Ejemplo 6.

5 La polimerización de 2 g de 1-hexeno se llevó a cabo con $30 \mu\text{mol}$ de la composición catalítica $\{1,3\text{-C}_5\text{H}_3\text{Me}_2\}_2\text{ZrAlH}_4\}^+ \{\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}^-$ en tolueno (20 mL), a 0°C durante 24 horas. Después de una precipitación con metanol acidificado, se obtuvieron 0.6 g de polímero con un peso molecular (M_w) de 0.7×10^4 y una polidispersidad (M_w/M_n) de 2.09. La microestructura del polímero es polihexeno con el contenido de fragmentos $\text{-(CH}_2\text{-CH(n-C}_4\text{H}_9)\text{)-}$ de 78% y el

10 contenido de fragmentos $\text{-(CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH(n-C}_3\text{H}_7)\text{)-}$ de 22%.

Ejemplo 7.

La polimerización de 2 g de ciclopentadieno se llevó a cabo con $30 \mu\text{mol}$ de la composición catalítica $\{1,3\text{-C}_5\text{H}_3\text{Me}_2\}_2\text{ZrAlH}_4\}^+ \{\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}^-$ en tolueno (20 mL), a 0°C durante

15 24 horas. Después de una precipitación con metanol acidificado, se obtuvieron 0.4 g de polímero con un peso molecular (M_w) de 2.2×10^4 y una polidispersidad (M_w/M_n) de 3.2. La microestructura del polímero es policiclopentadieno con incorporación 1,4-*cis* del monómero de 81% e incorporación de 1,2 de 19%.

20

Ejemplo 8.

La polimerización de 2 g de ciclopentadieno se llevó a cabo con $30 \mu\text{mol}$ de la composición catalítica $\{\text{SiMe}_2(\text{H}_3\text{Flu})_2\text{ZrAlH}_4\}^+ \{\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}^-$ ($30 \mu\text{mol}$) en tolueno (20 mL), a 0°C durante 24 horas. Después de una precipitación con metanol acidificado, se obtuvieron 1.6

g de polímero con un peso molecular (M_w) de 3.7×10^4 y una polidispersidad (M_w/M_n) de 2.39. La microestructura del polímero es policiclopentadieno con incorporación 1,4-*cis* del monómero de 95% e incorporación de 1,2 de 5%.



Instituto
Mexicano
de la Propiedad
Industrial

5

Ejemplo 9.

La polimerización de 2 g de 1-hexeno se llevó a cabo con $30 \mu\text{mol}$ de la composición catalítica $\{\text{CMe}_2(3\text{-SiMe}_3\text{-H}_4\text{Ind})_2\text{ZrAlH}_4\}^+ \{\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}^-$ en tolueno (20 mL), a 0°C durante 24 horas. Después de una precipitación con metanol acidificado, se obtuvieron 1.7g de polímero con un peso molecular (M_w) de 3.9×10^4 y una polidispersidad (M_w/M_n) de 2.99. La microestructura del polímero es polihexeno con el contenido de fragmentos $-(\text{CH}_2\text{-CH}(\text{n-C}_4\text{H}_9))-$ de 13% y el contenido de fragmentos $-(\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}(\text{n-C}_3\text{H}_7))-$ 87%.

10

Ejemplo 10.

La polimerización de 2 g de butadieno se llevó a cabo con $30 \mu\text{mol}$ de la composición catalítica $\{\text{CMe}_2(3\text{-SiMe}_3\text{-H}_4\text{Ind})_2\text{ZrAlH}_4\}^+ \{\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}^-$ en tolueno (20 mL), a 25°C durante 0.5 horas. Después de una precipitación con metanol acidificado, se obtuvieron 1.9 g de polímero con un peso molecular (M_w) de 4.5×10^4 y una polidispersidad (M_w/M_n) de 2.54. La microestructura del polímero es polibutadieno con incorporación 1,4-*cis* del monómero de 85% e incorporación 1,2 de 15%.

15

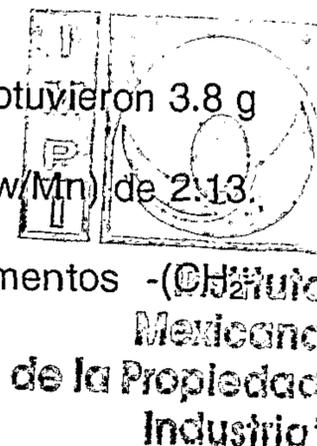
20

Ejemplo 11.

La polimerización de 1-buteno se llevó a cabo con $30 \mu\text{mol}$ de la composición catalítica $\{\text{SiMe}_2(2\text{-Me-H}_4\text{Ind})_2\text{ZrAlH}_4\}^+ \{\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}^-$ en tolueno (20 mL), a 0°C y una presión de (15 psi),

durante 0.5 horas. Después de una precipitación con metanol acidificado, se obtuvieron 3.8 g de polímero con un peso molecular (Mw) de 1.5×10^5 y una polidispersidad (Mw/Mn) de 2.13.

La microestructura del polímero es polibuteno con el contenido de fragmentos $-(CH_2-CH(CH_2CH_3))-$ de 6% y el contenido de fragmentos $-(CH_2-CH_2-CH(CH_3))-$ de 94%.



5

Ejemplo 12.

La polimerización de 2 g de 1-hexeno se llevó a cabo con 30 μ mol de la composición catalítica $\{SiMe_2(2-Me-H_4Ind)_2ZrAlH_4\}^+ \{HB(C_6F_5)_3\}^-$ en tolueno (20 mL), a 0 °C durante 2 horas.

Después de una precipitación con metanol acidificado, se obtuvieron 1.7 g de polímero con un peso molecular (Mw) de 4.6×10^4 y una polidispersidad (Mw/Mn) de 2.76. La microestructura del polímero es polihexeno con el contenido de fragmentos $-(CH_2-CH(n-C_4H_9))-$ de 5% y el contenido de fragmentos $-(CH_2-CH_2-CH(n-C_3H_7))-$ de 95%.

10

Ejemplo 13.

La polimerización de 2 g de 1-hexeno se llevó a cabo con 30 μ mol de la composición catalítica $\{SiMe_2(2-Me-H_4Ind)_2ZrAlH_4\}^+ \{B(C_6F_5)_4\}^-$ en tolueno (20 mL), a 25 °C durante 1 hora.

Después de una precipitación con metanol acidificado, se obtuvieron 1.9 g de polímero con un peso molecular (Mw) de 3.8×10^4 y una polidispersidad (Mw/Mn) de 2.93. La microestructura del polímero es polihexeno con el contenido de fragmentos $-(CH_2-CH(n-C_4H_9))-$ de 7% y el contenido de fragmentos $-(CH_2-CH_2-CH(n-C_3H_7))-$ de 93%.

15

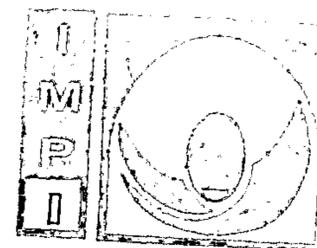
20

Ejemplo 14.

La polimerización de 2 g de alilbenceno se llevó a cabo con 30 mol de la composición catalítica $\{\text{SiMe}_2(2\text{-Me-H}_4\text{Ind})_2\text{ZrAlH}_4\}^+ \{\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}^-$ en tolueno (20 mL), a 0 °C durante 6 horas. Después de una precipitación con metanol acidificado, se obtuvieron 1.5 g de polímero con un peso molecular (M_w) de 1.2×10^5 y una polidispersidad (M_w/M_n) de 1.62. La microestructura del polímero es poli(alilbenceno) con el contenido de fragmentos $\text{CH}(\text{CH}_2\text{Ph})-$ de 5% y el contenido de fragmentos $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{Ph}))-$ de 95%.

Aún cuando en la anterior descripción se ha hecho referencia a ciertas modalidades de la composición catalítica de la presente invención, debe hacerse hincapié en que son posibles numerosas modificaciones a dichas modalidades, pero sin apartarse del verdadero alcance de la invención, tal como el tipo de pre-catalizador, el tipo de activador, entre otras. Por lo tanto, la presente invención no debe ser restringida excepto por lo establecido en el estado de la técnica y por las reivindicaciones anexas.

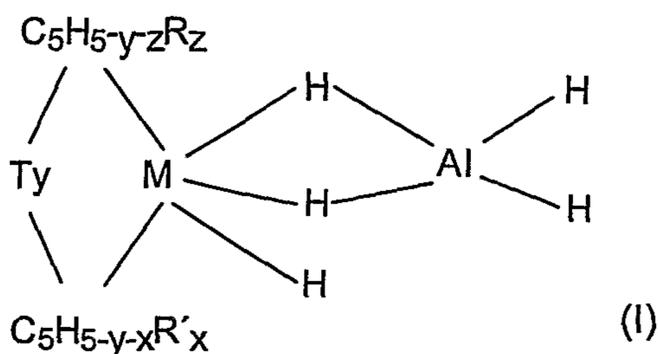
NOVEDAD DE LA INVENCION
REIVINDICACIONES



Instituto
Mexicano
de la Propiedad
Industrial

1.- Una composición catalítica para la polimerización de alfa-olefinas y alquinos conjugados, caracterizada porque comprende dos componentes:

a) un primer componente que es un pre-catalizador, el cual es un compuesto covalente heterometálico de bis(ciclopentadienil)hidruroaluminiohidruro de un metal de transición seleccionado del Grupo IVB de la Tabla Periódica de Elementos, el cual está representado por la fórmula general (I)



en donde:

"M" es Ti, Zr o Hf en su estado de oxidación formalmente mas alto (+4, complejo d^0);

$(\text{C}_5\text{H}_{5-y-x}\text{R}_x)$ y $(\text{C}_5\text{H}_{5-y-z}\text{R}'_z)$ son anillos ciclopentadienilos sustituidos con grupos R o R' (iguales o diferentes), cada uno de los cuales es, independientemente, un radical que se selecciona del grupo que consiste de radicales hidrocarburos; radicales hidrocarburos en donde uno o más átomos de hidrógeno o de carbón están reemplazados por radicales que contienen heteroátomos seleccionados de los Grupos IIIA-VIIA de la Tabla Periódica de Elementos; heteroátomos seleccionados de los Grupos IIIA-VIIA de la Tabla Periódica de Elementos sustituidos con hidrógeno o radicales hidrocarburos; ó, $(\text{C}_5\text{H}_{5-y-x}\text{R}_x)$ y $(\text{C}_5\text{H}_{5-y-z}\text{R}'_z)$ son anillos ciclopentadienilos en los cuales dos sustituyentes vecinales están unidos formando ciclos con



el número de átomos de carbono de 4 a 20, dando de esta manera ligantes ciclopentadienilos policíclicos saturados o insaturados, en donde:

"x" y "z" pueden tener un valor que va desde 0 hasta 5 denotando el nivel de sustitución de los ligantes ciclopentadienilos;

- 5 "y" puede tener el valor de 0 ó 1, de tal forma que cuando "y = 1" "T_y" es un grupo puenteado covalente, cíclico o acíclico (lineal o ramificado) seleccionado del grupo que consiste de radicales hidrocarburos; radicales hidrocarburos donde uno o más átomos de hidrógeno o de carbón están reemplazados por radicales que contienen heteroátomos seleccionados de los Grupos IIIA-VIIA de la Tabla Periódica de Elementos; heteroátomos seleccionados de los
- 10 Grupos IIIA-VIIA de la Tabla Periódica de Elementos, sustituidos con hidrógeno o radicales hidrocarburos.; y,

b) un segundo componente que es un componente activador, el cual es un compuesto de boro de fórmula general condensada $B(C_6H_{5-k}F_k)_3$ o $PB(C_6H_{5-k}F_k)_4$, en donde:

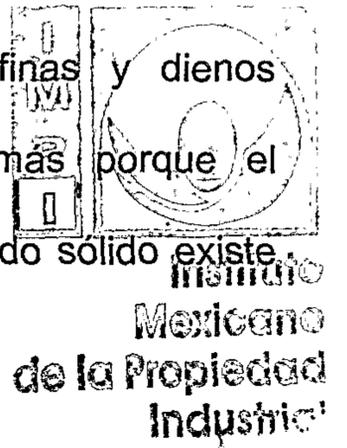
"k" puede tener valor de 0 a 5; y

- 15 "P" es un catión capaz de sacar un átomo hidruro formando una especie neutra que no presenta una funcionalidad básica de Lewis [$B(C_6F_5)_3$, $CPh_3B(C_6F_5)_4$], y cuya función es activar a dicho compuesto covalente heterometálico.

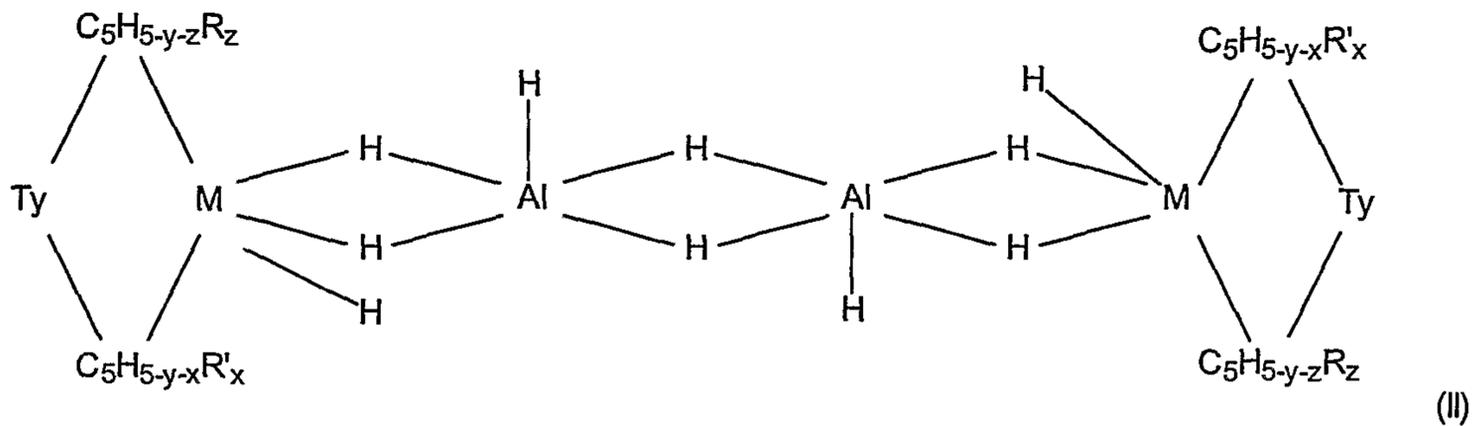
2.- Una composición catalítica para la polimerización de alfa-olefinas y dienos conjugados de conformidad con la reivindicación 1, caracterizada además porque el

20 componente pre-catalizador puede existir en la forma representada por la fórmula general (I) solamente cuando está disuelto en disolventes orgánicos tales como éter etílico, benceno, tolueno, entre otros; a concentraciones menores que 10^{-3} M;

3.- Una composición catalítica para la polimerización de alfa-olefinas y dienos conjugados de conformidad con la reivindicación 1, caracterizada además porque el componente pre-catalizador a concentraciones mayores de 10^{-3} M o en estado sólido existe en la forma de dímero representada por la fórmula general (II).



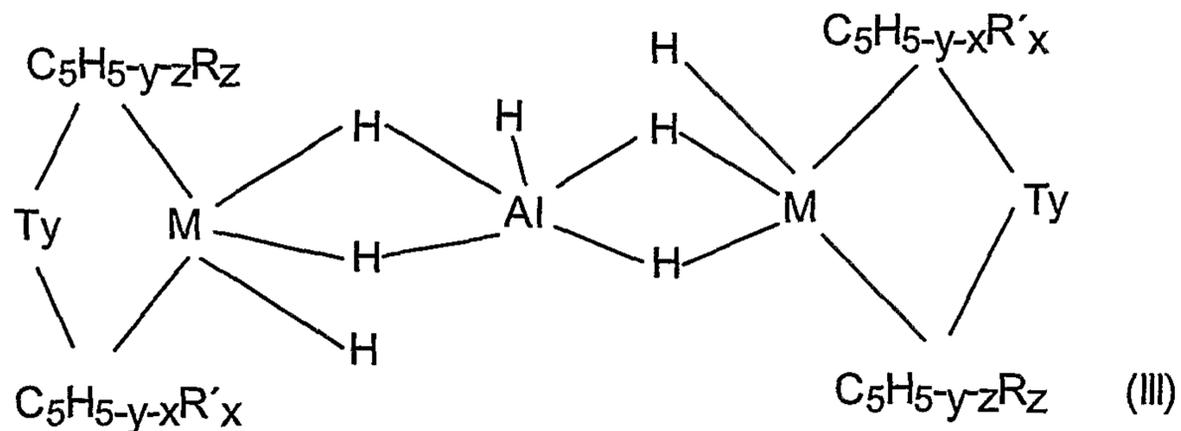
5



10

4.- Una composición catalítica para la polimerización de alfa-olefinas y dienos conjugados de conformidad con la reivindicación 1, caracterizada además porque el pre-catalizador tiene la forma representada por la fórmula general (III)

15



cuando se almacena en solución o en estado sólido, debido a la liberación de un equivalente del hidruro de aluminio.

20

5.- Un método de preparación de una composición catalítica para la polimerización de alfa-olefinas y dienos conjugados de acuerdo con las reivindicaciones precedentes, caracterizada porque comprende las etapas de:



(a) preparar la solución de pre-catalizador, siguiendo los pasos de:

i) adicionar dos equivalentes de tetrahidruro de litio aluminio (solución en éter etílico) a la solución de bicloruro de metaloceno correspondiente en éter etílico;

5

ii) evaporar el disolvente;

iii) adicionar un disolvente aromático que se selecciona de entre benceno, tolueno, entre otros; y,

iv) filtrar la suspensión resultante, quedando una solución que contiene el compuesto de interés; y

10

(b) adicionar un equivalente del componente activador al componente pre-catalizador previamente preparado, a una temperatura que va desde 0° C hasta 25° C, utilizando una técnica de argón-vacío que garantice una atmósfera inerte, así como una purificación estricta del gas, disolventes y monómeros requeridos).

15

6.- Un método de polimerización de alfa-olefinas y dienos conjugados utilizando la composición catalítica de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque comprende las etapas de:

a) introducir a un reactor de polimerización, provisto de un sistema de temperatura controlada y de un sistema de agitación, una solución de monómero en tolueno, en las cantidades requeridas, y esperar a que ésta alcance la temperatura deseada;

20

b) agregar de forma rápida la composición catalítica de las reivindicaciones 1 a 4 a la solución del paso anterior, una vez que la temperatura ha sido alcanzada;



c) polimerizar por un tiempo determinado que va de 1 minuto a 24 horas, en donde dicho tiempo depende de la temperatura de polimerización, la cual va de -40 a 50°C.

7. Un método de polimerización de alfa-olefinas y dienos conjugados de conformidad con la reivindicación 6, caracterizado además porque usando tan sólo una concentración mínima de catalizador de 0.2 $\mu\text{mol/mL}$ se obtienen polímeros de peso molecular (M_w) hasta 1.5×10^5 , con una polidispersidad no mayor de 3.2.

8. Un método de polimerización de alfa-olefinas y dienos conjugados de conformidad con la reivindicación 6, caracterizado además porque las alfa-olefinas que se utilizan tienen la fórmula general



en donde "X" e "Y" son independientemente:

un átomo de hidrógeno;

un radical hidrocarburo lineal, ramificado o cíclico, saturado o insaturado;

15 un radical hidrocarburo lineal, ramificado o cíclico, saturado o insaturado, en donde uno o más átomos de hidrogeno o de carbón están reemplazados por radicales que contienen heteroátomos seleccionados de los Grupos IIIA-VIIA de la Tabla Periódica de Elementos; heteroátomos seleccionados de los Grupos IIIA-VIIA de la Tabla Periódica de Elementos sustituidos con hidrógeno o radicales hidrocarburos.

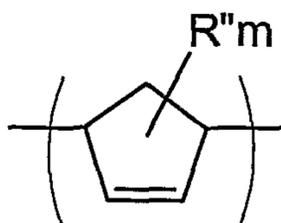
20 9. Un método de polimerización de alfa-olefinas y dienos conjugados de conformidad con la reivindicación 6, caracterizado además porque los polímeros resultantes tienen estructuras generadas de inserciones 1,2 ó 2,1 de la alfa-olefina, o de inserciones 1,3 de la alfa-olefina, o co-polímeros al azar en los cuales se representan los dos tipos de inserción de la alfa-olefina.



10. Un método de polimerización de alfa-olefinas y dienos conjugados de conformidad con la reivindicación 9, caracterizado además porque en los polímeros con estructuras generadas de inserciones 1,3, el contenido de fragmentos $-(CH_2-CH_2-CXY)$ varía en un intervalo de 20 a 95%.

5 11. Un método de polimerización de alfa-olefinas y dienos conjugados de conformidad con la reivindicación 6, caracterizado además porque, cuando el monómero es un dieno conjugado, los polímeros resultantes pueden contener los fragmentos generados de inserción 1,4-*cis*-en el intervalo de 60 a 95%.

10 12. Un método de polimerización de alfa-olefinas y dienos conjugados de conformidad con la reivindicación 6, caracterizado además porque, cuando el monómero es un ciclopentadieno que puede estar sustituido o no, el polímero resultante puede contener hasta 95% de unidades repetitivas



15

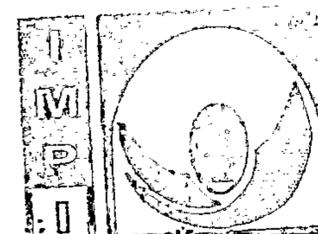
en donde:

"m" tiene un valor que va desde 0 hasta 3; y

"R" es un radical hidrocarburo o trialquilsililo.

20 13. Un método de polimerización de alfa-olefinas y dienos conjugados de conformidad con la reivindicación 6, caracterizado además porque, cuando el monómero es butadieno, polímero resultante es un polibutadieno con incorporación 1,4-*cis* del monómero de 85% e incorporación 1,2 del monómero de 15%.

RESUMEN DE LA INVENCION



La composición catalítica que se describe es utilizada en la polimerización de alfa-olefinas y dienos conjugados, en donde dicha composición comprende dos componentes: el primer componente que es un pre-catalizador, el cual es un compuesto covalente heterometálico de bis(ciclopentadienil)hidruroaluminiohidruro de un metal de transición seleccionado del Grupo IVB de la Tabla Periódica de Elementos; y, un segundo componente que es un componente activador, el cual es un compuesto de boro que se selecciona del grupo que consiste de tris(pentafluorofenil)boro, sales de tetrakis(pentafluorofenil)boro, entre otros, cuya función es activar a dicho compuesto covalente heterometálico.