(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 398 767**

(51) Int. Cl.:

C07F 17/00 (2006.01)
C08F 4/6592 (2006.01)
C08F 10/02 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.01.2009** **E 09000020 (9)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.12.2012** **EP 2077269**

(54) Título: **Complejos de metal de transición, composiciones de catalizador que contienen los mismos y procedimientos para preparar polímeros de etileno con el uso de los mismos**

(30) Prioridad:

07.01.2008 KR 20080001639

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
21.03.2013

(73) Titular/es:

SK INNOVATION CO., LTD. (100.0%)
99, Seorin-dong Jongno-gu
Seoul 110-110, KR

(72) Inventor/es:

SHIN, DONG-CHEOL;
LEE, HO-SEONG;
OK, MYUNG-AHN y
HAHN, JONG-SOK

(74) Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 398 767 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Complejos de metal de transición, composiciones de catalizador que contienen los mismos y procedimientos para preparar polímeros de etileno con el uso de los mismos

Referencia cruzada a solicitud relacionada

La presente solicitud reivindica prioridad respecto de la solicitud de patente coreana n.º 10-2008-0001639, presentada el 7 de enero de 2008.

Antecedentes

Campo técnico

La presente invención se refiere a un complejo de metal de transición y a una composición de catalizador de metal de transición que comprende el mismo para la preparación de un homopolímero de etileno o un copolímero de etileno y α-olefina. Más concretamente, se refiere a un catalizador de metal de transición del grupo IV que tiene un derivado de ciclopentadieno y al menos un ligando de óxido de arilo en el que está condensado un heterociclo que contiene oxígeno en la posición *orto* alrededor de un metal de transición del grupo IV, sin reticulación entre los ligandos, una composición de catalizador que comprende el catalizador de metal de transición y un cocatalizador de aluminoxano o un cocatalizador de compuesto de boro, y un procedimiento para preparar un homopolímero de etileno o un copolímero de etileno y α-olefina con el uso de los mismos.

Descripción de la técnica relacionada

Convencionalmente, los sistemas de catalización de Ziegler-Natta que comprenden compuestos de titanio o vanadio como catalizador principal y compuestos de alquilaluminio como cocatalizador se han usado para preparar homopolímeros de etileno o copolímeros de etileno y α-olefina. Aunque el sistema de catalización de Ziegler-Natta proporciona una polimerización de etileno de gran eficacia, los polímeros resultantes tienden a tener una amplia distribución del peso molecular debido a la heterogeneidad de los sitios catalíticos activos. En particular, la distribución de la composición no es uniforme para un copolímero de etileno y α-olefina.

Recientemente, se ha desarrollado el denominado sistema de catalización metalocénico, que comprende compuestos metalocénicos de metales de transición del grupo IV, por ejemplo, titanio, circonio o hafnio, y metilaluminoxano como cocatalizador. Como este sistema de catalización es un cocatalizador homogéneo que tiene sitios catalíticos activos homogéneos, es capaz de preparar polietilenos que tienen una distribución del peso molecular más limitada y una distribución más uniforme de la composición que el sistema de catalización de Ziegler-Natta. Por ejemplo, la publicación de patente europea n.º 320.762 o las patentes japonesas abiertas a inspección pública n.º Sho 63-092621 y Hei 02-84405 dan a conocer que es posible preparar eficazmente polietilenos que tienen una distribución del peso molecular (M_p/M_n) de 1,5-2,0 a partir de etileno mediante la activación de los compuestos metalocénicos Cp_2TiCl_2, Cp_2ZrCl_2, $Cp_2ZrMeCl$, Cp_2ZrMe_2, etileno $(IndH_4)_2ZrCl_2$ con el cocatalizador de metilaluminoxano. Sin embargo, es difícil obtener polímeros de alto peso molecular con este sistema de catalización. En especial, cuando se aplica a la polimerización en fase líquida realizada a alta temperatura, es decir, a 140ºC o una temperatura superior, no es adecuado para preparar polímeros de alto peso molecular que tienen un peso molecular medio en peso (M_p) de 100.000 o mayor, porque la eficacia de la polimerización disminuye rápidamente y domina la β-hidrogenación.

Recientemente, se ha desarrollado el denominado sistema de catalización no metalocénico limitado geométricamente (también conocido como catalizador de un solo sitio) que permite la preparación de polímeros de alto peso molecular a través de la homopolimerización de etileno o la copolimerización de etileno y α-olefina en condiciones de polimerización en fase líquida, en el que se conecta un metal de transición en forma de anillo. Las publicaciones de patente europea n.º 0416815 y 0420436 divulgan un compuesto en el que un grupo amida está conectado a un ligando de ciclopentadieno para formar un anillo. Además, la publicación de patente europea n.º 0842939 divulga un catalizador de compuesto donante de electrones en el que un ligando basado en fenol y un ligando de ciclopentadieno están conectados, formando un anillo. Sin embargo, el catalizador limitado geométricamente no es adecuado para una aplicación comercial debido al bajo rendimiento de la reacción que forma el anillo entre el ligando y el compuesto de metal de transición en la síntesis del catalizador.

La patente estadounidense n.º 6.329.478 y la publicación de patente coreana n.º 2001-0074722 divulgan catalizadores no metalocénicos no limitados geométricamente. Estas patentes revelan que los catalizadores de un solo sitio que tienen al menos un compuesto de fosfinimina como ligando proporcionan una coeficiente de transición del etileno superior durante la copolimerización del etileno y la α-olefina mediante polimerización en fase líquida en condiciones una temperatura elevada, de 140ºC o superior. La patente estadounidense n.º 5.079.205 divulga un catalizador que tiene un ligando de bisfenóxido y la patente estadounidense n.º 5.043.408 divulga un catalizador que tiene un ligando de bisfenóxido de tipo quelato. Sin embargo, estos catalizadores tienen una actividad catalítica demasiado baja para ser aplicables a nivel comercial en la preparación de un homopolímero de etileno o un copolímero de etileno y α-olefina llevada a cabo a temperatura elevada.

Las patentes japonesas abiertas a inspección pública n.º 1996-208732 y 2002-212218 divulgan el uso de un catalizador para la polimerización de olefinas que tiene un ligando de anilido. No obstante, las patentes no describen la preparación en un intervalo de temperaturas de polimerización significativo a nivel comercial. Además, el catalizador es estructuralmente diferente al catalizador de metal de transición presentado por la presente invención, que tiene un ligando de anilido con un sustituyente arilo en la posición *orto*. Es más, aunque Nomura *et al.* [Organometallics 2002, 21, 30423043] informan del uso de un ligando de anilido como catalizador no metalocénico para la polimerización, el sustituyente relevante se limita simplemente a metilo.

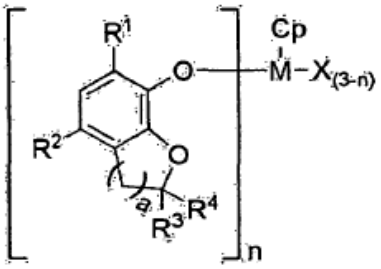
La información anteriormente describa en el presente apartado de antecedentes tiene la única finalidad de ampliar la comprensión de los antecedentes de la invención y, por tanto, puede contener información que no forme parte de la técnica relacionada ya conocida en este país por el experto habitual en la técnica.

Resumen

Los inventores de la presente invención han llevado a cabo amplias investigaciones para resolver los problemas anteriormente citados asociados con la técnica anterior. Como resultado de ello, han descubierto que un catalizador de metal de transición no reticulado que tiene un derivado de ciclopentadieno y al menos un ligando de óxido de arilo en el que está condensado un heterociclo que contiene oxígeno en la posición *orto* presenta una actividad catalítica superior para la polimerización de etileno y olefinas. En base a este hallazgo, han desarrollado un catalizador que se puede aplicar a un procedimiento de polimerización realizado a 60ºC o a una temperatura superior para proporcionar homopolímeros de olefina de alto peso molecular o copolímeros de etileno y α-olefina con un buen rendimiento.

Por consiguiente, la presente invención tiene por objeto proporcionar un complejo de metal de transición útil como catalizador para preparar un homopolímero de etileno o un copolímero de etileno y α-olefina, una composición de catalizador que comprende el mismo y un homopolímero de etileno o un copolímero de etileno y α-olefina preparado con el uso de los mismos. Otro objetivo de la presente invención es proporcionar un catalizador de un solo sitio que se pueda sintetizar de manera muy económica a través de un procedimiento de síntesis sencillo y que pueda proporcionar una actividad catalítica excelente para la polimerización de olefinas, y un procedimiento para preparar homopolímeros de etileno o copolímeros de etileno y α-olefina con diversas propiedades físicas usando el catalizador.

Para conseguir estos objetivos, en un aspecto, la presente invención proporciona un complejo de metal de transición del grupo IV representado por la siguiente Fórmula química 1, más específicamente, aquél que tiene un derivado de ciclopentadieno y al menos un ligando de óxido de arilo en el que está condensado un heterociclo que contiene oxígeno en la posición *orto*, sin reticulación entre los ligandos, que es útil como catalizador en la preparación de un homopolímero de etileno o un copolímero de etileno y α-olefina:



en la que M es un metal de transición del grupo IV; Cp es un anillo de ciclopentadienilo o un anillo condensado que incluye un anillo de ciclopentadienilo que es capaz de formar un enlace η^5 con M, en la que el anillo de ciclopentadienilo o el anillo condensado de ciclopentadienilo puede estar más sustituido con alquilo (C1-C20), arilo (C6-C30), alquenilo (C2-C20) o aril (C6-C30)-alquilo (C1-C20); R^1 y R^2 son independientemente hidrógeno, alquilo (C1-C20), cicloalquilo (C3-C20), arilo (C6-C30), alquil (C1-C20)-arilo (C6-C30), sililo sustituido con alquilo (C1-C20) o sustituido con arilo (C6-C30), aril (C6-C30)-alquilo (C1-C10), alcoxilo (C1-C20), siloxilo sustituido con alquilo (C1-C20) o sustituido con arilo (C6-C20), amino sustituido con alquilo (C1-C20) o sustituido con arilo (C6-C30), fosfina sustituida con alquilo (C1-C20)) o sustituida con arilo (C6-C30), mercapto sustituido con alquilo (C1-C20) o nitro; R^3 y R^4 son independientemente hidrógeno, alquilo (C1-C20), cicloalquilo (C3-C20), arilo (C6-C30), alquil (C1-C20)-arilo (C6-C30) o aril (C6-C30)-alquilo (C1-C20); a es un número entero de 1 ó 2; n es un número entero de 1 a 3; y X es independientemente halógeno, alquilo (C1-C20), cicloalquilo (C3-C20), aril (C6-C30)-alquilo (C1-C20), alcoxilo (C1-C20), alquilsiloxilo (C3-C20), amino sustituido con alquilo (C1-C20) o sustituido con arilo (C6-C30), fosfina sustituida con alquilo (C1-C20) o sustituida con arilo (C6-C30) o mercapto sustituido con alquilo (C1-C20).

En otro aspecto, la presente invención proporciona una composición de catalizador de metal de transición para la preparación de un homopolímero de etileno o un copolímero de etileno y α-olefina que comprende el complejo de metal de transición y un cocatalizador aluminoxano (preferentemente, alquilaluminoxano) o de organoaluminio, un cocatalizador de compuesto de boro o una mezcla de los mismos. Preferentemente, la proporción entre el metal de transición y el cocatalizador es de 1:50 a 1:5.000 en base a la proporción molar del metal de transición (M):aluminio.

En otro aspecto, la presente invención proporciona un procedimiento para preparar un homopolímero de etileno o un copolímero de etileno y α-olefina con el uso de la composición de catalizador de metal de transición.

Descripción detallada de las realizaciones

De aquí en adelante, se hará referencia detalladamente a diversas realizaciones de la presente invención, cuyos ejemplos se describen más adelante.

En el catalizador de metal de transición representado por la Fórmula química 1, el metal de transición del grupo IV M es, preferentemente, titanio, circonio o hafnio.

En el catalizador de metal de transición representado por la Fórmula química 1, n es preferentemente 1 ó 2.

En el catalizador de metal de transición representado por la Fórmula química 1, X es preferentemente cloro, metilo, metoxilo, isopropoxilo o dimetilamino.

Además, Cp es un anillo de ciclopentadienilo o un anillo condensado sustituido o no sustituido que incluye un anillo de ciclopentadienilo tal como un anillo de ciclopentadieno sustituido, un anillo de indenilo, un anillo de fluorenilo que es capaz de formar enlaces η5 con el metal central. Los ejemplos específicos pueden incluir ciclopentadienilo, metilciclopentadienilo, dimetilciclopentadienilo, tetrametilciclopentadienilo, pentametilciclopentadienilo, butilciclopentadienilo, *sec*-butilciclopentadienilo, *terc*-butilmetilciclopentadienilo, trimetilsililciclopentadienilo, indenilo, metilindenilo, dimetilindenilo, etilindenilo, isopropilindenilo, fluorenilo, metilfluorenilo, dimetilfluorenilo, etilfluorenilo, isopropilfluorenilo.

Los sustituyentes R^1 y R^2 del ligando de óxido de arilo son independientemente: hidrógeno; alquilo (C1-C20) lineal o ramificado, por ejemplo, metilo, etilo, *n*-propilo, isopropilo, *n*-butilo, *sec*-butilo, *terc*-butilo, *n*-pentilo, neopentilo, amilo, *n*-hexilo, *n*-octilo, *n*-decilo, *n*-dodecilo, *n*-pentadecilo o *n*-eicosilo, preferentemente, metilo, etilo, *n*-propilo, isopropilo, *n*-butilo o *terc*-butilo; sililo sustituido con alquilo (C1-C20) o sustituido con arilo (C6-C30) lineal o ramificado, por ejemplo, metilsililo, etilsililo, fenilsililo, dimetilsililo, dietilsililo, difenilsililo, trimetilsililo, trietilsililo, tri-*n*-propilsililo, triisopropilsililo, tri-*n*-butilsililo, tri-*sec*-butilsililo, tri-*terc*-butilsililo, tri-isobutilsililo, *terc*-butildimetilsililo, tri-*n*-pentilsililo, tri-*n*-hexilsililo, triciclohexilsililo o trifenilsililo, preferentemente, trimetilsililo, *terc*-butildimetilsililo o trifenilsililo; arilo (C6-C30) o alquil (C1-C20)-arilo (C6-C30), por ejemplo, fenilo, 2-tolilo, 3-tolilo, 4-tolilo, 2,3-xililo, 2,4-xililo, 2,5-xililo, 2,6-xililo, 3,4-xililo, 3,5-xililo, 2,3,4-trimetilfenilo, 2,3,5-trimetil- fenilo, 2,3,6-trimetilfenilo, 2,4,6-trimetilfenilo, 3,4,5-trimetilfenilo, 2,3,4,5-tetrametilfenilo, 2,3,4,6-tetrametilfenilo, 2,3,5,6-tetrametilfenilo, pentametilfenilo, etilfenilo, *n*-propilfenilo, isopropilfenilo, *n*-butilfenilo, *sec*-butilfenilo, *terc*-butilfenilo, *n*-pentilfenilo, neopentilfenilo, *n*-hexilfenilo, *n*-octilfenilo, *n*-decilfenilo, n-dodecilfenilo, n-tetradecilfenilo, bifenilo, fluorenilo, trifenilo, naftilo o antracenilo, preferentemente, fenilo, naftilo, bifenilo, 2-isopropilfenilo, 3,5-xililo o 2,4,6-trimetilfenilo; aril (C6-C30)-alquilo (C1-C10), por ejemplo, bencilo, 2-metilfenilmetilo, 3-metilfenilmetilo, 4-metilfenilmetilo, 2,3-dimetilfenilmetilo, 2,4-dimetilfenilmetilo, 2,5-dimetilfenilmetilo, 2,6-dimetilfenilmetilo, 3,4-dimetilfenilmetilo, 4,6-dimetilfenilmetilo, 2,3,4-trimetilfenilmetilo, 2,3,5-trimetilfenilmetilo, 2,3,6-trimetilfenilmetilo, 3,4,5-trimetilfenilmetilo, 2,4,6-trimetilfenilmetilo, 2,3,4,5-tetrametilfenilmetilo, 2,3,4,6-tetrametilfenilmetilo, 2,3,5,6-tetrametilfenilmetilo, pentametilfenilmetilo, etilfenilmetilo, *n*-propilfenilmetilo, isopropilfenilmetilo, *n*-butilfenilmetilo, *sec*-butilfenilmetilo, *terc*-butilfenilmetilo, *n*-pentilfenilmetilo, neopentilfenilmetilo, *n*-hexilfenilmetilo, *n*-octilfenilmetilo, *n*-decilfenilmetilo, *n*-dodecilfenilmetilo, *n*-tetradecilfenilmetilo, naftilmetilo o antracenilmetilo, preferentemente, bencilo; alcoxilo (C1-C20), por ejemplo, metoxilo, etoxilo, *n*-propoxilo, isopropoxilo, *n*-butoxilo, *sec*-butoxilo, *terc*-butoxilo, *n*-pentoxilo, neopentoxilo, *n*-hexoxilo, *n*-octoxilo, *n*-dodecoxilo, *n*-pentadecoxilo o n-eicosoxilo, preferentemente, metoxilo, etoxilo, isopropoxilo o *terc*-butoxilo; siloxilo sustituido con alquilo (C1-C20) o sustituido con arilo (C6-C20), por ejemplo, trimetilsiloxilo, trietilsiloxilo, tri-*n*-propilsiloxilo, triisopropilsiloxilo, tri-*n*-butilsiloxilo, tri-*sec*-butilsiloxilo, tri-*terc*-butilsiloxilo, tri-isobutilsiloxilo, *terc*-butildimetilsiloxilo, tri-*n*-pentilsiloxilo, tri-*n*-hexilsiloxilo, triciclohexilsiloxilo o trifenilsiloxilo, preferentemente, trimetilsiloxilo, *terc*-butildimetilsiloxilo o trifenilsiloxilo; amino sustituido con alquilo (C1-C20) o sustituido con arilo (C6-C30), por ejemplo, dimetilamino, dietilamino, di-*n*-propilamino, diisopropilamino, di-*n*-butilamino, di-*sec*-butilamino, di-*terc*-butilamino, diisobutilamino, *terc*-butilisopropilamino, di-*n*-hexilamino, di-*n*-octilamino, di-*n*-decilamino, difenilamino, dibencilamino, metiletilamino, metilfenilamino, bencilhexilamino, bistrimetilsililamino o bis-*terc*-butildimetilsililamino, preferentemente, dimetilamino, dietilamino o difenilamino; fosfina sustituida con alquilo (C1-C20) o sustituida con arilo (C6-C30), por ejemplo, dimetilfosfina, dietilfosfina, di-*n*-propilfosfina, diisopropilfosfina, di-*n*-butil- fosfina, di-*sec*-butilfosfina, di-*terc*-butilfosfina, diisobutilfosfina, *terc*-butilisopropilfosfina, di-*n*-hexilfosfina, di-*n*-octilfosfina, di-*n*-decilfosfina, difenilfosfina, dibencilfosfina, metiletilfosfina, metilfenilfosfina, bencilhexilfosfina, bistrimetilsililfosfina o bis-*terc*-butildimetilsililfosfina; o mercapto sustituido con alquilo (C1-C20), por ejemplo, metilmercaptano, etilmercaptano, propilmercaptano, isopropilmercaptano, 1-butilmercaptano o isopentilmercaptano, preferentemente, etilmercaptano o isopropilmercaptano; o nitro.

Los sustituyentes R^3 y R^4 son independientemente: hidrógeno; alquilo (C1-C20) lineal o ramificado, por ejemplo, metilo, etilo, *n*-propilo, isopropilo, *n*-butilo, *sec*-butilo, *terc*-butilo, *n*-pentilo, neopentilo, amilo, *n*-hexilo, *n*-octilo, *n*-decilo, *n*-dodecilo, *n*-pentadecilo o *n*-eicosilo, preferentemente, metilo, etilo, *n*-propilo, isopropilo, *n*-butilo o *terc*-butilo; cicloalquilo (C3-C20), por ejemplo, ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo o adamantilo, preferentemente, ciclopentilo o ciclohexilo; arilo (C6-C30) o alquil (C1-C20)-arilo (C6-C30), por ejemplo, fenilo, 2-tolilo, 3-tolilo, 4-tolilo, 2,3-xililo, 2,4-xililo, 2,5-xililo, 2,6-xililo, 3,4-xililo, 3,5-xililo, 2,3,4-trimetilfenilo, 2,3,5-trimetilfenilo,

2,3,6-trimetilfenilo, 2,4,6-trimetilfenilo, 3,4,5-trimetilfenilo, 2,3,4,5-tetrametilfenilo, 2,3,4,6-tetrametilfenilo, 2,3,5,6-tetrametilfenilo, pentametilfenilo, etilfenilo, *n*-propilfenilo, isopropilfenilo, *n*-butilfenilo, *sec*-butilfenilo, *terc*-butilfenilo, *n*-pentilfenilo, neopentilfenilo, *n*-hexilfenilo, *n*-octilfenilo, *n*-decilfenilo, *n*-dodecilfenilo, *n*-tetradecilfenilo, bifenilo, fluorenilo, trifenilo, naftilo o antracenilo, preferentemente, fenilo, naftilo, bifenilo, 2-isopropilfenilo, 3,5-xililo o 2,4,6-trimetilfenilo; aril (C6-C30)-alquilo (C1-C20), por ejemplo, bencilo, 2-metilfenilmetilo, 3-metilfenilmetilo, 4-metilfenilmetilo, 2,3-dimetilfenilmetilo, 2,4-dimetilfenilmetilo, 2,5-dimetilfenilmetilo, 2,6-dimetilfenilmetilo, 3,4-dimetilfenilmetilo, 4,6-dimetilfenilmetilo, 2,3,4-trimetilfenilmetilo, 2,3,5-trimetilfenilmetilo, 2,3,6-trimetilfenilmetilo, 3.4.5-trimetilfenilmetilo,2,4,6-trimetilfenilmetilo, 2,3,4,5-tetrametilfenilmetilo, 2,3,4,6-tetrametilfenilmetilo, 2,3,5,6-tetrametilfenilmetilo, pentametilfenilmetilo, etilfenilmetilo, *n*-propilfenilmetilo, isopropilfenilmetilo, *n*-butilfenilmetilo, *sec*-butilfenilmetilo, *terc*-butilfenilmetilo, *n*-pentilfenilmetilo, neopentilfenilmetilo, *n*-hexilfenilmetilo, *n*-octilfenilmetilo, *n*-decilfenilmetilo, *n*-dodecilfenilmetilo, *n*-tetradecilfenilmetilo, naftilmetilo o antracenilmetilo, preferentemente, bencilo.

X puede ser: halógeno, por ejemplo, flúor, cloro, bromo o yodo; alquilo (C1-C20) distinto de un derivado de ciclopentadienilo, por ejemplo, metilo, etilo, *n*-propilo, isopropilo, *n*-butilo, *sec*-butilo, *terc*-butilo, *n*-pentilo, neopentilo, amilo, *n*-hexilo, *n*-octilo, *n*-decilo, *n*-dodecilo, *n*-pentadecilo o *n*-eicosilo, preferentemente, metilo, etilo, isopropilo, *terc*-butilo o amilo; cicloalquilo (C3-C20), por ejemplo, ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo o adamantilo; aril (C6-C30)-alquilo (C1-C20), por ejemplo, bencilo, 2-metilfenilmetilo, 3-metilfenilmetilo, 4-metilfenilmetilo, 2,3-dimetilfenilmetilo, 2,4-dimetilfenilmetilo, 2,5-dimetilfenilmetilo, 2,6-dimetilfenilmetilo, 3,4-dimetilfenilmetilo, 4,6-dimetilfenilmetilo, 2,3,4-trimetilfenilmetilo, 2,3,5-trimetilfenilmetilo, 2,3,6-trimetilfenilmetilo, 3,4,5-trimetilfenilmetilo, 2,4,6-trimetilfenilmetilo, 2,3,4,5-tetrametilfenilmetilo, 2,3,4,6-tetrametilfenilmetilo, 2,3,5,6-tetrametilfenilmetilo, pentametilfenilmetilo, etilfenilmetilo, *n*-propilfenilmetilo, isopropilfenilmetilo, *n*-butilfenilmetilo, *sec*-butilfenilmetilo, *terc*-butilfenilmetilo, *n*-pentilfenilmetilo, neopentilfenilmetilo, *n*-hexilfenilmetilo, *n*-octilfenilmetilo, *n*-decilfenilmetilo, *n*-dodecilfenilmetilo, *n*-tetradecilfenilmetilo, naftilmetilo o antracenilmetilo, preferentemente, bencilo; alcoxilo (C1-C20), por ejemplo, metoxilo, etoxilo, *n*-propoxilo, isopropoxilo, *n*-butoxilo, *sec*-butoxilo, *terc*-butoxilo, *n*-pentoxilo, neopentoxilo, *n*-hexoxilo, *n*-octoxilo, *n*-dodecoxilo, *n*-pentadecoxilo o *n*-eicosoxilo, preferentemente, metoxilo, etoxilo, isopropoxilo o *terc*-butoxilo; alquilsiloxilo (C3-C20), por ejemplo, trimetilsiloxilo, trietilsiloxilo, tri-*n*-propilsiloxilo, triisopropilsiloxilo, tri-*n*-butilsiloxilo, tri-*sec*-butilsiloxilo, tri-*terc*-butilsiloxilo, triisobutilsiloxilo, *terc*-butildimetilsiloxilo, tri-*n*-pentilsiloxilo, tri-*n*-hexilsiloxilo o triciclohexilsiloxilo, preferentemente, trimetilsiloxilo o *terc*-butildimetilsiloxilo; amino sustituido con alquilo (C1-C20) o sustituido con arilo (C6-C30), por ejemplo, dimetilamino, dietilamino, di-*n*-propilamino, diisopropilamino, di-*n*-butilamino, di-*sec*-butilamino, di-*terc*-butilamino, diisobutilamino, *terc*-butilisopropilamino, di-*n*-hexilamino, di-*n*-octilamino, di-*n*-decilamino, difenilamino, dibencilamino, metiletilamino, metilfenilamino, bencilhexilamino, bistrimetilsililamino o bis-*terc*-butildimetilsililamino; fosfina sustituida con alquilo (C1-C20) o sustituida con arilo (C6-C30), por ejemplo, dimetilfosfina, dietilfosfina, di-*n*-propilfosfina, diisopropilfosfina, di-*n*-butilfosfina, di-*sec*-butilfosfina, di-*terc*-butilfosfina, diisobutilfosfina, *terc*-butilisopropilfosfina, di-*n*-hexilfosfina, di-*n*-octilfosfina, di-*n*-decilfosfina, difenilfosfina, dibencilfosfina, metiletilfosfina, metilfenilfosfina, bencilhexilfosfina, bistrimetilsililfosfina o bis-*terc*-butildimetilsililfosfina, preferentemente, dimetilfosfina, dietilfosfina o difenilfosfina; o mercapto sustituido con alquilo (C1-C20), por ejemplo, metilmercaptano, etilmercaptano, propilmercaptano, isopropilmercaptano, 1-butilmercaptano o isopentilmercaptano, preferentemente, etilmercaptano o isopropilmercaptano.

El complejo de metal de transición representado por la Fórmula química 1 se puede usar junto con un compuesto de aluminoxano, un compuesto de boro o una mezcla de los mismos como cocatalizador para la preparación de un homopolímero de etileno o un copolímero de etileno y α-olefina que pueda extraer el ligando X del complejo de metal de transición para formar el metal central como catión, es decir, para actuar como contraión o anión, que tenga una fuerza de unión débil. La presente invención también engloba la composición de catalizador que comprende el complejo de metal de transición y el cocatalizador.

El compuesto de boro que se puede usar en la presente invención como cocatalizador puede ser aquél descrito en la patente estadounidense n.º 5.198.401 y se puede seleccionar entre los compuestos representados por las siguientes Fórmulas químicas 2-4:

$$B(R^5)_3 \qquad (2)$$

$$[R^6]^+[B(R^5)_4]^- \qquad (3)$$

$$[(R^7)_pZH]^+[B(R^5)_4]^- \qquad (4)$$

en las que B es boro; R^5 es fenilo, que puede estar sustituido con 3-5 sustituyentes seleccionados entre flúor, alquilo (C1-C20) sustituido o no sustituido con flúor y alcoxilo (C1-C20) sustituido o no sustituido con flúor; R^6 es un radical aromático (C5-C7), radical alquil (C1-C20)-arilo (C6-C20) o radical aril (C6-C30)-alquilo (C1-C20), por ejemplo, radical trifenilmetilo; Z es nitrógeno o fósforo; R^7 es radical alquilo C_1-C_{20} o radical anilinio sustituido con dos nitrógenos y dos grupos alquilo (C1-C4); y q es un número entero 2 ó 3.

Los ejemplos preferidos del cocatalizador basado en boro incluyen tris(pentafluorofenil)borano, tris(2,3,5,6-tetrafluorofenil)borano, tris(2,3,4,5-tetrafluorofenil)borano, tris(3,4,5-trifluorofenil)borano, tris(2,3,4-trifluorofenil)borano, fenilbis(pentafluorofenil)borano, tetraquis(pentafluorofenil)borato, tetraquis(2,3,5,6-tetrafluorofenil)borato, tetraquis(2,3,4,5-tetrafluorofenil)borato, tetraquis(3,4,5-tetrafluorofenil)borato, tetraquis(2,2,4-

trifluorofenil)borato, fenilbis(pentafluorofenil)borato y tetraquis(3,5-bistrifluorometilfenil)borato. Los ejemplos específicos del complejo del mismo incluyen tetraquis(pentafluorofenil)borato de ferrocenio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de 1,1-dimetil-ferrocenio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de plata, tetraquis(pentafluorofenil)borato de trifenilmetilo, tetraquis(3,5-bistrifluorometilfenil)borato de trifenilmetilo, tetraquis(pentafluorofenil)borato de trietilamonio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de tripropilamonio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de tri(*n*-butil)amonio, tetraquis(3,5-bistrifluorometilfenil)borato de tri(*n*-butil)amonio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de *N,N*-dimetilanilinio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de *N,N*-dietilanilinio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de *N,N*-2,4,6-pentametilanilinio, tetraquis(3,5-bistrifluorometilfenil)borato de *N,N*-dimetilanilinio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de diisopropilamonio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de diciclohexilamonio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de trifenilfosfonio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de tri(metilfenil)fosfonio y tetraquis(pentafluorofenil)borato de tri(dimetilfenil)fosfonio. Entre ellos, los más preferidos son el tetraquispentafluorofenil-borato de *N,N*-dimetilanilinio, tetraquispentafluorofenil-borato de trifenilmetilinio o trispentafluoroborano.

El compuesto de aluminio usado en la presente invención puede ser un compuesto de aluminoxano representado por la siguiente Fórmula química 5 ó 6, un compuesto de organoaluminio representado por la siguiente Fórmula química 7 o un compuesto de óxido de hidrocarbilo de organoaluminio representado por la siguiente Fórmula química 8 o Fórmula química 9:

$$(-Al(R^8)-O-)_m \qquad (5)$$

$$(R^8)_2Al-(-O(R^8)-)_q-(R^8)_2 \qquad (6)$$

$$(R^9)_rAl(E)_{3-r} \qquad (7)$$

$$(R^{10})_2AlOR^{11} \qquad (8)$$

$$R^{10}Al(OR^{11})_2 \qquad (9)$$

en las que R^8 es alquilo (C1-C20), preferentemente, metilo o isobutilo; m y q son números enteros de 5 a 20; R^9 y R^{10} son alquilo (C1-C20); E es hidrógeno o halógeno; r es un número entero de 1 a 3; y R^{11} es alquilo (C1-C20) o arilo (C6-C30).

Como ejemplos específicos del compuesto de aluminio, el compuesto de aluminoxano puede ser metilaluminoxano, metilaluminoxano modificado o tetraisobutilaluminoxano; el compuesto de organoaluminio puede ser un trialquilaluminio, por ejemplo, trimetilaluminio, trietilaluminio, tripropilaluminio, triisobutilaluminio o trihexilaluminio; un cloruro de dialquilaluminio, por ejemplo, cloruro de dimetilaluminio, cloruro de dietilaluminio, cloruro de dipropilaluminio, cloruro de diisobutilaluminio o cloruro de dihexilaluminio; un dicloruro de alquilaluminio, por ejemplo, dicloruro de metilaluminio, dicloruro de etilaluminio, dicloruro de propilaluminio, dicloruro de isobutilaluminio o dicloruro de hexilaluminio; o un hidruro de dialquilaluminio, por ejemplo, hidruro de dimetilaluminio, hidruro de dietilaluminio, hidruro de dipropilaluminio, hidruro de diisobutilaluminio o hidruro de dihexilaluminio, preferentemente, un trialquilaluminio, más preferentemente, trietilaluminio o triisobutilaluminio.

En la composición de catalizador de metal de transición para la preparación de un homopolímero de etileno o un copolímero de etileno y α-olefina según la presente invención, la proporción molar entre el complejo de metal de transición y el cocatalizador es metal central:boro:aluminio a 1:0,1-100:10-1.000, más preferentemente, a 1:0,5-5:25-500.

En otro aspecto, la presente invención proporciona un procedimiento para preparar un homopolímero de etileno o un copolímero de etileno y α-olefina usando la composición de catalizador de metal de transición que se realiza poniendo en contacto el catalizador de metal de transición y el cocatalizador con monómero de etileno o, si es necesario, con comonómero vinílico, en presencia de un disolvente orgánico adecuado. El catalizador de metal de transición y el cocatalizador se pueden añadir por separado a un reactor o se pueden mezclar previamente y añadirlos a un reactor. No se especifican el orden de la adición ni las condiciones de mezclado, incluyendo la temperatura y la concentración.

Preferentemente, el disolvente orgánico que se puede usar en el procedimiento de preparación es un hidrocarburo (C3-C20). Los ejemplos específicos pueden incluir butano, isobutano, pentano, hexano, heptano, octano, isooctano, nonano, decano, dodecano, ciclohexano, metilciclohexano, benceno, tolueno y xileno.

Específicamente, en la preparación de un homopolímero de etileno, se usa etileno como único monómero. La presión preferida del etileno es 1-1.000 atm, más preferentemente, de 10-150 atm; y la temperatura de polimerización preferida es de 60-300ºC, más preferentemente, de 80-250ºC.

Además, en la preparación de un copolímero de etileno y α-olefina, se puede usar α-olefina (C3-C18) como comonómero junto con etileno. Preferentemente, se puede un seleccionado del grupo que consiste en propileno, 1-buteno, 1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-deceno, 1-undeceno, 1-dodeceno, 1-tetradeceno, 1-hexadeceno, 1-octadeceno y 1-eicoseno. Más preferentemente, con el etileno, se puede

copolimerizar 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno o 1-deceno. En este caso, la presión preferida del etileno y la temperatura de polimerización preferida son las mismas que para la preparación del homopolímero de etileno. Típicamente, el copolímero de etileno preparado según la presente invención comprende el 50% en peso o más de etileno, preferentemente, el 60 % en peso o más, y más preferentemente, el 60-99% en peso de etileno.

Según lo descrito anteriormente, el polietileno de baja densidad lineal (PEBDL) preparado con α-olefina (C4-C10) como comonómero tiene una densidad de 0,910-0,940 g/cm^3 y se puede preparar un polietileno de muy baja o densidad ultra baja (PEMBD o PEDUB) que tiene una densidad de 0,910 g/cm^3 o inferior, o un elastómero de olefina. Además, en la preparación de un homopolímero o copolímero de etileno según la presente invención, se puede usar hidrógeno para controlar el peso molecular. Típicamente, el homopolímero o el copolímero tienen un peso molecular medio en peso (M_p) de 80.000-500.000.

Como la composición de catalizador presentada por la presente invención existe en estado homogéneo en un reactor de la polimerización, se puede aplicar a un procedimiento de polimerización en fase líquida que se lleve a cabo a una temperatura superior al punto de fusión del correspondiente polímero. También se puede aplicar a un procedimiento de polimerización en fase de suspensión o de polimerización en fase gaseosa, según lo revelado en la patente estadounidense n.º 4.752.597, apoyando el catalizador de complejo de metal de transición y del cocatalizador sobre un soporte de óxido metálico poroso que actúa como composición de catalizador no homogénea.

El complejo de metal de transición según la presente invención o la composición de catalizador que comprende el mismo se pueden preparar de manera económica mediante un procedimiento de síntesis sencillo. Además, debido a que el catalizador mantiene la actividad catalítica incluso a una temperatura elevada gracias a su estabilidad térmica superior, éste proporciona una buena reactividad de copolimerización para las olefinas, y es capaz de preparar polímeros de alto peso molecular a un alto rendimiento, su aplicabilidad comercial es mayor que la de los catalizadores de un solo sitio metalocénicos o no metalocénicos previamente conocidos. Por consiguiente, es útil en la preparación de los homopolímeros de etileno o de los copolímeros de etileno y α-olefina que tienen diversas propiedades físicas.

Ejemplos

Los siguientes ejemplos ilustran la presente invención en mayor profundidad.

A no ser que se especifique lo contrario, todas las síntesis de los ligandos y de los catalizadores se llevaron a cabo bajo una atmósfera de nitrógeno mediante técnicas de Schlenk y de guantera estándar. El disolvente orgánico usado para la reacción se sometió a reflujo en presencia de metal sodio y benzofenona para eliminar el agua, y se destiló justo antes de su uso. El análisis de RNM de ^{1}H de los ligandos y los catalizadores sintetizados se llevó a cabo a temperatura ambiente con el Varian Oxford de 300 MHz.

Se pasó el disolvente de la polimerización *n*-heptano a través de una columna empaquetada con un tamiz molecular de 5Å y alúmina activada, y se sometió a burbujeo con nitrógeno de alta pureza antes de su uso para eliminar suficientemente el agua, el oxígeno u otros venenos catalíticos. El polímero sintetizado se analizó de la siguiente manera.

1. Índice de fusión (IF) medido según la norma ASTM D 2839.
2. Densidad medida según la norma ASTM D 1505 con una columna de gradiente de densidad.
3. Punto de fusión (T_m) medido bajo una atmósfera de nitrógeno a una velocidad de 10ºC/min en condiciones de un segundo calentamiento con el uso de Dupont DSC2910.
4. Peso molecular y distribución del peso molecular medidos en disolvente 1,2,3-triclorobenceno a 135ºC a una velocidad de 1,0 ml/min usando PL210 GPC dotado de PL Mixed-BX2 + preCol. El peso molecular se corrigió usando poliestireno PL como material patrón.
5. Contenido de α-olefina (% en peso) del copolímero medido a 120ºC y 125 MHz en el modo de RMN de ^{13}C, con el uso del espectrómetro de RMN (Resonancia Magnética Nuclear) DRX500 de Bruker y una mezcla de disolventes de 1,2,4-triclorobenceno/C_6D_6 (7/3, (p/p)) [Randal, J. C. *JMS-Rev. Macromol. Chem. Phys.* 1980, C29, 201].

Ejemplo de preparación 1

<u>Síntesis de dicloruro de 2,3-dihidro-2,2-dimetil-7-benzofuranoxipentametilciclopentadienil)titanio (IV)</u>

Se disolvió 2,3-dihidro-2,2-dimetil-7-benzofuranol (1,35 g, 5,5 mmol) en 100 ml de *n*-hexano. Se añadió lentamente *n*-butil-litio (solución de hexano 2,5M, 2,6 ml) a -78ºC y se llevó a cabo la agitación durante 3 horas a temperatura ambiente. Tras completar la reacción y eliminar el hexano, se disolvió en 50 ml de tolueno el sólido blanco obtenido lavando con hexano. Tras añadir lentamente tricloruro de pentametilciclopentadieniltitanio (IV) (0,56 g, 2,0 mmol) disuelto en 5 ml de tolueno en gotas a -78ºC, se llevó a cabo la reacción a temperatura ambiente durante 12 horas. Una vez completada la reacción, se eliminaron los componentes volátiles mediante filtración con Celite. Tras la recristalización a -35ºC usando tolueno y hexano purificados, seguida por la filtración y el secado bajo presión reducida, se obtuvieron 0,38 g de un sólido rojo.

Rendimiento: 48%, RMN de ^1H (C_6D_6) δ = 1,16 (s, 6H), 2,02 (s, 15H), 2,54 (s, 2H), 6,54-6,59 (m, 2H), 7,01-7,13 (m, 1H) ppm.

Masa (modo APCI, *m/z*): 417.

Ejemplo 1

Se llevó a cabo la polimerización de etileno de la siguiente manera con un reactor de polimerización por lotes. Se introdujeron 97 ml de ciclohexano en un reactor de acero inoxidable de 200 ml suficientemente seco y sustituido con nitrógeno. Posteriormente, se añadieron 4,12 ml de solución en tolueno 36,4mM de metilaluminoxano-7 modificado (MAO-7 modificado, Akzo-Nobel, solución de Al Isopar al 7% en peso). Tras calentar el reactor hasta 140ºC, se añadieron secuencialmente 1,192 ml de dicloruro de 2,3-dihidro-2,2-dimetil-7-benzofuranoxipentametilciclopentadienilotitanio (IV) (solución de tolueno 1mM) sintetizado en el Ejemplo de preparación 1 y 0,65 ml de solución en tolueno 4,65 mM de trifenilmetiliniotetraquispentafluorofenil-borato (99%, Boulder Scientific). A continuación, se rellenó con etileno hasta una presión de 30 kg/cm^2 y se proporcionó de manera continua para la polimerización. A los 3 minutos de reacción, la temperatura alcanzó el máximo de 188ºC. 10 minutos después, se añadieron 10 ml de etanol (solución de HCl al 10% en volumen) para terminar la polimerización. Tras agitar durante 4 horas con 1.500 ml de etanol, se filtró el producto de reacción y se separó. Se secó el producto de reacción recogido en un horno de vacío a 60ºC durante 8 horas. Se obtuvieron 5,28 g de polímero. No fue posible medir el índice de fusión del polímero. Tras el análisis de cromatografía en gel, el polímero resultó tener un peso molecular medio en peso (M_p) de 440.000 g/mol y una distribución del peso molecular (M_p/M_n) de 3,03.

Ejemplo 2

Se llevó a cabo la copolimerización de etileno y 1-octeno de la siguiente manera con un reactor de polimerización por lotes. Se introdujeron 88 ml de ciclohexano y 5 ml de 1-octeno en un reactor de acero inoxidable de 200 ml suficientemente seco y sustituido con nitrógeno. Posteriormente, se añadieron 8,24 ml de solución en tolueno 36,4mM de MAO-7 modificado (Akzo-Nobel, solución de Al Isopar al 7% en peso). Tras calentar el reactor hasta 145ºC, se añadieron secuencialmente 1,19 ml de dicloruro de 2,3-dihidro-2,2-dimetil-7-benzofuranoxipentametilciclopentadienilotitanio (IV) (solución de tolueno 0,84 mM) sintetizado en el Ejemplo de preparación 1 y 0,65 ml de solución en tolueno 4,65 mM de trifenilmetiliniotetraquispentafluorofenil-borato (99%, Boulder Scientific). A continuación, se rellenó con etileno hasta una presión de 30 kg/cm^2 y se proporcionó de manera continua para la polimerización. Al minuto de reacción, la temperatura alcanzó el máximo de 169,6ºC. 1 minuto después, se añadieron 10 ml de etanol (solución de HCl al 10% en volumen) para terminar la polimerización. Tras agitar durante 1 hora con 1.500 ml de etanol, se filtró el producto de reacción y se separó. Se secó el producto de reacción recogido en un horno de vacío a 60ºC durante 8 horas. Se obtuvieron 3,92 g de polímero. El polímero resultó tener un punto de fusión de 111,1ºC, un índice de fusión de 0,043 y una densidad de 0,9135 g/cm^3. Tras el análisis de cromatografía en gel, el polímero resultó tener un peso molecular medio en peso de 186.500 g/mol y una distribución del peso molecular de 2,66. El contenido de 1-octeno fue del 9,3% en peso.

Ejemplo 3

Se llevó a cabo la copolimerización de etileno y 1-octeno de la siguiente manera con un reactor de polimerización por lotes. Se introdujeron 83 ml de ciclohexano y 10 ml de 1-octeno en un reactor de acero inoxidable de 200 ml suficientemente seco y sustituido con nitrógeno. Posteriormente, se añadieron 8,24 ml de solución en tolueno 36,4mM de MAO-7 modificado (Akzo-Nobel, solución de Al Isopar al 7% en peso). Tras calentar el reactor hasta 142,6ºC, se añadieron secuencialmente 1,19 ml de dicloruro de 2,3-dihidro-2,2-dimetil-7-benzofuranoxipentametilciclopentadieniltitanio (IV) (solución de tolueno 0,84 mM) sintetizado en el Ejemplo de preparación 1 y 0,65 ml de solución en tolueno 4,65 mM de trifenilmetiliniotetraquispentafluorofenil-borato (99%, Boulder Scientific). A continuación, se rellenó con etileno hasta una presión de 30 kg/cm^2 y se proporcionó de manera continua para la polimerización. Al minuto de reacción, la temperatura alcanzó el máximo de 168,2ºC. 1 minuto después, se añadieron 10 ml de etanol (solución de HCl al 10% en volumen) para terminar la polimerización. Tras agitar durante 4 horas con 1.500 ml de etanol, se filtró el producto de reacción y se separó. Se secó el producto de reacción recogido en un horno de vacío a 60ºC durante 8 horas. Se obtuvieron 3,82 g de polímero. El polímero resultó tener un punto de fusión de 102,2ºC, un índice de fusión de 0,327 y una densidad de 0,9056 g/cm^3. Tras el análisis de cromatografía en gel, el polímero resultó tener un peso molecular medio en peso de 131.700 g/mol y una distribución del peso molecular de 2,92. El contenido de 1-octeno del 12,9% en peso.

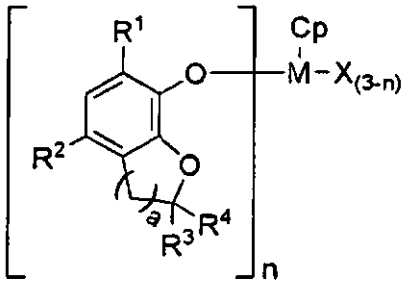
La siguiente Tabla 1 resume el resultado de la homopolimerización de etileno y la copolimerización de etileno y 1-octeno con un reactor de acero inoxidable por lotes.

	Temperatura de polimerización inicial (ºC)	Polímero (g)	índice de fusión (g/10 min)	Densidad (g/cm^3)	Mp (g/mol)	M_p/M_n
Ej. 1	140,0	5,28	no medible	-	440.000	3,03
Ej. 2	145,0	3,92	0,043	0,9135	186.500	2,66
Ej. 3	142,6	3,82	0,327	0,9056	131.700	2,92

Como se puede observar en la Tabla 1, incluso en condiciones de temperatura elevada (140ºC o mayor), se podrían preparar polímeros de alto peso molecular que tienen distribuciones limitadas del peso molecular (Ejemplos 1-3). En especial, se podrían obtener satisfactoriamente copolímeros de baja densidad aumentando el contenido de 1-octeno (Ejemplos 2 y 3).

REIVINDICACIONES

1. Un complejo de metal de transición representado por la siguiente Fórmula química 1:



(1)

en la que:
M es un metal de transición del grupo IV;
Cp es un anillo de ciclopentadienilo o un anillo condensado que incluye un anillo de ciclopentadienilo que es capaz de formar un enlace η^5 con M, en la que el anillo de ciclopentadienilo o el anillo condensado de ciclopentadienilo puede estar sustituido con alquilo (C1-C20), arilo (C6-C30), alquenilo (C2-C20) o aril (C6-C30)-alquilo (C1-C20);
R^1 y R^2 son independientemente hidrógeno, alquilo (C1-C20), cicloalquilo (C3-C20), arilo (C6-C30), alquil (C1-C20)-arilo (C6-C30), sililo sustituido con alquilo (C1-C20) o sustituido con arilo (C6-C30), aril (C6-C30)-alquilo (C1-C10), alcoxilo (C1-C20), siloxilo sustituido con alquilo (C1-C20) o sustituido con arilo (C6-C20), amino sustituido con alquilo (C1-C20) o sustituido con arilo (C6-C30), fosfina sustituida con alquilo (C1-C20) o sustituida con arilo (C6-C30), mercapto sustituido con alquilo (C1-C20) o nitro;
R^3 y R^4 son independientemente hidrógeno, alquilo (C1-C20), cicloalquilo (C3-C20), arilo (C6-C30), alquil (C1-C20)-arilo (C6-C30) o aril (C6-C30)-alquilo (C1-C20);
a es un número entero 1 ó 2;
n es un número entero de 1 a 3; y
X es independientemente halógeno, alquilo (C1-C20), cicloalquilo (C3-C20), aril (C6-C30)-alquilo (C1-C20), alcoxilo (C1-C20), alquilsiloxilo (C3-C20), amino sustituido con alquilo (C1-C20) o sustituido con arilo (C6-C30), fosfina sustituida con alquilo (C1-C20) o sustituida con arilo (C6-C30) o mercapto sustituido con alquilo (C1-C20).

2. El complejo de metal de transición según la reivindicación 1, en el que M es titanio, circonio o hafnio.

3. El complejo de metal de transición según la reivindicación 1, en el que Cp es ciclopentadienilo o pentametilciclopentadienilo.

4. El complejo de metal de transición según la reivindicación 1, en el que n es 1 ó 2.

5. El complejo de metal de transición según la reivindicación 1, en el que X es cloro, metilo, metoxilo, isopropoxilo o dimetilamino.

6. Una composición de catalizador de metal de transición para la preparación de un homopolímero de etileno o un copolímero de etileno y α-olefina que comprende:

un complejo de metal de transición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5; y

un cocatalizador de alquilaluminoxano u organoaluminio, un cocatalizador de compuesto de boro o una mezcla de los mismos.

7. La composición de catalizador de metal de transición para la preparación de un homopolímero de etileno o un copolímero de etileno y α-olefina según la reivindicación 6, en la que el cocatalizador de alquilaluminoxano u organoaluminio está seleccionado entre metilaluminoxano, metilaluminoxano modificado, tetraisobutilaluminoxano, trialquilaluminio, trimetilaluminio, triisobutilaluminio y una mezcla de los mismos.

8. La composición de catalizador de metal de transición para la preparación de un homopolímero de etileno o un copolímero de etileno y α-olefina según la reivindicación 6 ó 7, en la que la proporción entre el metal de transición y el cocatalizador es de 1:50 a 1:5.000 en base a la proporción molar entre el metal de transición (M):aluminio.

9. La composición de catalizador de metal de transición para la preparación de un homopolímero de etileno o un copolímero de etileno y α-olefina según la reivindicación 6, en la que el cocatalizador de compuesto de boro está seleccionado entre tetraquispentafluorofenil-borato de *N,N*-dimetilanilinio, tetraquispentafluorofenil-borato de trifenilmetilinio y una mezcla de los mismos.

10. La composición de catalizador de metal de transición para la preparación de un homopolímero de etileno o un copolímero de etileno y α-olefina según la reivindicación 6 ó 9, en la que la proporción entre el metal de transición y el cocatalizador es de 1:0,5-5:10-500 en base a la proporción molar entre el metal de transición (M):boro:aluminio.

11. Un procedimiento para preparar:

(i) un homopolímero de etileno o
(ii) un copolímero de etileno y α-olefina, en el que un comonómero polimerizado con el etileno es al menos uno seleccionado entre propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-deceno, 1-undeceno, 1-dodeceno, 1-tetradeceno, 1-hexadeceno y 1-eicoseno, y el contenido de etileno del copolímero de etileno y α-olefina es del 60-99% en peso,
usando la composición de catalizador de metal de transición según la reivindicación 6.

12. El procedimiento para preparar un homopolímero de etileno o un copolímero de etileno y α-olefina según la reivindicación 11, en el que la polimerización se lleva a cabo en un reactor a presión de 10-150 atm y a una temperatura de polimerización de 60-250ºC.