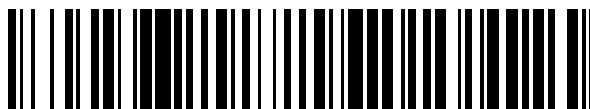


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 405 229**

51 Int. Cl.:

C07F 7/28 (2006.01)

C08F 210/16 (2006.01)

C08F 4/6592 (2006.01)

B01J 31/38 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.09.2009 E 09816418 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.03.2013 EP 2326654**

54 Título: **Sistemas catalíticos de metal de transición y procedimientos para preparar hopolímeros de etileno o copolímeros de etileno y alfa-olefinas usando los mismos**

30 Prioridad:

25.09.2008 KR 20080094010

01.09.2009 KR 20090081840

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

30.05.2013

73 Titular/es:

SK INNOVATION CO., LTD. (100.0%)

99, Seorin-dong Jongno-gu

Seoul 110-110, KR

72 Inventor/es:

OK, MYUNGAHN;

SHIN, DONGCHEOL;

JEONG, JISU;

LEE, HOSEONG;

HAHN, JONGSOK y

SHIM, CHOONSIK

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 405 229 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

Sistemas catalíticos de metal de transición y procedimientos para preparar homopolímeros de etileno o copolímeros de etileno y alfa-olefinas usando los mismos

Campo técnico

La presente invención se refiere a sistemas catalíticos de metal de transición para preparar homopolímeros de etileno o copolímeros de etileno con α -olefinas. Más específicamente, se refiere a un catalizador de metal de transición del Grupo 4, que está caracterizado porque el catalizador comprende, alrededor del metal de transición del Grupo 4, un derivado de ciclopentadieno, y al menos un ligando o ligandos de arilóxido que tienen un grupo fluorenilo o un derivado del mismo que funciona como un donador de electrones y sirve para estabilizar el sistema catalítico rodeando un átomo de oxígeno que une el ligando al metal de transición en la posición orto y tiene una estructura química que podrá ser sustituida fácilmente en la posición 9, y no hay reticulación entre los ligandos; a sistemas catalíticos que comprenden el catalizador de metal de transición anterior y a un cocatalizador de aluminóxano o cocatalizador de compuesto de boro; y a procedimientos para preparar homopolímeros de etileno o copolímeros de etileno con α -olefinas usando los mismos.

Técnica anterior

Convencionalmente, los denominados catalizadores de Ziegler-Natta que consisten en un compuesto de titanio o vanadio como componente principal del catalizador y un compuesto de alquilaluminio como componente del cocatalizador se han empleado habitualmente para preparar homopolímeros de etileno o copolímeros de etileno con α -olefinas. Aunque un sistema catalítico de Ziegler-Natta presenta una alta actividad sobre la polimerización de etileno, el sistema catalítico es desventajoso en tanto que la distribución de peso molecular del polímero producido es amplia debido a un punto de activación del catalizador irregular, y puede dar como resultado una distribución irregular de la composición, particularmente en copolímeros de etileno con α -olefina.

Recientemente, se han desarrollado sistemas catalíticos de metalloceno que consisten en un compuesto de metalloceno de metal de transición del Grupo 4 en la Tabla Periódica de los Elementos, tales como titanio, zirconio y hafnio, y metil aluminóxano como un cocatalizador. Puesto que el sistema catalítico de metalloceno es un catalizador homogéneo que tiene un punto de activación del catalizador mono-modal, puede proporcionar polietileno que tiene una distribución estrecha del peso molecular y una distribución homogénea de la composición en comparación con un catalizador de Ziegler-Natta convencional. Por ejemplo, las Publicaciones de Patente Europea N° 320.762 y 3.726.325; las Patentes Japonesas Abiertas a la Inspección Pública N° Sho 63-092621, Hei 02-84405 y Hei 03-2347 informaban que el etileno puede polimerizarse con alta actividad activando compuestos de metalloceno tales como Cp_2TiCl_2 , Cp_2ZrCl_2 , Cp_2ZrMeCl , Cp_2ZrMe_2 , etileno(IndH_4) $_2\text{ZrCl}_2$ usando metil aluminóxano como cocatalizador, para proporcionar polietileno que tiene una distribución de peso molecular (Pm/Mn) en el intervalo de 1,5 a 2,0. Sin embargo, es difícil obtener polímeros de alto peso molecular usando tal sistema catalítico. Particularmente, cuando el sistema catalítico se aplica a una polimerización en solución realizada a una alta temperatura de 140 °C o mayor, la actividad de polimerización disminuye bruscamente pero predomina la β -deshidrogenación, de manera que se sabe que el sistema no es adecuado para preparar polímeros que tienen un alto peso molecular (peso molecular promedio en peso, Pm) de 100.000 o mayor.

Mientras tanto, se desvelaron los denominados catalizadores de tipo distinto de metalloceno geo-restrictivos (denominados también catalizadores de un solo punto de activación), en los que los metales de transición están unidos en forma de anillo, como catalizadores para preparar polímeros de alto peso molecular con alta actividad catalítica en la polimerización de homopolímeros de etileno o copolimerización de etileno con α -olefina. Las Patentes Europeas N° 0416815 y 0420436 sugieren ejemplos en los que el grupo amida está unido en forma de un anillo a un ligando de ciclopentadieno, mientras que la Patente Europea N° 0842939 muestra catalizadores ejemplares en los que el ligando fenólico (como donador de electrones) está unido al ligando de ciclopentadieno en forma de un anillo. Sin embargo, hay muchas dificultades para utilizar comercialmente tales catalizadores, puesto que el rendimiento del procedimiento de formación de anillo entre el ligando y el compuesto de metal de transición es muy bajo durante la síntesis del catalizador geo-restrictivo como se ha descrito anteriormente.

Por otro lado, pueden encontrarse ejemplos de catalizadores distintos de metalloceno que no son geo-restrictivos en la Patente de Estados Unidos N° 6.329.478 y en la Patente Coreana Abierta a la Inspección Pública N° 2001-0074722. Se ha descubierto que el catalizador de un solo punto de activación, que emplea un compuesto de fosfinimina como un ligando, mostraba una alta conversión de etileno en la copolimerización de etileno con α -olefina en las condiciones de polimerización en solución a una alta temperatura de 140 °C o mayor. La Patente de Estados Unidos N° 5.079.205 desvela los ejemplos de catalizadores que contienen un ligando de bisfenóxido, y la Patente de Estados Unidos N° 5.043.408 aquellos que contienen un ligando de bisfenóxido de tipo quelato. Sin embargo, esos catalizadores tienen una actividad tan baja que apenas podrían emplearse para la preparación industrial de homopolímeros de etileno o copolímeros de etileno con α -olefina, que se realiza a una alta temperatura.

Divulgación de la invención**Problema técnico**

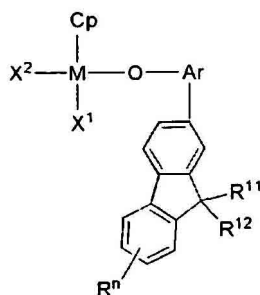
Para superar los problemas de las técnicas convencionales, los presentes inventores realizaron estudios extensivos, y descubrieron que un catalizador de tipo no reticulado, que comprende un derivado de ciclopentadieno, y al menos un ligando o ligandos de arilóxido que tienen un grupo fluorenilo o un derivado del mismo que funciona como un donador de electrones y sirve para estabilizar el sistema catalítico rodeando un átomo de oxígeno que une el ligando al metal de transición en la posición orto y tiene una estructura química que podrá sustituirse fácilmente en la posición 9, presenta una excelente actividad catalítica en la polimerización de etileno con olefinas. En base a este descubrimiento, los inventores han desarrollado catalizadores para preparar homopolímeros de etileno de alto peso molecular o copolímeros de etileno con α -olefina con alta actividad durante el procedimiento de polimerización a una temperatura de 60 °C o mayor, y completaron la presente invención.

Por lo tanto, un objeto de la invención es proporcionar compuestos de metal de transición que son útiles como catalizadores para preparar homopolímeros de etileno o copolímeros de etileno con α -olefina, composiciones de catalizador que comprenden los mismos, y homopolímeros de etileno o copolímeros de etileno con α -olefina que se prepararon usando el compuesto o la composición de catalizador.

Otro objeto de la invención es proporcionar un procedimiento de polimerización en el que se emplea un catalizador de un solo punto de activación con alta actividad en la polimerización con α -olefina, que permite la preparación económica de homopolímeros de etileno o copolímeros de etileno con α -olefina, que tienen diversas propiedades físicas, desde el punto de vista de la comercialización.

Solución al problema

Para conseguir los objetos de la presente invención, un aspecto de la presente invención se refiere a catalizadores de metal de transición del Grupo 4 (como se representa por la Fórmula Química (1)), que está caracterizado porque el catalizador comprende, alrededor del metal de transición del Grupo 4, un derivado de ciclopentadieno, y al menos un ligando o ligandos de arilóxido que tiene un grupo fluorenilo o un derivado del mismo (que es fácil de sustituir en la posición 9) que funciona como un donador de electrones y sirve para estabilizar el sistema catalítico rodeando a un átomo de oxígeno que une el ligando al metal de transición en la posición orto, y no hay reticulación entre los ligandos; a sistemas catalíticos que comprenden tal catalizador de metal de transición y cocatalizador de aluminóxano o cocatalizador de compuesto de boro; y a procedimientos para preparar homopolímeros de etileno o copolímeros de etileno con α -olefinas usando los mismos.

[Fórmula Química 1]

En la fórmula, M representa un metal de transición del Grupo 4 en la Tabla Periódica de los Elementos;

Cp representa un anillo de ciclopentadienilo que puede unirse a través de η^5 a M, o un anillo condensado que contiene un anillo de ciclopentadienilo, en el que el anillo de ciclopentadienilo o el anillo condensado que contiene un anillo de ciclopentadienilo puede estar sustituido adicionalmente con alquilo (C1-C20), arilo (C6-C30), alquenilo (C2-C20) o ar(C6-C30)alquilo (C1-C20);

Ar representa arileno (C6-C14);

R^{11} y R^{12} representan independientemente un átomo de hidrógeno, alquilo (C1-C10) o aril (C6-C13)alquilo (C1-C10);

n es un número entero de 0 a 3; R representa alquilo (C1-C10), cicloalquilo (C3-C10), arilo (C6-C13), alquil(C1-C10)arilo (C6-C13), ar(C6-C13)alquilo (C1-C10) o alcoxi (C1-C10); cuando n es 2 o 3, los sustituyentes individuales de R pueden ser iguales o diferentes;

X^1 y X^2 representan independientemente un átomo de halógeno, alquilo (C1-C20), cicloalquilo (C3-C20), arilo (C6-

C30), ar(C6-C30)alquilo (C1-C20), alcoxi (C1-C20), ariloxi (C6-C30), alquil (C3-C20)siloxi, aril (C6-C30)siloxi, alquil (C1-C20)amino, aril (C6-C30)amino, alquil (C1-C20)tio, aril (C6-C30)tio, alquil (C1-C20)fosfina, aril (C6-C30)fosfina, alquil (C1-C20)mercapto o aril (C6-C30)mercapto;

el alquilo, cicloalquilo, arilo, arilalquilo, alcoxi, ariloxi, alquilsiloxi, arilsiloxi, alquilamino, arilamino, alquiltio, ariltio, alquilsiloxi, arilsiloxi, alquilmercapto, arilmercapto de R^n , X^1 y X^2 , y el arileno de Ar pueden estar independientemente sustituidos con uno o más sustituyentes seleccionados entre un grupo que consiste en halógeno, alquilo (C1-C10), cicloalquilo (C3-C20), arilo (C6-C30), ar(C6-C30)alquilo (C1-C20), alcoxi (C1-C20), ariloxi (C6-C30), alquil (C3-C20)siloxi, aril (C6-C30)siloxi, alquil (C1-C20)amino, aril (C6-C30)amino, alquil (C1-C20)tio, aril (C6-C30)tio, alquil (C1-C20)fosfina, aril (C6-C30)fosfina, alquil (C1-C20)mercapto y aril (C6-C30)mercapto; o cada uno de ellos puede estar unido a un sustituyente adyacente a través de alquilenilo (C3-C12) o alquenileno (C3-C12) con o sin un anillo condensado para formar un anillo alicíclico, o un anillo aromático monocíclico o policíclico.

Otro aspecto de la invención para conseguir los objetos descritos anteriormente se refiere a una composición de catalizador que comprende tal compuesto de metal de transición y cocatalizador de aluminóxano o cocatalizador de compuesto de boro.

Otro aspecto más de la invención para conseguir los objetos se refiere a procedimientos para preparar homopolímeros de etileno o copolímeros de etileno con α -olefinas usando el compuesto de metal de transición o la composición de catalizador.

Ahora, la presente invención se describe con más detalle.

El metal de transición (M) del Grupo 4 en la Tabla Periódica de los Elementos en la Fórmula Química (1) preferentemente representa titanio, zirconio o hafnio.

Cp representa un anillo de ciclopentadienilo que puede unirse a través de η^5 al núcleo de metal, un anillo de ciclopentadieno con sustituyentes, o un anillo condensado que contiene un anillo de ciclopentadienilo, tal como indenilo o fluorenilo, con o sin sustituyentes. Más específicamente, los ejemplos de Cp incluyen ciclopentadienilo, metilciclopentadienilo, dimetilciclopentadienilo, tetrametilciclopentadienilo, pentametilciclopentadienilo, butilciclopentadienilo, sec-butilciclopentadienilo, terc-butilmetilciclopentadienilo, trimetilsililciclopentadienilo, indenilo, metilindenilo, dimetilindenilo, etilindenilo, isopropilindenilo, fluorenilo, metilfluorenilo, dimetilfluorenilo, etilfluorenilo, isopropilfluorenilo, y así sucesivamente.

El grupo Ar puede ser arileno (C6-C14) tal como fenileno, naftalen-1-ilo, naftalen-2-ilo, fluoren-2-ilo y fluoren-4-ilo. Entre ellos, son preferibles fenileno o naftalen-2-ilo.

El grupo R representa independientemente alquilo (C1-C10) lineal o no lineal, tal como metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, terc-butilo, n-pentilo, neopentilo, terc-amilo, n-hexilo, n-octilo y terc-octilo, preferentemente metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, terc-butilo o terc-octilo; cicloalquilo (C3-C10) tal como ciclohexilo; arilo (C6-C13) o alquil (C1-C10)arilo (C6-C13), tal como 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, bifenilo y naftilo, preferentemente fenilo, naftilo, bifenilo, 2-isopropilfenilo, 3,5-xililo o 2,4,6-trimetilfenilo; aril (C6-C13)alquilo (C1-C10) tal como bencilo, (2-metilfenil)metilo, (3-metilfenil)metilo, (4-metilfenil)metilo, (2,3-dimetilfenil)metilo, (2,4-dimetilfenil)metilo, (2,5-dimetilfenil)metilo, (2,6-dimetilfenil)metilo, (3,4-dimetilfenil)metilo, (4,6-dimetilfenil)metilo, (2,3,4-trimetilfenil)metilo, (2,3,5-trimetilfenil)metilo, (2,3,6-trimetilfenil)metilo, (2,3,4,5-trimetilfenil)metilo, (2,4,6-trimetilfenil)metilo, (2,3,4,5-tetrametilfenil)metilo, (2,3,4,6-tetrametilfenil)metilo, (2,3,5,6-tetrametilfenil)metilo, (pentametilfenil)metilo, (etilfenil)metilo, (n-propilfenil)metilo, (isopropilfenil)metilo, (n-butilfenil)metilo, (sec-butilfenil)metilo, (terc-butilfenil)metilo, (n-pentilfenil)metilo, (neopentilfenil)metilo, (n-hexilfenil)metilo y (n-octilfenil)metilo, preferentemente bencilo; ar(C1-C10)alquilo (C1-C10) tal como bencilo, (2-metilfenil)metilo, (3-metilfenil)metilo, (4-metilfenil)metilo, (2,3-dimetilfenil)metilo, (2,4-dimetilfenil)metilo, (2,5-dimetilfenil)metilo, (2,6-dimetilfenil)metilo, (3,4-dimetilfenil)metilo, (4,6-dimetilfenil)metilo, (2,3,4-trimetilfenil)metilo, (2,3,5-trimetilfenil)metilo, (2,3,6-trimetilfenil)metilo, (2,3,4,5-trimetilfenil)metilo, (2,4,6-trimetilfenil)metilo, (2,3,4,5-tetrametilfenil)metilo, (2,3,4,6-tetrametilfenil)metilo, (2,3,5,6-tetrametilfenil)metilo, (pentametilfenil)metilo, (etilfenil)metilo, (n-propilfenil)metilo, (isopropilfenil)metilo, (n-butilfenil)metilo, (sec-butilfenil)metilo, (n-tetradecilfenil)metilo, trifenilmetilo, naftilmetilo o antracenilmetilo, preferentemente bencilo o trifenilmetilo; o alcoxi (C1-C10) tal como metoxi, etoxi, n-propoxi, isopropoxi, n-butoxi, sec-butoxi, terc-butoxi, n-pentoxi, neopentoxi, n-hexoxi y n-octoxi, preferentemente metoxi o etoxi.

Los sustituyentes R^{11} y R^{12} en el grupo fluorenilo del ligando representan independientemente un átomo de hidrógeno, alquilo (C1-C10) lineal o no lineal tal como metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, n-pentilo, n-hexilo, n-octil y 2-etilhexilo, preferentemente metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, n-pentilo, n-hexilo o n-octilo; o aril (C6-C13) alquilo (C1-C10) tal como bencilo.

X^1 y X^2 representan independientemente un átomo de halógeno, alquilo (C1-C20), cicloalquilo (C3-C20), arilo (C6-

C30), ar(C6-C30)alquilo (C1-C20), alcoxi (C1-C20), ariloxi (C6-C30), alquil (C3-C20)siloxi, aril (C6-C30)siloxi, alquil (C1-C20)amino, aril (C6-C30)lamino, alquil (C1-C20)tio, aril (C6-C30)tio, alquil (C1-C20)fosfina, aril (C6-C30)fosfina, alquil (C1-C20)mercapto o aril (C6-C30)mercapto;

- 5 Los ejemplos de átomo de halógeno incluyen átomos de flúor, cloro, bromo y yodo; los ejemplos de alquilo (C1-C20) incluyen 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 y n-eicosilo, preferentemente metilo, etilo, isopropilo, terc-butilo o amilo; los ejemplos de cicloalquilo (C3-C20) incluyen ciclopropano, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo y adamantilo; los ejemplos de arilo (C6-C30) o ar(C6-C30)alquilo (C1-C20) incluyen fenilo, naftilo, fluorenilo, antracenilo, bencilo, (2-metilfenil)metilo, (3-metilfenil)metilo, (4-metilfenil)metilo, (2,3-dimetilfenil)metilo, (2,4-dimetilfenil)metilo, (2,5-dimetilfenil)metilo, (2,6-dimetilfenil)metilo, (3,4-dimetilfenil)metilo, (4,6-dimetilfenil)metilo, (2,3,4-trimetilfenil)metilo, (2,3,5-trimetilfenil)metilo, (2,3,6-trimetilfenil)metilo, (3,4,5-trimetilfenil)metilo, (2,4,6-trimetilfenil)metilo, (2,3,4,5-tetrametilfenil)metilo, (2,3,4,6-tetrametilfenil)metilo, (2,3,5,6-tetrametilfenil)metilo, (pentametilfenil)metilo, (etilfenil)metilo, (n-propilfenil)metilo, (isopropilfenil)metilo, (n-butilfenil)metilo, (sec-butilfenil)metilo, (terc-butilfenil)metilo, (n-pentilfenil)metilo, (neopentilfenil)metilo, (n-hexilfenil)metilo, (n-octilfenil)metilo, (n-decilfenil)metilo, (n-tetradecilfenil)metilo, naftilmetilo y antracenilmetilo, preferentemente bencilo;

Los ejemplos de alcoxi (C1-C20) incluyen metoxi, etoxi, n-propoxi, isopropoxi, n-butoxi, sec-butoxi, terc-butoxi, n-pentoxi, neopentoxi, n-hexoxi, n-octoxi, n-dodecoksi, n-pentadecoxi y n-eicocoxi, preferentemente metoxi, etoxi, isopropoxi o terc-butoxi;

- 20 Los ejemplos de ariloxi (C6-C30) incluyen fenoxi, naftalen-1-iloxi, naftalen-2-iloxi, fluoren-2-iloxi y fluoren-4-iloxi, preferentemente fenoxi o fluoren-2-iloxi; los ejemplos de alquil (C3-C20)siloxi incluyen trimetilsiloxi, trietilsiloxi, tri-n-propilsiloxi, triisopropilsiloxi, tri-n-butilsiloxi, tri-sec-butilsiloxi, triterc-butilsiloxi, tri-isobutilsiloxi, terc-butildimetilsiloxi, tri-n-pentilsiloxi, tri-n-hexilsiloxi y triciclohexilsiloxi, preferentemente trimetilsiloxi o terc-butildimetilsiloxi;

- 25 Los ejemplos de grupos amino que tienen un sustituyente o sustituyentes alquilo (C1-C20) o arilo (C6-C30) incluyen 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 y bis-terc-butildimetilsililamino;

- 30 Los ejemplos de fosfinas que tienen un sustituyente o sustituyentes alquilo (C1-C20) o arilo (C6-C30) incluyen 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 y bis-terc-butildimetilsililfosfina, preferentemente dimetilfosfina, dietilfosfina o difenilfosfina;

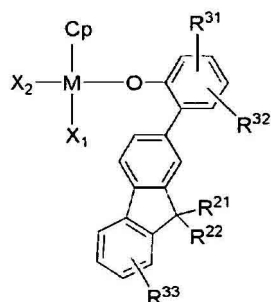
Los ejemplos de grupos mercapto que tienen un sustituyente o sustituyentes alquilo (C1-C20) o arilo (C6-C30) incluyen metilmercapto, etilmercapto, propilmercapto, isopropilmercapto, 1-butilmercapto e isopentilmercapto, fenilmercapto, naftilmercapto y bifenilmercapto, preferentemente etilmercapto o isopropilmercapto.

- 35 Los ejemplos de halógeno, alquilo (C1-C20), cicloalquilo (C3-C20), arilo (C6-C30), ar(C6-C30)alquilo (C1-C20), alcoxi (C1-C20), ariloxi (C6-C30), alquil (C3-C20)siloxi, aril (C6-C30)siloxi, alquil (C1-C20)amino, aril (C6-C30)amino, alquil (C1-C20)tio, aril (C6-C30)tio, alquil (C1-C20)fosfina, aril (C6-C30)fosfina, alquil (C1-C20)mercapto o aril (C6-C30)mercapto que están sustituidos adicionalmente en el alquilo, cicloalquilo, arilo, aralquilo, alcoxi, ariloxi, alquilsiloxi, arilsiloxi, alquilamino, arilamino, alquiltio, ariltio, alquilfosfina, arilfosfina, alquilmercapto o arilmercapto de R^n , X^1 y X^2 , o el arileno de Ar se describen como en el caso anterior.

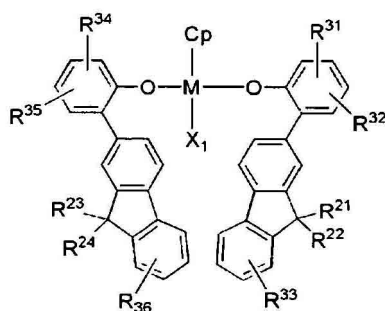
Los ejemplos de alquilenos (C3-C12) para la unión de cada grupo sustituyente a un sustituyente adyacente para formar un anillo con o sin un anillo condensado incluyen propileno, butileno, pentileno, hexileno, octileno, decileno y dodecileno, preferentemente butileno; y los ejemplos de alquenilenos (C3-C12) incluyen propenileno, butenileno, pentenileno, hexenileno, octenileno, decenileno y dodecenileno, preferentemente propenileno o butenileno.

- 45 Específicamente, la presente invención proporciona compuestos de metal de transición seleccionados entre aquellos representados por una de las siguientes Fórmulas Químicas:

[Fórmula Química 1-1]

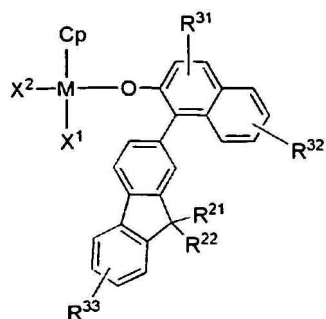


[Fórmula Química 1-2]

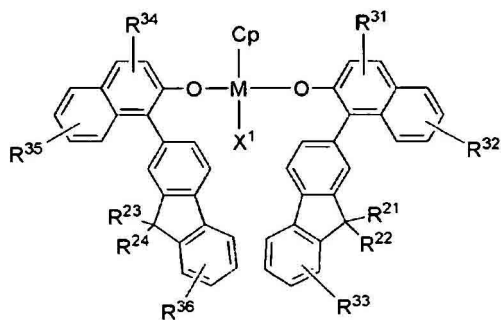


5

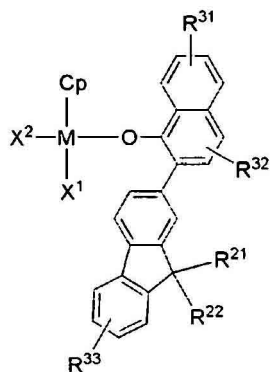
[Fórmula Química 1-3]



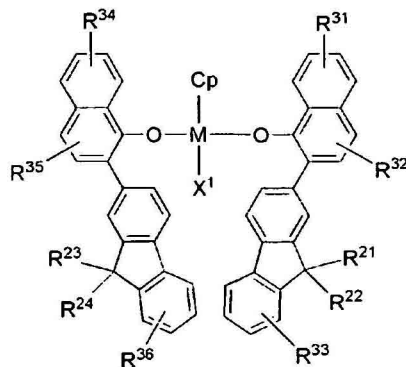
[Fórmula Química 1-4]



[Fórmula Química 1-5]



[Fórmula Química 1-6]



5 en las que, Cp representa ciclopentadienilo o pentametilciclopentadienilo;

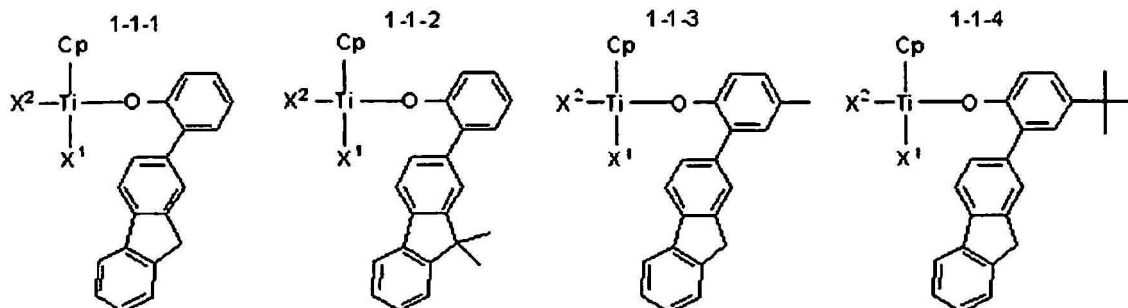
M representa titanio, zirconio o hafnio;

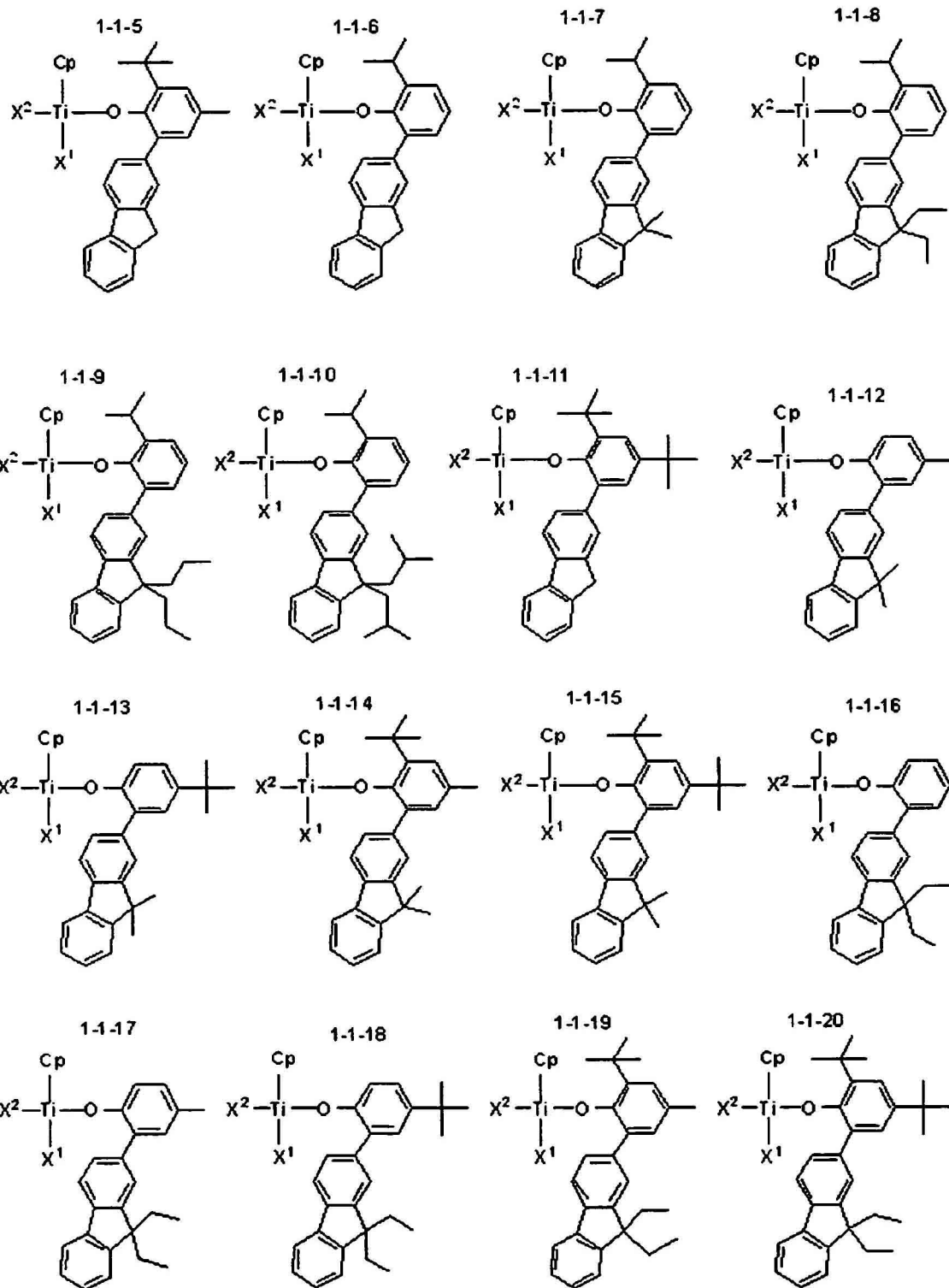
R²¹ a R²⁴ representan independientemente hidrógeno o alquilo (C1-C10);

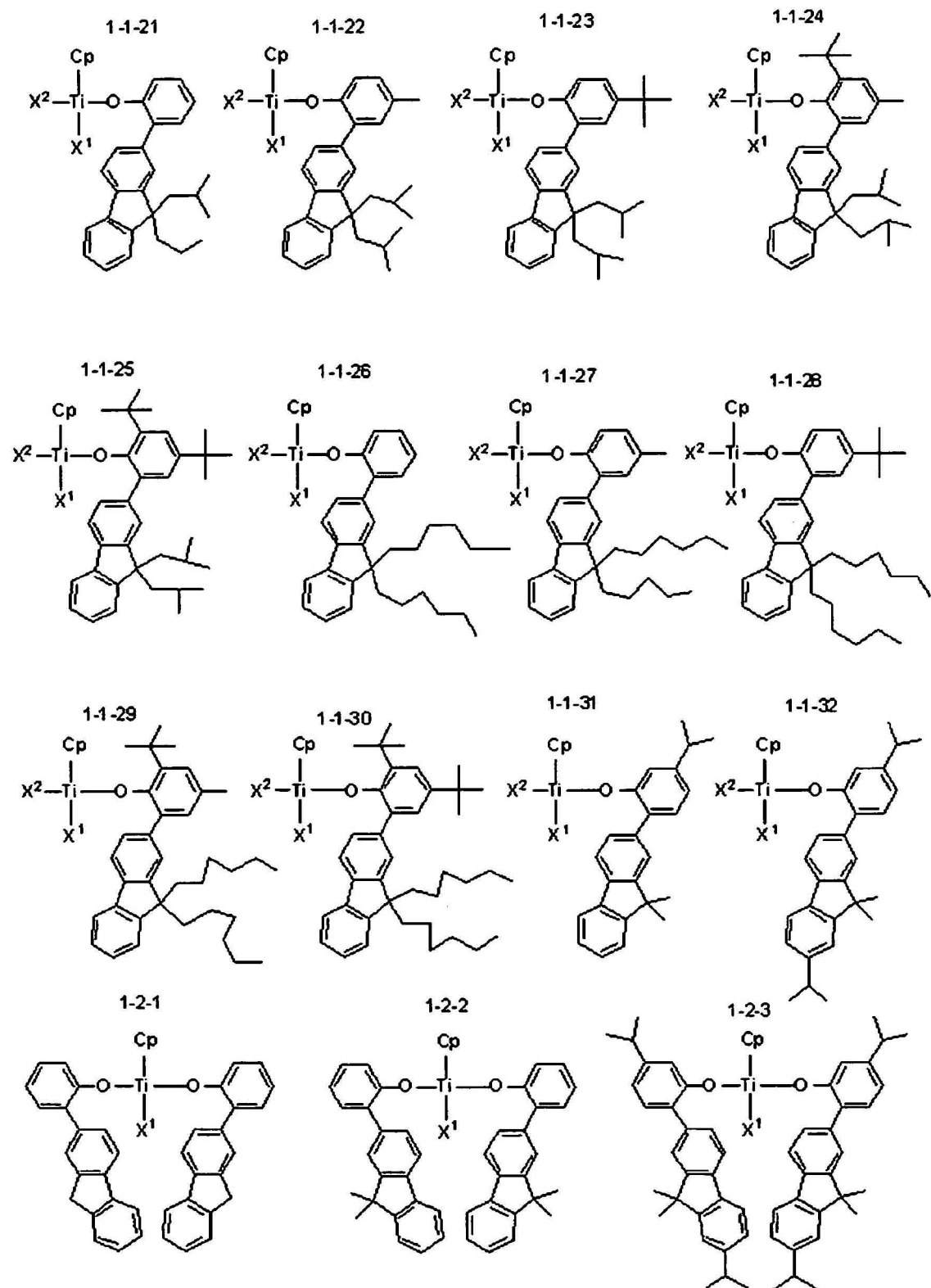
R³¹ a R³⁶ representan independientemente un átomo de hidrógeno, alquilo (C1-C10), cicloalquilo (C3-C10), arilo (C6-C13), alquil (C1-C10)arilo (C6-C13), ar(C6-C13)alquilo (C1-C10) o alcoxi (C1-C10);

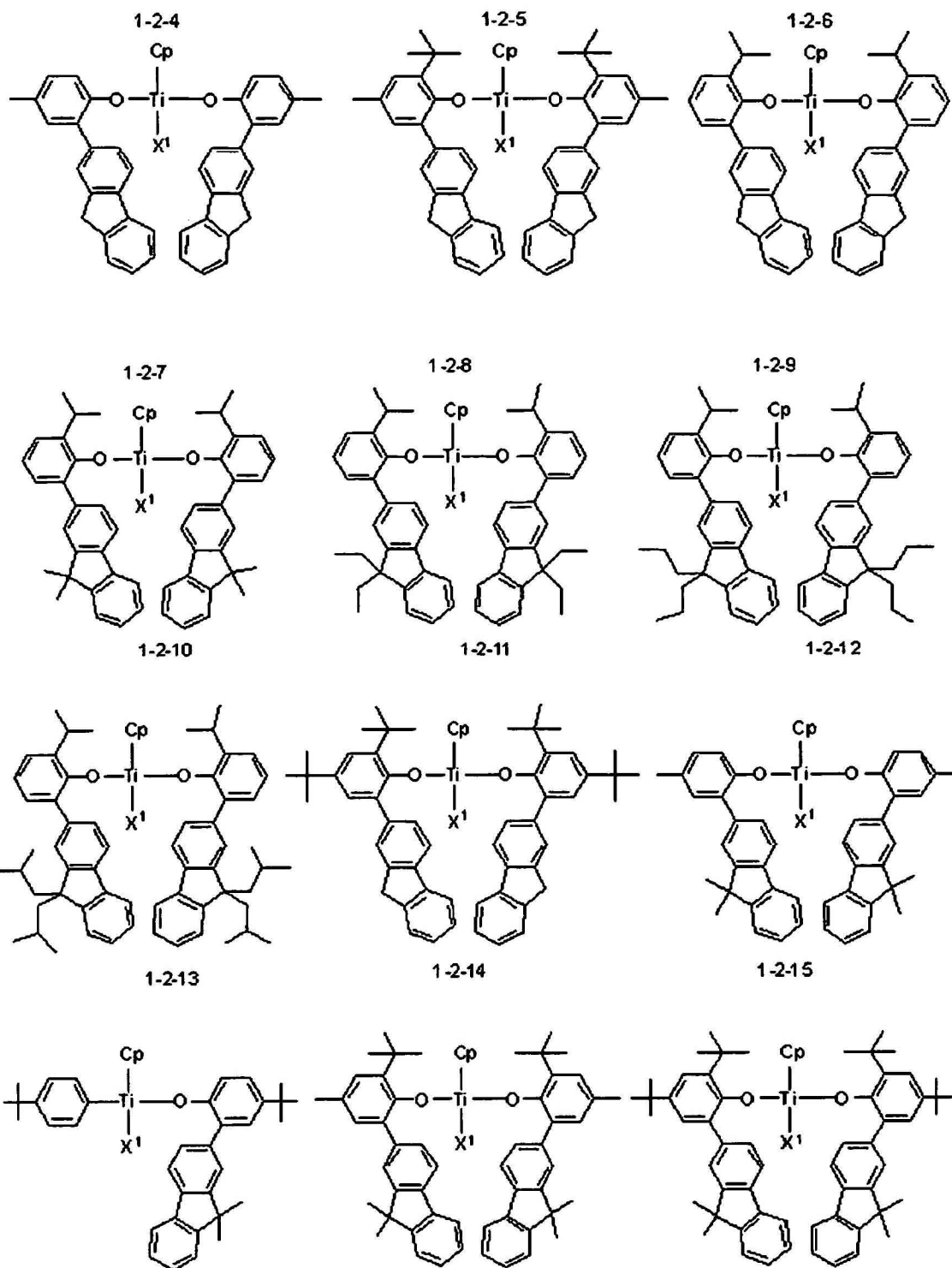
10 X¹ y X² representan independientemente cloruro, metilo, metoxi, isopropoxi, bencilo, fluorenilo, fluoreniloxi o dimetilamino.

Más específicamente, los compuestos de metal de transición se caracterizan por estar representados por una de las siguientes Fórmulas Químicas:

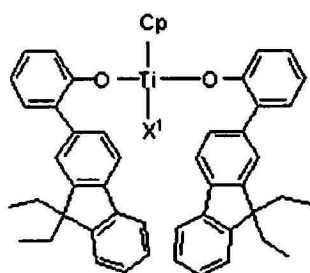




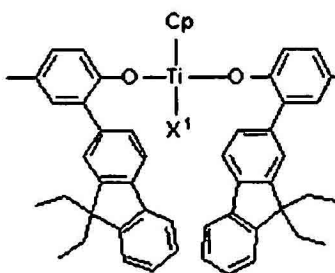




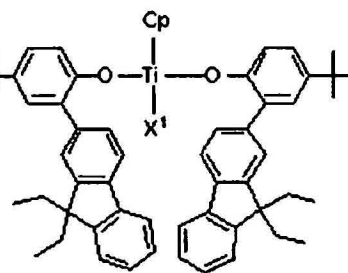
1-2-16



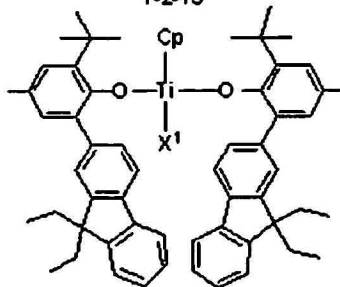
1-2-17



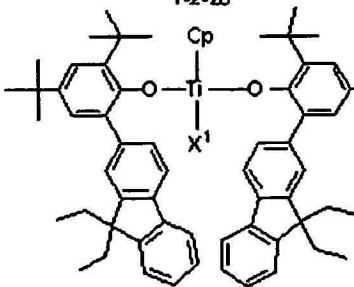
1-2-18



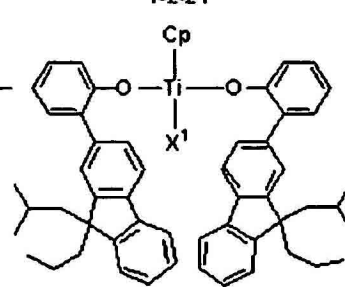
1-2-19



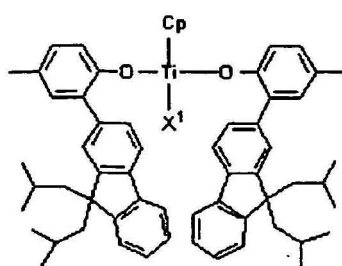
1-2-20



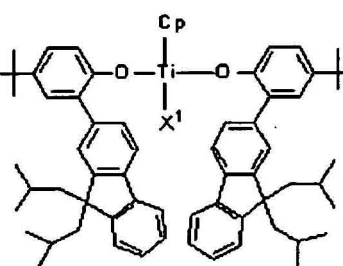
1-2-21



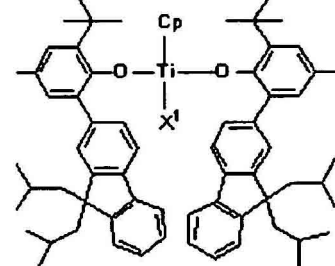
1-2-22



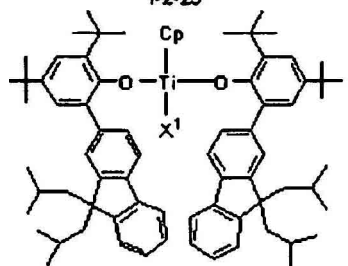
1-2-23



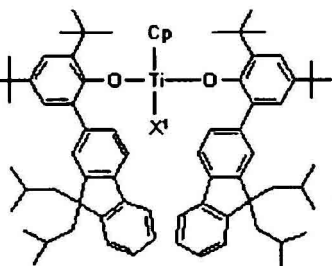
1-2-24



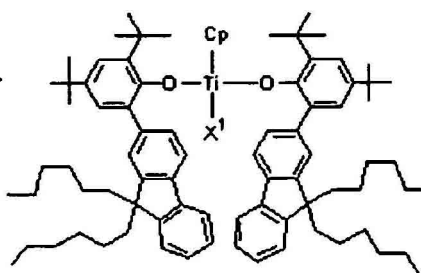
1-2-25



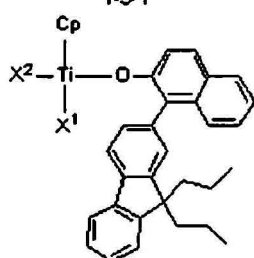
1-2-26



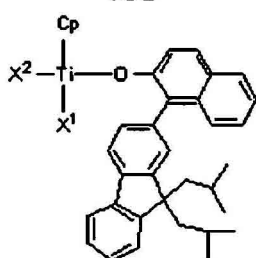
1-2-27



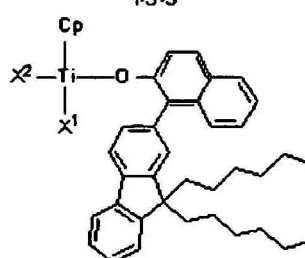
1-3-1



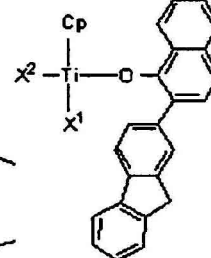
1-3-2

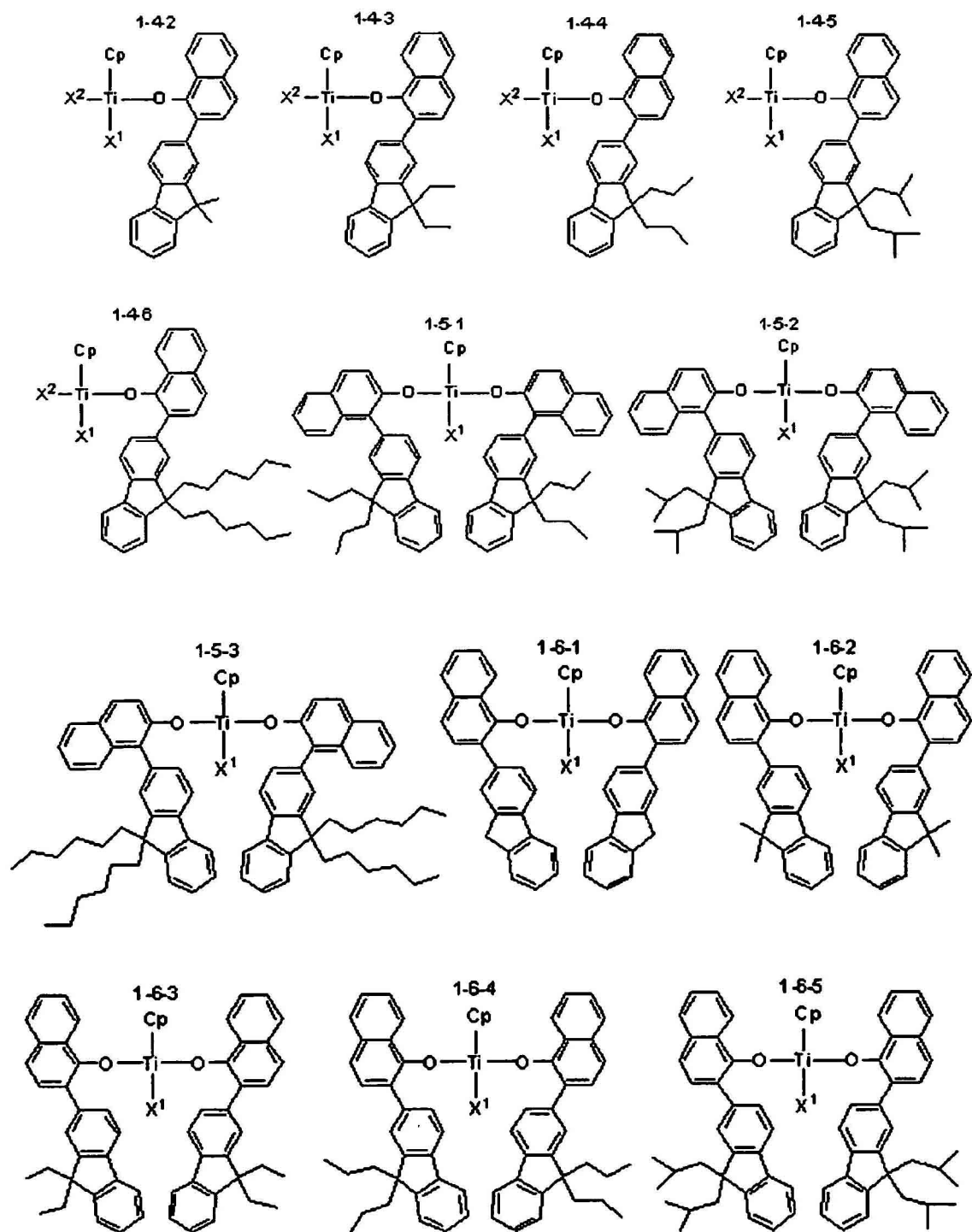


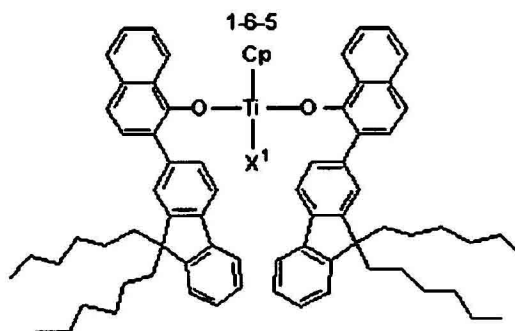
1-3-3



1-4-1







en las que, Cp representa ciclopentadienilo o pentametilciclopentadienilo; y

X^1 y X^2 pueden seleccionarse independientemente entre un grupo que consiste en cloruro, metilo, metoxi, isopropoxi, bencilo, fluorenilo, fluoreniloxi y dimetilamino.

- 5 Mientras tanto, para proporcionar un componente de catalizador activo que pueda usarse para preparar un homopolímero de etileno o copolímero de etileno con α -olefina, el compuesto de metal de transición representado por la Fórmula Química (1) puede emplearse preferentemente con un compuesto de aluminóxano o un compuesto de boro, o una mezcla de los mismos como cocatalizador, que puede extraer los ligandos X^1 y X^2 del complejo metal de transición para cationizar el núcleo de metal y actuar como un contraión (es decir, un anión) que tiene una
- 10 resistencia de enlace débil. Las composiciones que comprenden el compuesto de metal de transición y cocatalizador como se ha descrito anteriormente se incluyen dentro del alcance de la presente invención.

Los compuestos de boro que pueden usarse como cocatalizador de acuerdo con la presente invención se desvelan en la Patente de Estados Unidos N° 5.198.401, y pueden seleccionarse entre los compuestos representados por una de las Fórmulas Químicas (2) a (4):

- 15 [Fórmula Química 2] $B(R^{41})_3$
 [Fórmula Química 3] $[R^{42}]^+[B(R^{41})_4]^-$
 [Fórmula Química 4] $[(R^{43})_pZH]^+[B(R^{41})_4]^-$

- en las que, B representa un átomo de boro; R^{41} representa fenilo, que puede estar sustituido adicionalmente con tres a cinco sustituyentes seleccionados entre flúor, alquilo (C1-C20) con o sin sustituyentes flúor y alcoxi (C1-C20) con o sin sustituyentes flúor; R^{42} representa un radical aromático (C5-C7) o un radical alquil (C1-C20) arilo (C6-C20), un radical aril (C6-C30) alquilo (C1-C20) tal como un radical trifenilmetilo; Z representa nitrógeno o un átomo de fósforo; R^{43} representa un radical alquilo (C1-C20), o un radical anilinio que tiene dos sustituyentes alquilo (C1-C10) con átomo de nitrógeno; y p es un número entero de 2 o 3.
- 20

- Los ejemplos preferibles del cocatalizador que contiene 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. Ciertos ejemplos combinados de los mismos incluyen tetraquis(pentafluorofenil)borato de ferroceno, tetraquis(pentafluorofenil)borato de 1,1'-dimetilferroceno, 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-pentametilalanilinio, tetraquis(3,5-bistrifluorometilfenil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de diisopropilamonio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de dicitclohexilamonio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de trifenilfosfonio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de tri(metilfenil)fosfonio y tetraquis(pentafluorofenil)borato de tri(dimetilfenil)fosfonio. Entre ellos, son preferibles tetraquispentafluorofenilborato de N,N-dimetilanilinio, tetraquispentafluorofenilborato de trifenilmetilinio y trispentafluoroborano.
- 30
- 35

- Los compuestos de aluminio que pueden usarse para la presente invención incluyen compuestos de aluminóxano representados por la Fórmula Química (5) o (6), compuestos de organoaluminio representados por la Fórmula Química (7), o compuestos de hidrocarbiloóxido de aluminio orgánicos representado por la Fórmula Química (8) o (9):
- 40

[Fórmula Química 5] $(-Al(R^{51})-O)_m$

[Fórmula Química 6] $(R^{51})_2Al(-O(R^{51})-)_q(R^{51})_2$

[Fórmula Química 7] $(R^{52})_rAl(E)_{3-r}$

[Fórmula Química 8] $(R^{53})_2AlOR^{54}$

[Fórmula Química 9] $R^{53}Al(OR^{54})_2$

5 en las que, R^{51} representa alquilo (C1-C20), preferentemente metilo o isobutilo; m y q son independientemente números enteros de 5 a 20; R^{12} y R^{53} representan independientemente alquilo (C1-C20); E representa hidrógeno o un átomo de halógeno; r es un número entero de 1 a 3; y R^{54} representa alquilo (C1-C20) o arilo (C6-C30).

10 Los ejemplos específicos de los compuestos de aluminio incluyen compuestos de aluminóxano tales como metilaluminóxano, metilaluminóxano modificado, tetraisobutilaluminóxano; compuestos orgánicos de aluminio tales como trialquilaluminio incluyendo trimetilaluminio, trietilaluminio, tripropilaluminio, triisobutilaluminio y trihexilaluminio; cloruro de dialquilaluminio incluyendo cloruro de dimetilaluminio, cloruro de dietilaluminio, cloruro de dipropilaluminio, cloruro de diisobutilaluminio y cloruro de dihexilaluminio; dicloruro de alquilaluminio incluyendo bicloruro de metilaluminio, bicloruro de etilaluminio, bicloruro de propilaluminio, dicloruro de isobutilaluminio y bicloruro de hexilaluminio; e hidruro de dialquilaluminio incluyendo hidruro de dimetilaluminio, hidruro de dietilaluminio, hidruro de dipropilaluminio, hidruro de diisobutilaluminio e hidruro de dihexilaluminio. Entre ellos, es preferible trialquilaluminio, más preferible trietilaluminio y triisobutilaluminio.

En la composición de catalizador de metal de transición que contiene el cocatalizador de la presente invención para preparar homopolímeros de etileno o copolímeros de etileno con α -olefina, la proporción del compuesto de metal de transición al cocatalizador preferentemente varía de 1:0,1-100:10-1.000, más preferentemente 1:0,5~5:10-500 en base a la proporción molar de metal del núcleo: átomo de boro: átomo de aluminio.

20 De acuerdo con otro aspecto de la presente invención, el procedimiento para preparar polímeros de etileno usando la composición de catalizador de metal de transición se realiza poniendo en contacto el catalizador de metal de transición, cocatalizador y etileno, y comonómero vinílico, si se desea, en presencia de un disolvente orgánico apropiado. El catalizador de metal de transición y el componente cocatalizador pueden incorporarse por separado al reactor, o estos componentes pueden mezclarse previamente y cargarse al reactor. Las condiciones de mezcla tales como el orden de introducción, la temperatura o la concentración no están particularmente restringidas.

Los disolventes orgánicos preferibles a emplear para el procedimiento de preparación incluyen hidrocarburo (C3-C20), específicamente, butano, isobutano, pentano, hexano, heptano, octano, isooctano, nonano, decano, dodecano, ciclohexano, metilciclohexano, benceno, tolueno y xileno.

30 Específicamente, en la preparación de homopolímero de etileno, se usa etileno solo como el monómero. La presión apropiada para el procedimiento de acuerdo con la presente invención es de 0,1 a 100 kPa (de 1 a 1000 atm), más preferentemente de 1 a 15 MPa (de 10 a 150 atm). La polimerización se realiza eficazmente a una temperatura entre 60 °C y 250 °C, preferentemente entre 80 °C y 200 °C.

35 Cuando se preparan copolímeros de etileno y α -olefina, puede usarse una α -olefina (C3-C18) como comonómero con etileno. El comonómero puede seleccionarse, preferentemente, entre un grupo que consiste en propileno, 1-buteno, 1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno, 1-dodeceno, 1-hexadeceno y 1-octadeceno, más preferentemente entre 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno y 1-deceno. La presión y temperatura preferibles del etileno para la polimerización son las mismas en el caso de preparar homopolímeros de etileno. El copolímero preparado de acuerdo con el procedimiento de la invención comprende al menos un 50% en peso, preferentemente al menos un 60% en peso, más preferentemente del 60 al 99% en peso de etileno.

40 Como se ha descrito anteriormente, el polietileno de baja densidad lineal (LLDPE) preparado usando una α -olefina (C4-C10) como el comonómero tiene un intervalo de densidad de 0,910 a 0,940 g/cc. Es posible ampliar el procedimiento hasta el intervalo de polietileno de densidad ultra baja (ULDPE o ULDPE) o un elastómero de olefina con una densidad de 0,910 g/cc o menor. Tras preparar los homopolímeros de etileno o copolímeros de los mismos de acuerdo con la invención, puede emplearse hidrógeno como modificador del peso molecular para ajustar el peso molecular. El peso molecular promedio en peso (P_m) de los polímeros producidos es habitualmente de 80.000 a 500.000.

45 Puesto que la composición de catalizador propuesta por la presente invención existe en un estado homogéneo en el reactor de polimerización, puede aplicarse preferentemente al procedimiento de polimerización en solución realizado a una temperatura mayor que el punto de fusión del polímero correspondiente. Sin embargo, como se desvela en la Patente de Estados Unidos N° 4.752.597, el catalizador de metal de transición y el cocatalizador pueden estar soportados por un soporte tal como óxidos metálicos porosos, de manera que puede usarse como una composición de catalizador heterogénea para un procedimiento de polimerización en suspensión o polimerización en fase gas.

Efectos ventajosos de la invención

55 El compuesto de metal de transición de acuerdo con la invención o la composición de catalizador que comprende el compuesto pueden producirse fácilmente en un procedimiento sintético sencillo con ventajas económicas. Debido a

su excelente estabilidad térmica, el catalizador mantiene una alta actividad catalítica incluso a alta temperatura que tiene una alta reactividad de copolimerización con otras olefinas para dar como resultado polímeros con alto peso molecular con alto rendimiento.

Mejor modo para realizar la invención

- 5 En lo sucesivo en el presente documento, las realizaciones de la presente invención se describirán en detalle con referencia a los Ejemplos adjuntos, que no pretenden restringir el alcance de la invención.

A menos que se indique otra cosa, todos los experimentos para sintetizar los ligandos y catalizadores se realizaron en atmósfera de nitrógeno con una técnica convencional Schlenk o caja de manipulación con guantes, y los disolventes orgánicos se usaron después de haberlos secado por reflujo sobre sodio metálico y benzofenona, y después se destilaron inmediatamente antes de su uso. Los análisis RMN de ^1H de los ligandos y catalizadores sintetizados de esta manera se realizaron usando un Broker a 500 MHz a temperatura ambiente.

Como el disolvente para polimerización, se usó n-heptano después de hacerlo pasar a través de un tubo lleno con tamiz molecular 5A y alúmina activada, y burbujearlo con nitrógeno de alta pureza para retirar suficientemente la humedad, el oxígeno y otros venenos para el catalizador. Los polímeros obtenidos de esta manera se analizaron por los procedimientos descritos más adelante.

1. Índice de flujo de fusión (IF)

El IF se midió de acuerdo con ASTM D 2839.

2. Densidad

La densidad se midió usando un tubo de gradiente de densidad, de acuerdo con ASTM D 1505.

20 3. Análisis de la temperatura de fusión (Tf)

La Tf se midió en las condiciones del 2º calentamiento a una velocidad de 10 °C/min en presencia de atmósfera de nitrógeno, por medio de Dupont DSC 2910.

4. Peso molecular y distribución del peso molecular

El peso molecular se midió a 135 °C a una velocidad de 1,0 ml/min en presencia del disolvente 1,2,3-triclorobenceno usando PL210 GPC provisto de PL Mixed-BX²+preCol. El peso molecular se calibró usando patrones de poliestireno PL.

5. Contenido de α -olefina (% en peso) en el copolímero

El contenido de α -olefina se midió por medio de un espectroscopio Bruker DRX500 RMN a 125 MHz usando un disolvente mixto de 1,2,4-triclorobenceno/ C_6D_6 (7/3 en peso) a 120 °C en el modo RMN de ^{13}C (referencia: Randal, J. C. JMS-Rev. Macromol. Chem. Phys. 1980, C29, 201).

[Ejemplo de Preparación 1]

Síntesis de (dicloro)(pentametilciclopentadienil)(2-(9',9"-dimetilfluoren-2'-il)fenoxi)titanio (IV)

Síntesis de 2-bromo-9,9'-dimetilfluoreno

Se cargó un matraz de fondo redondo de tres bocas de 1000 ml con 2-bromofluoreno (25 g, 102,0 mmol), yodometano (43,4 g, 306,0 mmol) y DMSO (300 ml), y la mezcla se agitó en atmósfera de nitrógeno para obtener la disolución completa. La solución de terc-butoxido potásico (32,1 g, 285,6 mmol) disuelto en DMSO (400 ml) se añadió lentamente gota a gota a la misma. La mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 12 horas, y a 80 °C durante 1 hora, y después se enfrió de nuevo a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se mezcló con agua (1000 ml), y la mezcla resultante se extrajo con n-hexano. La fase orgánica se lavó tres veces con agua destilada, se secó sobre sulfato de magnesio (MgSO_4), y se evaporó usando un evaporador rotatorio para retirar el disolvente. La purificación por cromatografía en columna sobre gel de sílice (eluyente: n-hexano), y recristalización de nuevo en n-hexano dio 2-bromo-9,9'-dimetilfluoreno (27,0 g, rendimiento: 96,9%) en forma de un sólido de color blanco.

RMN de ^1H (CDCl_3) δ = 1,65 (s, 6 H), 7,35-7,39 (m, 2 H), 7,44-7,50 (m, 2 H), 7,58-7,62 (m, 2 H), 7,72-7,73 (m, 1 H) ppm

Síntesis de 2-(2"-metoxifenil)-9,9'-dimetilfluoreno

A un matraz cargado con 2-bromo-9,9'-dimetilfluoreno (27,0 g, 98,8 mmol), ácido 2-metoxifenilborónico (18,0 g, 118,6 mmol), acetato de paladio (0,13 g, 0,6 mmol), trifenilfosfina (0,94 g, 3,6 mmol) y fosfato potásico (40,9 g, 177,9 mmol), se le añadió una mezcla de agua (70 ml) y dimetoxietano (150 ml), y la mezcla resultante se calentó a reflujo durante 6 horas. Después de enfriar la mezcla a temperatura ambiente, se inyectó a la misma una solución acuosa

de cloruro de amonio (150 ml) y éter dietílico (200 ml). La fase orgánica se aisló, y el residuo se extrajo con éter dietílico. La fase orgánica combinada se secó sobre sulfato de magnesio y se evaporó para retirar las sustancias volátiles. La purificación por cromatografía en columna sobre gel de sílice (eluyente: hexano) dio 2-(2'-metoxifenil-9,9'-dimetilfluoreno (28,0 g, rendimiento: 94,0%) en forma de un sólido.

- 5 RMN de ^1H (CDCl_3) δ = 1,56 (s, 6 H), 3,88 (s, 3 H), 7,04-7,06 (d, 1 H), 7,08-7,11 (t, 1 H), 7,33-7,39 (m, 3 H), 7,43-7,45 (d, 1 H), 7,47-7,48 (d, 1 H), 7,56-7,58 (d, 1 H), 7,63 (s, 1 H), 7,76-7,840 (t, 2 H) ppm

Síntesis de 2-(9',9''-dimetilfluoren-2'-il)fenol

- 10 A una solución de 2-(2'-metoxifenil)-9,9'-dimetilfluoreno (25,0 g, 83,2 mmol) en cloruro de metileno (400 ml), se le añadió gota a gota una solución de tribromuro de boro (100 ml) (1 M en cloruro de metileno) a -78 °C, y la mezcla se hizo reaccionar durante tres horas mientras la temperatura se elevaba lentamente a temperatura ambiente. Después, una mezcla de hielo (150 g) y éter dietílico (300 ml) se añadió a la misma. La fase orgánica se aisló, y la fase acuosa se extrajo con éter dietílico. La fase orgánica combinada se secó sobre sulfato de magnesio y se evaporó para retirar las sustancias volátiles. La purificación por cromatografía en columna sobre gel de sílice (eluyente: mezcla de hexano y cloruro de metileno) dio 2-(9',9''- dimetilfluoren-2'-il)fenol (18,0 g, rendimiento: 75,5%) en forma de un sólido de color blanco.

15 RMN de ^1H (CDCl_3) δ = 1,55 (s, 6 H), 7,04-7,07 (m, 2 H), 7,30-7,40 (m, 4 H), 7,47-7,50 (m, 2 H), 7,55 (s, 1 H), 7,78-7,80 (d, 1 H), 7,85-7,87 (d, 1 H) ppm

Síntesis de (dicloro)(pentametilciclopentadienil)(2-(9',9''-dimetilfluoren-2'-il)fenoxi)titanio (IV)

- 20 A una solución de 2-(9',9''-dimetilfluoren-2'-il)fenol (5,0 g, 17,1 mmol) en tolueno (200 ml), se le inyectó lentamente n-butillitio (2,5 M en hexano, 6,9 ml) a -78 °C, y la mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 12 horas. Después de enfriar la mezcla de reacción a -78 °C, se añadió lentamente una solución de tricloruro de (pentametilciclopentadienil)titanio (IV) (4,7 g, 16,3 mmol) en tolueno (100 ml), y la reacción se realizó a temperatura ambiente durante 12 horas. Cuando la reacción se hubo completado, la mezcla de reacción se filtró a través de un filtro de celite, y el disolvente se retiró de la misma. La recristalización se realizó en tolueno purificado y hexano a -35 °C. El sólido se filtró y se secó a presión reducida para obtener (dicloro)(pentametilciclopentadienil)(2-(9',9''- dimetilfluoren-2'-il)fenoxi)titanio (IV) (5,6 g, rendimiento: 63,9%) en forma de un sólido rojo.

25 RMN de ^1H (C_6D_6) δ = 1,61 (s, 6 H), 1,77 (s, 15 H), 7,03-7,05 (t, 1 H), 7,16-7,19 (t, 1 H), 7,32-7,34 (m, 2 H), 7,37-7,39 (d, 1 H), 7,42-7,44 (d, 1 H), 7,46-7,47 (d, 1 H), 7,71-7,77 (m, 3 H), 7,82-7,84 (d, 1 H) ppm

Masa (modo IQPA, m/z): 539,4

30 **[Ejemplo de Preparación 2]**

Síntesis de (cloro)(pentametilciclopentadienil)(bis(2-(9',9''-dimetilfluoren-2'-il)fenoxi)titanio (IV)

- 35 A una solución de 2-(9',9''-dimetilfluoren-2'-il)fenol (5,0 g, 17,1 mmol) en tolueno (200 ml), se le inyectó lentamente n-butillitio (2,5 M en hexano, 6,9 ml) a -78 °C, y la mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 12 horas. Después de enfriar la mezcla de reacción a -78 °C, se añadió lentamente una solución de tricloruro de (pentametilciclopentadienil)titanio (IV) (2,3 g, 8,0 mmol) en tolueno (100 ml), y la reacción se realizó a 80 °C durante 12 horas. Cuando la reacción se hubo completado, la mezcla de reacción se filtró a través de un filtro de celite, y el disolvente se retiró de la misma. La recristalización se realizó en tolueno purificado y hexano a -35 °C. El sólido se filtró y se secó a presión reducida para obtener (cloro)(pentametilciclopentadienil)(bis(2-(9',9''-dimetilfluoren-2'-il)fenoxi)titanio (IV) (3,5 g, rendimiento: 55,8%) en forma de un sólido naranja.

- 40 RMN de ^1H (C_6D_6) δ = 1,54 (s, 6 H), 1,61 (s, 6 H), 1,65 (s, 15 H), 7,01-7,04 (t, 2 H), 7,21-7,24 (t, 2 H), 7,33-7,36 (m, 4 H), 7,39-7,41 (t, 4 H), 7,44-7,46 (m, 2 H), 7,65 (s, 2 H), 7,73-7,757 (t, 2 H), 7,82-7,88 (m, 4 H) ppm

Masa (modo IQPA, m/z): 789,3

[Ejemplo de Preparación 3]

Síntesis de (dicloro)(pentametilciclopentadienil)(2-(9'H-fluoren-2'-ilfenoxi)titanio (IV)

45 Síntesis de 2-(2'-metoxifenil)-9H-dimetilfluoreno

- 50 A un matraz cargado con 2-bromo-9H-fluoreno (10,0 g, 40,8 mmol), ácido 2-metoxifenilborónico (7,4 g, 49,0 mmol), acetato de paladio (0,055 g, 0,245 mmol), trifenilfosfina (0,44 g, 1,4 mmol) y fosfato potásico (2,0 g, 95,5 mmol), se le añadió una mezcla de agua (33 ml) y dimetoxietano (100 ml), y la mezcla resultante se calentó a reflujo durante 6 horas. Después de enfriar la mezcla a temperatura ambiente, se inyectó a la misma una solución acuosa de cloruro de amonio (100 ml) y éter dietílico (150 ml). La fase orgánica se aisló, y el residuo se extrajo con éter dietílico. La fase orgánica combinada se secó sobre sulfato de magnesio y se evaporó para retirar las sustancias volátiles. La purificación por cromatografía en columna sobre gel de sílice (eluyente: hexano) dio 2-(2'-metoxifenil)-9H-

dimetilfluoreno (10,0 g, rendimiento: 90,0%) en forma de un sólido.

RMN de ^1H (CDCl_3) δ = 3,87 (s, 3 H), 3,98 (s, 2 H), 7,04-7,05 (d, 1 H), 7,07-7,10 (t, 11 H), 7,32-7,42 (m, 4 H), 7,57-7,59 (d, 2 H), 7,74 (s, 1 H), 7,83-7,86 (t, 2 H) ppm

Síntesis de 2-(9'H-fluoren-2'-il)fenol

- 5 A una solución de 2-(2'-metoxifenil)-9H-dimetilfluoreno (10,0 g, 36,7 mmol) en cloruro de metileno (200 ml), se le añadió gota a gota una solución de tribromuro de boro (44 ml) (1 M en cloruro de metileno) a -78°C , y la mezcla se hizo reaccionar durante tres horas mientras la temperatura se elevaba lentamente a temperatura ambiente. Después, se añadió a la misma una mezcla de hielo (150 g) y éter dietílico (200 ml). La fase orgánica se aisló, y la
- 10 fase acuosa se extrajo con éter dietílico. La fase orgánica combinada se secó sobre sulfato de magnesio y se evaporó para retirar las sustancias volátiles. La purificación por cromatografía en columna sobre gel de sílice (eluyente: mezcla de hexano y cloruro de metileno) dio 2-(9'H-fluoren-2'-il)fenol (7,0 g, rendimiento: 73,8%) en forma de un producto blanco.

RMN de ^1H (CDCl_3) δ = 3,96 (s, 2 H), 7,00-7,02 (m, 2 H), 7,25-7,35 (m, 3 H), 7,39-7,42 (t, 1 H), 7,47-7,49 (d, 1 H), 7,56-7,58 (d, 1 H), 7,64 (s, 1 H), 7,81-7,83 (d, 1 H), 7,88-7,89 (d, 1 H) ppm

- 15 Síntesis de (dicloro)(pentametilciclopentadienil)(2-(9'H-fluoren-2'-il)fenoxi)titanio (IV)

- A una solución de 2-(9'H-fluoren-2'-il)fenol (4,4 g, 17,0 mmol) en tolueno (200 ml), se le inyectó lentamente n-butilitio (2,5 M en hexano, 6,9 ml) a -78°C , y la mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 12 horas. Después de enfriar la mezcla de reacción a -78°C , se añadió lentamente una solución de tricloruro de (pentametilciclopentadienil)titanio (IV) (4,7 g, 16,3 mmol) en tolueno (100 ml), y la reacción se realizó a temperatura
- 20 ambiente durante 12 horas. Cuando la reacción se hubo completado, la mezcla de reacción se filtró a través de un filtro de celite, y el disolvente se retiró de la misma. La recristalización se realizó en tolueno purificado y hexano a -35°C . El sólido se filtró y se secó a presión reducida para obtener (dicloro)(pentametilciclopentadienil)(2-(9'H-fluoren-2'-il)fenoxi)titanio (IV) (5,6 g, rendimiento: 71,0%) en forma de un sólido rojo.

- 25 RMN de ^1H (C_6D_6) δ = 1,72 (s, 15 H), 3,94 (s, 2 H), 7,05-7,18 (m, 2 H), 7,36-7,38 (m, 2 H), 7,44-7,46 (m, 2 H), 7,48-7,50 (d, 1 H), 7,65-7,66 (d, 1 H), 7,81-7,82 (d, 1 H), 7,86-7,87 (d, 1 H), 7,98(1, 1 H) ppm

Masa (modo IQPA, m/z): 511,3

[Ejemplo de Preparación 4]

Síntesis de (dicloro)(pentametilciclopentadienil)(2-terc-butil-6-(9',9"-dimetilfluoren-2'-il)-4-metilfenoxi)titanio (IV)

Síntesis de ácido 9'9"-dimetilfluoren-2'-il borónico

- 30 En un matraz de fondo redondo de tres bocas de 500 ml, se disolvió 2-bromofluoreno (30 g, 105,1 mmol) en THF (250 ml), y se añadió n-butilitio (solución 2,5 M en hexano) (44,1 ml, 110,4 mmol) lentamente gota a gota al mismo a -78°C en atmósfera de nitrógeno. Después de agitar a temperatura ambiente, la mezcla se enfrió a -78°C , y se añadió borato de trietilo (22,8, 157,7 mmol) lentamente gota a gota a la misma. Después, la mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 12 horas, y se vertió en una mezcla de ácido clorhídrico acuoso 2 N (300 ml) y hielo
- 35 (300 g). Después de agitar durante 2 horas, la mezcla se extrajo con éter dietílico. La fase orgánica se lavó tres veces con agua destilada, se secó sobre sulfato de magnesio anhidro (MgSO_4), y se evaporó usando un evaporador rotatorio para retirar el disolvente. La recristalización en n-hexano y acetato de etilo (10:1) dio ácido 9',9"-dimetilfluoren-2'-il borónico (16,0 g, rendimiento: 64,0%) en forma de un producto blanco.

RMN de ^1H (CDCl_3) δ = 1,71 (s, 6 H), 7,43-7,57 (m, 3 H), 7,88-7,96 (m, 2 H), 8,39-8,40 (m, 2 H) ppm

- 40 Síntesis de 1-bromo-3-terc-butil-2-metoxi-5-metilbenceno

- Un matraz de fondo redondo de tres bocas de 500 ml se cargó con 2-bromo-6-terc-butil-4-metilfenol (20,0 g, 82,3 mmol), hidróxido potásico (9,7 g, 164,5 mmol) y DMSO (dimetilsulfóxido) (100 ml), y la mezcla se enfrió a 0°C . Después de inyectar lentamente yodometano (23,4 g, 164,5 mmol) a la misma, la mezcla resultante se agitó a temperatura ambiente durante 12 horas. La mezcla de reacción se vertió después en hielo (200 g), y la mezcla
- 45 resultante se agitó durante 30 minutos. Después de añadir éter dietílico, la fase orgánica se aisló y el residuo se extrajo con éter dietílico. La fase orgánica combinada se secó sobre sulfato de magnesio, y se evaporó para retirar los volátiles. La recristalización en mezcla de hexano y diclorometano dio 1-bromo-3-terc-butil-2-metoxi-5-metilbenceno (17,5 g, rendimiento: 82,8%).

RMN de ^1H (CDCl_3) δ = 1,41 (s, 9 H), 2,38 (s, 3 H), 3,82 (s, 3 H), 7,04 (s, 1 H), 7,13 (s, 1 H) ppm

- 50

Síntesis de 2-(3-terc-butil-2-metoxi-5-metilfenil)-9',9"-dimetilfluoreno

A un matraz cargado con 1-bromo-3-terc-butil-2-metoxi-5-metilbenceno (9,0 g, 35,0 mmol), ácido 9',9"-dimetilfluoren-2'-ilborónico (10,0 g, 42,0 mmol), acetato de paladio (0,024 g, 0,105 mmol), o-trifenilfosfina (0,19 g, 0,63 mmol) y fosfato potásico (14,5 g, 63,0 mmol), se le añadió una mezcla de agua (25 ml) y dimetoxietano (150 ml), y la mezcla resultante se calentó a reflujo durante 6 horas. Después de enfriar la mezcla a temperatura ambiente, se

5 inyectó a la misma una solución acuosa de cloruro de amonio (100 ml) y éter dietílico (150 ml). La fase orgánica se aisló, y el residuo se extrajo con éter dietílico. La fase orgánica combinada se secó sobre sulfato de magnesio y se evaporó para retirar las sustancias volátiles. La purificación por cromatografía en columna sobre gel de sílice (eluyente: hexano) dio 3-terc-butil-2-metoxi-5-metilfenil-9',9"-dimetilfluoreno (12,0 g, rendimiento: 93,0%) en forma de un sólido.

10 RMN de ^1H (CDCl_3) δ = 1,47 (s, 9 H), 1,56 (s, 6 H), 2,30 (s, 3 H), 3,90 (s, 3 H), 6,89 (s, 1 H), 7,23 (s, 1 H), 7,36-7,41 (m, 3 H), 7,46-7,50 (m, 2 H), 7,78-7,81 (m, 2 H) ppm

Síntesis de 2-terc-butil-6-(9',9"-dimetilfluoren-2'-il)-4-metilfenol

A una solución de 3-terc-butil-2-metoxi-5-metilfenil-9',9"-dimetilfluoreno (22,0 g, 73,2 mmol) en cloruro de metileno (500 ml), se le añadió gota a gota una solución de tribromuro de boro (88 ml) (1 M en cloruro de metileno) a -78 °C, y la mezcla se hizo reaccionar durante tres horas mientras la temperatura se elevaba lentamente a temperatura ambiente. Después, se añadió a la misma una mezcla de hielo (200 g) y éter dietílico (300 ml). La fase orgánica se aisló, y la fase acuosa se extrajo con éter dietílico. La fase orgánica combinada se secó sobre sulfato de magnesio y se evaporó para retirar las sustancias volátiles. La purificación por cromatografía en columna sobre gel de sílice (eluyente: mezcla de hexano y cloruro de metileno) dio 2-terc-butil-6-(9',9"-dimetilfluoren-2'-il)-4-metilfenol (18,0 g, rendimiento: 85,9%) en forma de un sólido de color blanco.

20 RMN de ^1H (CDCl_3) δ = 1,53 (s, 9 H), 1,60 (s, 6 H), 2,23 (s, 3 H), 4,70 (s, 1 H (-OH)), 6,69 (s, 1 H), 7,32-7,40 (m, 4 H), 7,42 (s, 1 H), 7,47-7,49 (d, 1 H), 7,77-7,78 (d, 1 H) ppm

Síntesis de (dicloro)(pentametilciclopentadienil)(2-terc-butil-6-(9',9"-dimetilfluoren-2'-il)-4-metilfenoxi)titanio (IV)

A una solución de 2-terc-butil-6-(9',9"-dimetilfluoren-2'-il)-4-metilfenol (5,0 g, 14,0 mmol) en tolueno (200 ml), se le inyectó lentamente n-butilitio (2,5 M en hexano, 5,6 ml) a -78 °C, y la mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 12 horas. Después de enfriar la mezcla de reacción a -78 °C, se añadió lentamente una solución de tricloruro de (pentametilciclopentadienil)titanio (IV) (4,7 g, 13,3 mmol) en tolueno (100 ml), y la reacción se realizó a temperatura ambiente durante 12 horas. Cuando la reacción se hubo completado, la mezcla de reacción se filtró a través de un filtro de celite, y el disolvente se retiró de la misma. La recristalización se realizó en tolueno purificado y hexano a -35 °C. El sólido se filtró y se secó a presión reducida para obtener (dicloro)(pentametilciclopentadienil)(2-terc-butil-6-(9',9"-dimetilfluoren-2'-il)-4-metilfenoxi)titanio (IV) (5,5 g, rendimiento: 66,7%) en forma de un sólido rojo.

30 RMN de ^1H (C_6D_6) δ = 1,51 (s, 6 H), 1,70 (s, 9 H), 2,10 (s, 15 H), 2,42 (s, 3 H), 7,30-7,39 (m, 5 H), 7,50-7,52 (d, 1 H), 7,59-7,60 (s, 1 H), 7,73-7,77 (m, 2 H) ppm

Masa (modo IQPA, m/z): 609,5

Ejemplo 1

En un reactor de polimerización de tipo discontinuo, se realizó la copolimerización de etileno con 1-octeno como se describe a continuación.

En un reactor de acero inoxidable de 2000 ml, que se había secado suficientemente y purgado con nitrógeno, se cargó ciclohexano (1140 ml) y 1-octeno (60 ml). Después, una solución 54,2 mM (11,1 ml) de metilaluminoxano-7 modificado (MAO-7 modificado, solución en Al Isopar al 7%, de Akzo Nobel) en tolueno se añadió a la misma. Después, la temperatura del reactor se subió a 140 °C, y (dicloro)(pentametilciclopentadienil)(2-(9',9"-dimetilfluoren-2'-il)fenoxi)titanio (IV) (solución 5 mM en tolueno) (0,4 ml), que se había sintetizado a partir del Ejemplo de Preparación 1 y una solución 10 mM de tetraquis-pentafluorofenilborato de trifenilmetilinio (99%, Boulder Scientific) en tolueno (0,6 ml) se añadieron secuencialmente al mismo. Mediante etileno, la presión en el reactor se llevó después a 3 MPa (30 kg/cm²), con suministro continuo del mismo para realizar la polimerización. En un minuto de la reacción, se consiguió una temperatura máxima de 176 °C. Después de 1 minuto, se añadieron 100 ml de etanol que contenía un 10% vol de ácido clorhídrico acuoso para interrumpir la polimerización. Después, la mezcla se agitó con 1,5 l de etanol durante 1 hora, y el producto de reacción se filtró y se aisló. El producto de reacción recogido de esta manera se secó en un horno de vacío a 60 °C durante 8 horas para obtener 45,9 g de polímero. El polímero tenía un punto de fusión de 90,3 °C, un índice de fusión de 17,3 y una densidad de 0,8932 g/cm³. Como resultado del análisis por cromatografía en gel, el polímero tenía un peso molecular promedio en peso (Pm) de 47.400 g/mol, una distribución del peso molecular (Pm/Mn) de 2,71, y un contenido de 1-octeno del 18,5% en peso.

Ejemplo 2

En un reactor de polimerización de tipo discontinuo, se realizó la copolimerización de etileno con 1-octeno como se describe a continuación.

En un reactor de acero inoxidable de 2000 ml, que se había secado suficientemente y purgado con nitrógeno, se cargó ciclohexano (1140 ml) y 1-octeno (60 ml). Después, una solución 54,2 mM (11,1 ml) de metilaluminoxano-7 modificado (MAO-7 modificado, solución en Al Isopar al 7%, de Akzo Nobel) en tolueno se añadió al mismo. Después, la temperatura del reactor se subió a 140 °C, y (cloro)(pentametilciclopentadienil)(bis(2-(9',9"-dimetilfluoren-2'-il)fenoxi)titanio (IV) (solución 5 mM en tolueno) (0,4 ml), que se había sintetizado a partir del Ejemplo de Preparación 2, y una solución 10,0 mM de tetraquis-pentafluorofenilborato de trifenilmetilinio (99%, Boulder Scientific) en tolueno (0,6 ml) se añadieron secuencialmente al mismo. Mediante etileno, la presión en el reactor se llevó después a 3 MPa (30 kg/cm²), con suministro continuo del mismo para realizar la polimerización. En un minuto de la reacción, se consiguió una temperatura máxima de 1. Después de 1 minuto, se añadieron 100 ml de etanol que contenía un 10% vol de ácido clorhídrico acuoso para interrumpir la polimerización. Después, la mezcla se agitó con 1,5 l de etanol durante 1 hora, y el producto de reacción se filtró y se aisló. El producto de reacción recogido de esta manera se secó en un horno de vacío a 60 °C durante 8 horas para obtener 38,0 g de polímero. El polímero tenía un punto de fusión de 91,5 °C, un índice de fusión de 22,0 y una densidad de 0,8944 g/cm³. Como resultado del análisis por cromatografía en gel, el polímero tenía un peso molecular promedio en peso (Pm) de 51.200 g/mol, una distribución del peso molecular (Pm/Mn) de 2,26, y un contenido de 1-octeno del 17,9% en peso.

Ejemplo 3

En un reactor de polimerización de tipo discontinuo, se realizó la copolimerización de etileno con 1-octeno como se describe a continuación.

En un reactor de acero inoxidable de 200 ml, que se había secado suficientemente y purgado con nitrógeno, se cargó ciclohexano (91 ml) y 1-octeno (8 ml). Después, una solución 54,17 mM (5,5 ml) de metilaluminoxano-7 modificado (MAO-7 modificado, solución en Al Isopar al 7%, de Akzo Nobel) en tolueno se añadió al mismo. Después, la temperatura del reactor se subió a 140 °C, y (dicloro)(pentametilciclopentadienil)(2-(9'H-fluoren-2'-il)fenoxi)titanio (IV) (solución 5 mM en tolueno) (0,98 ml) que se había sintetizado a partir del Ejemplo de Preparación 3 y una solución 4,07 mM de tetraquis-pentafluorofenilborato de trifenilmetilinio (99%, Boulder Scientific) en tolueno (0,74 ml) se añadieron secuencialmente al mismo. Mediante etileno, la presión en el reactor se llevó después a 3 MPa (30 kg/cm²), con suministro continuo del mismo para realizar la polimerización. En un minuto de la reacción, se alcanzó una temperatura máxima de 166,5 °C. Después de 1 minuto, se añadieron 10 ml de etanol que contenía un 10% vol de ácido clorhídrico acuoso para interrumpir la polimerización. Después, la mezcla se agitó con 150 ml de etanol durante 1 hora, y el producto de reacción se filtró y se aisló. El producto de reacción recogido de esta manera se secó en un horno de vacío a 60 °C durante 8 horas para obtener 4,5 g de polímero. El polímero tenía un punto de fusión de 79,9 °C, un índice de fusión de 73, densidad de 0,8823 g/cm³, y un contenido de 1-octeno de 23,2% en peso.

Ejemplos 4 ~ 8

En un dispositivo de polimerización continua, se realizó la copolimerización de etileno con 1-octeno como se describe a continuación.

Como un catalizador de un solo punto de activación, se empleó (dicloro)(pentametilciclopentadienil)(2-(9',9"-dimetilfluoren-2'-il)fenoxi)titanio (IV) (sintetizado a partir del Ejemplo de Preparación 1). Las cantidades del catalizador usadas se muestran en la Tabla 1. Ti muestra el catalizador de un solo punto de activación, Al triisobutilaluminio como el cocatalizador, y B tetraquis-pentafluorofenilborato de trifenilmetilinio, respectivamente. El catalizador se inyectó después de disolverlo en tolueno a una concentración de 0,2 g/l. La síntesis se realizó usando 1-octeno como el comonómero. La conversión en el reactor se determinó por análisis por cromatografía de gases de la corriente de procedimiento después de la reacción. El peso molecular (para un catalizador de un solo punto de activación) se controló como una función de la temperatura del reactor y el contenido de 1-octeno. Las condiciones se muestran en la Tabla 1.

[Tabla 1]

	Ej. 4	Ej. 5	Ej. 6	Ej. 7	Ej. 8
Caudal de solución global (kg/h)	5	5	5	5	5
Cantidad de etileno	10	10	10	10	10
Proporción de 1-octeno (1-octeno/etileno)	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Cantidad de Ti (μmol/kg)	6	5	4	3	2,5

(continuación)

	Ej. 4	Ej. 5	Ej. 6	Ej. 7	Ej. 8
proporción Al/Ti	30	35	44	58	58
proporción B/Ti	3	3	3	3	3
Temperatura de reacción (°C)	151,6	151,2	152,0	149,8	152,2
Conversión (%)	97,0	95,6	92,4	88,8	80,6
IF	20,12	17,12	10,12	6,17	4,39
Densidad	0,8872	0,8976	0,8990	0,9003	0,9006
- Ti: Ti en el catalizador de un solo punto de activación - Al: Triisobutilaluminio como cocatalizador - B: Trifenilmetilinio tetraquispentafluorofenilborato como cocatalizador					

Ejemplo 9

5 En un reactor de polimerización de tipo discontinuo, se realizó la copolimerización de etileno con 1-octeno como se describe a continuación.

10 En un reactor de acero inoxidable de 200 ml, que se había secado suficientemente y purgado con nitrógeno, se cargó ciclohexano (91 ml) y 1-octeno (8 ml). Después, una solución 54,17 mM (5,5 ml) de metilaluminoxano-7 modificado (MAO-7 modificado, solución en Al Isopar al 7% en peso, de Akzo Nobel) en tolueno se añadió a la misma. Después, la temperatura del reactor se subió a 140 °C, y (dicloro)(pentametilciclopentadienil)(2-terc-butil-6-

15 (9',9"-dimetilfluoren-2'-il)-4 -metil- fenoxi)titanio (IV) (solución 5 mM en tolueno) (0,98 ml), que se había sintetizado a partir del Ejemplo de Preparación 4, y una solución 4,07 mM de tetraquis-pentafluorofenilborato de trifenilmetilinio (99%, Boulder Scientific) en tolueno (0,74 ml) se añadieron secuencialmente al mismo. Mediante etileno, la presión en el reactor se llevó después a 3 MPa (30 kg/cm²), con suministro continuo del mismo para realizar la polimerización. En un minuto de la reacción, se consiguió una temperatura máxima de 168,5 °C. Después de 1

20 minuto, se añadieron 10 ml de etanol que contenía un 10% vol de ácido clorhídrico acuoso para interrumpir la polimerización. Después, la mezcla se agitó con 150 ml de etanol durante 1 hora, y el producto de reacción se filtró y se aisló. El producto de reacción recogido de esta manera se secó en un horno de vacío a 60 °C durante 8 horas para obtener 4,8 g de polímero. El polímero tenía un punto de fusión de 70,2 °C, un índice de fusión de 65, una densidad de 0,8801 g/cm³, y un contenido de 1-octeno del 23,0% en peso.

25 Como puede verse a partir de los Ejemplos 1 a 9, los polímeros que tienen un gran peso molecular promedio en peso producirse en condiciones de alta temperatura (a 140 °C o mayor) con una baja distribución de peso molecular, de acuerdo con la invención. Particularmente, pueden obtenerse satisfactoriamente copolímeros de baja densidad a partir de etileno y 1-octeno.

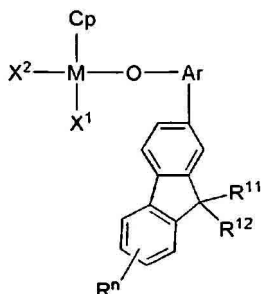
30 El compuesto de metal de transición de acuerdo con la invención o la composición de catalizador que comprende el compuesto puede producirse fácilmente en un procedimiento sintético sencillo con ventaja económica. Debido a su excelente estabilidad térmica, el catalizador mantiene una alta actividad catalítica incluso a alta temperatura que tiene una alta reactividad de copolimerización con otras olefinas para dar como resultado polímeros con alto peso molecular con alto rendimiento. Por lo tanto, el catalizador tiene una mayor utilidad comercial que los catalizadores de un solo punto de activación de metaloceno o distinto de metaloceno convencionales de tipo ya conocido. Por lo tanto, la composición de catalizador de metal de transición de acuerdo con la presente invención puede emplearse provechosamente en la preparación de homopolímeros de etileno o copolímero de etileno con α -olefina que tiene propiedades físicas diferentes.

35 Aunque la presente invención se describe con detalle en referencia a los Ejemplos anteriores, un experto en la materia en el campo industrial al que pertenece la invención puede realizar diversas modificaciones sin alejarse del espíritu o alcance de la invención, que se define por las reivindicaciones adjuntas. Por lo tanto, cualquier alteración o modificación de los Ejemplos de la invención que se produjeran no se alejarían de la técnica de la presente invención.

REIVINDICACIONES

1. Un compuesto de metal de transición representado por la Fórmula Química (1):

[Fórmula Química 1]



5 [En la fórmula, M representa un metal de transición del Grupo 4 en la Tabla Periódica de los Elementos;

Cp representa un anillo de ciclopentadienilo que puede unirse a través de η^5 a M, o un anillo condensado que contiene un anillo de ciclopentadienilo, en el que el anillo de ciclopentadienilo o el anillo condensado que contiene un anillo de ciclopentadienilo puede estar sustituido adicionalmente con alquilo (C1-C20), arilo (C6-C30), alqueno (C2-C20) o ar(C6-C30)alquilo (C1-C20);

10 Ar representa arileno (C6-C14);

R^{11} y R^{12} representan independientemente un átomo de hidrógeno, alquilo (C1-C10) o aril(C6-C13)alquilo (C1-C10);

n es un número entero de 0 a 3; R representa alquilo (C1-C10), cicloalquilo (C3-C10), arilo (C6-C13), alquil(C1-C10)arilo (C6-C13), ar(C6-C13)alquilo (C1-C10) o alcoxi (C1-C10); cuando n es 2 o 3, los sustituyentes individuales de R pueden ser iguales o diferentes;

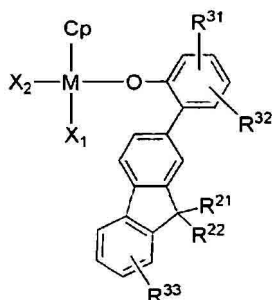
15 X^1 y X^2 representan independientemente un átomo de halógeno, alquilo (C1-C20), cicloalquilo (C3-C20), arilo (C6-C30), ar(C6-C30)alquilo (C1-C20), alcoxi (C1-C20), ariloxi (C6-C30), alquil (C3-C20)siloxi, aril (C6-C30)siloxi, alquil (C1-C20)amino, aril (C6-C30)amino, alquil (C1-C20)tio, aril (C6-C30)tio, alquil (C1-C20)fosfina, aril (C6-C30)fosfina, alquil (C1-C20)mercapto o aril (C6-C30)mercapto;

20 el alquilo, cicloalquilo, arilo, arilalquilo, alcoxi, ariloxi, alquilsiloxi, arilsiloxi, alquilamino, arilamino, alquiltio, ariltio, alquilfosfina, arilfosfina, alquilmercapto, arilmercapto de R^n , X^1 y X^2 ; y el arileno de Ar pueden estar independientemente sustituidos con uno o más sustituyentes seleccionados entre un grupo que consiste en halógeno, alquilo (C1-C20), cicloalquilo (C3-C20), arilo (C6-C30), ar(C6-C30)alquilo (C1-C20), alcoxi (C1-C20), ariloxi (C6-C30), alquil (C3-C20)siloxi, aril (C6-C30)siloxi, alquil (C1-C20)amino, aril (C6-C30)amino, alquil (C1-C20)tio, aril (C6-C30)tio, alquil (C1-C20)fosfina, aril (C6-C30)fosfina, alquil (C1-C20)mercapto y aril (C6-C30)mercapto; o cada uno de ellos puede estar unido a un sustituyente adyacente mediante un alqueno (C3-C12) o alquilenilo (C3-C12) con o sin un anillo condensado para formar un anillo alicíclico, o un anillo aromático monocíclico o policíclico.]

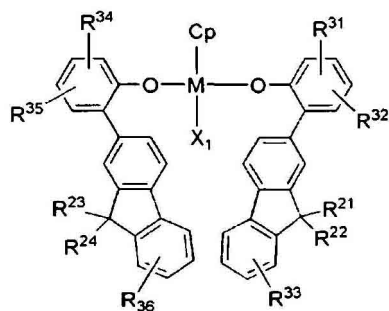
2. El compuesto de metal de transición de acuerdo con la reivindicación 1, en el que Ar está seleccionado entre un grupo que consiste en fenileno, naftileno y fluoreno.

30 3. El compuesto de metal de transición de acuerdo con la reivindicación 2, que está seleccionado entre aquellos representados por una de las Fórmulas Químicas (1-1) a (1-6):

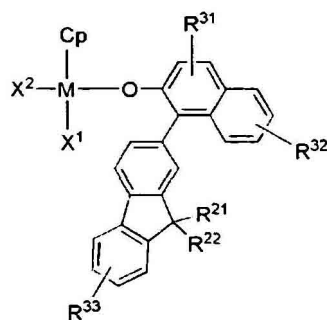
[Fórmula Química 1-1]



[Fórmula Química 1-2]

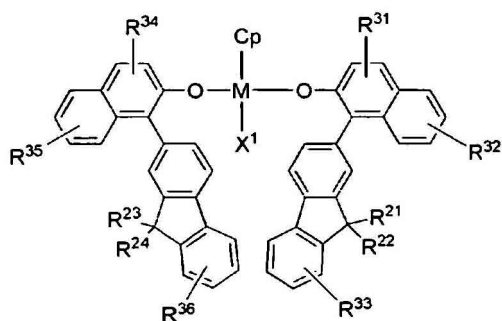


[Fórmula Química 1-3]

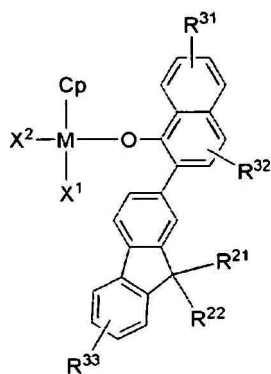


5

[Fórmula Química 1-4]

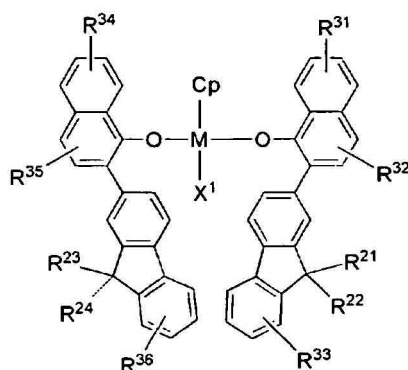


[Fórmula Química 1-5]



10

[Fórmula Química 1-6]



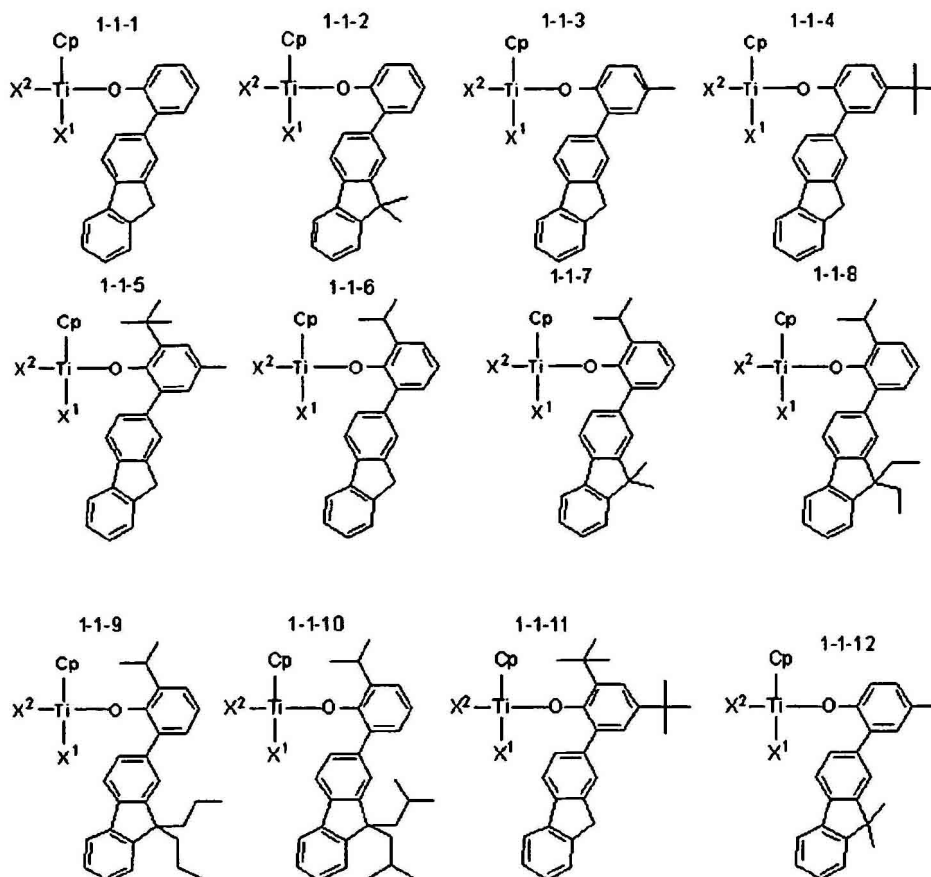
en las que, Cp representa ciclopentadienilo o pentametilciclopentadienilo;

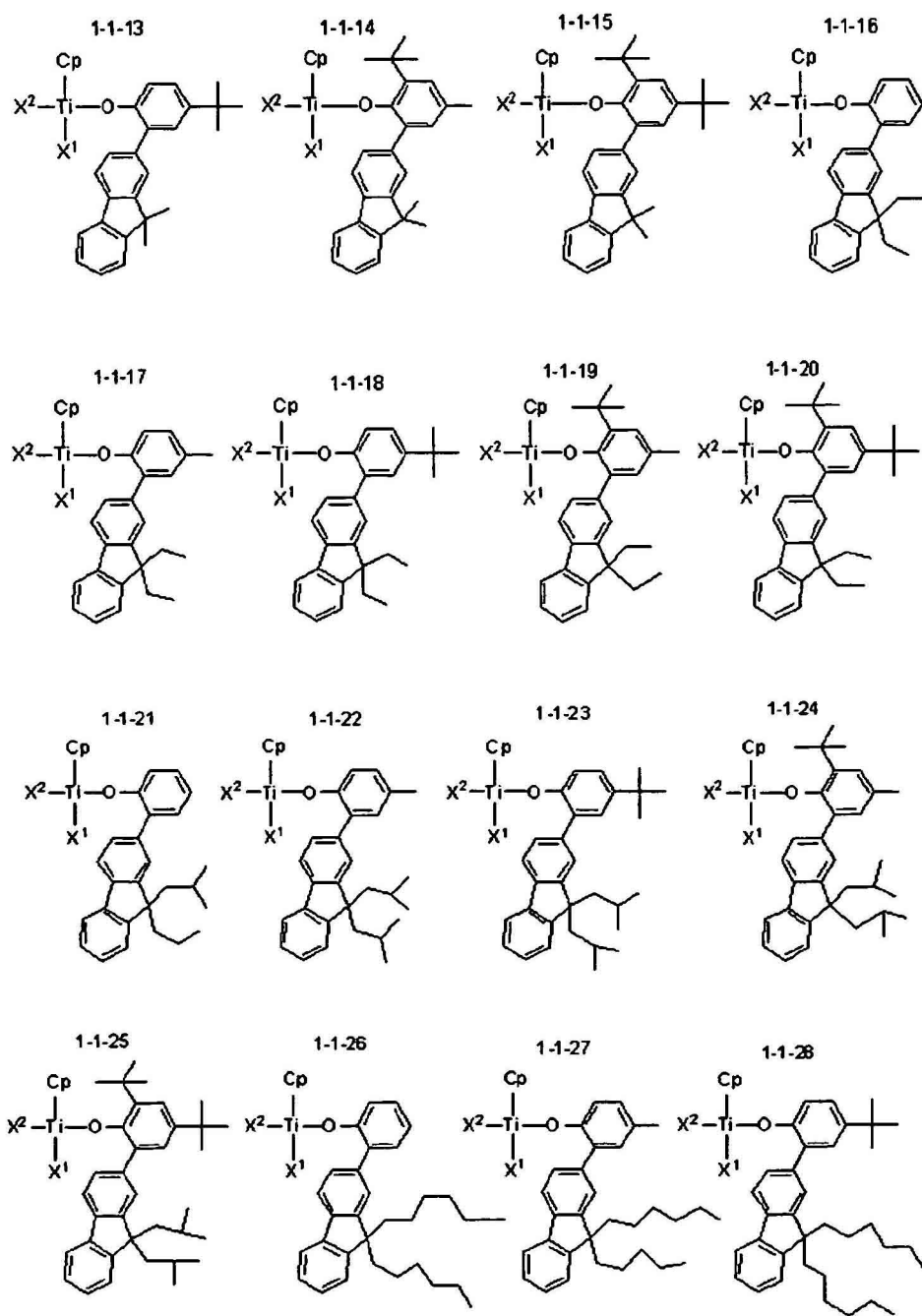
M representa titanio, zirconio o hafnio;

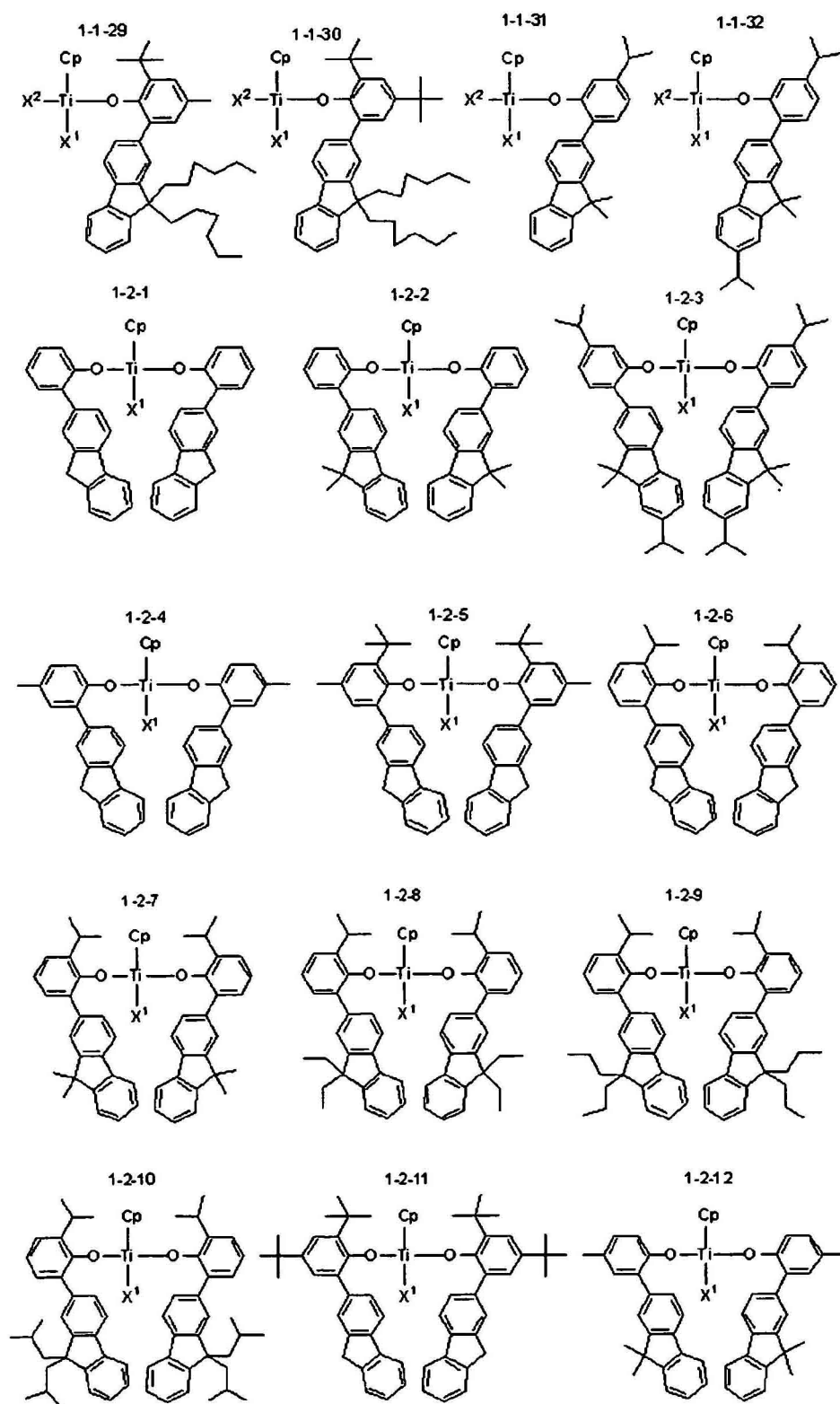
- 5 R^{21} a R^{24} representan independientemente hidrógeno o alquilo (C1-C10); R^{31} a R^{36} representan independientemente un átomo de hidrógeno, alquilo (C1-C10), cicloalquilo (C3-C10), arilo (C6-C13), alquil (C1-C10)arilo (C6-C13), ar(C6-C13) alquilo (C1-C10) o alcoxi (C1-C10);

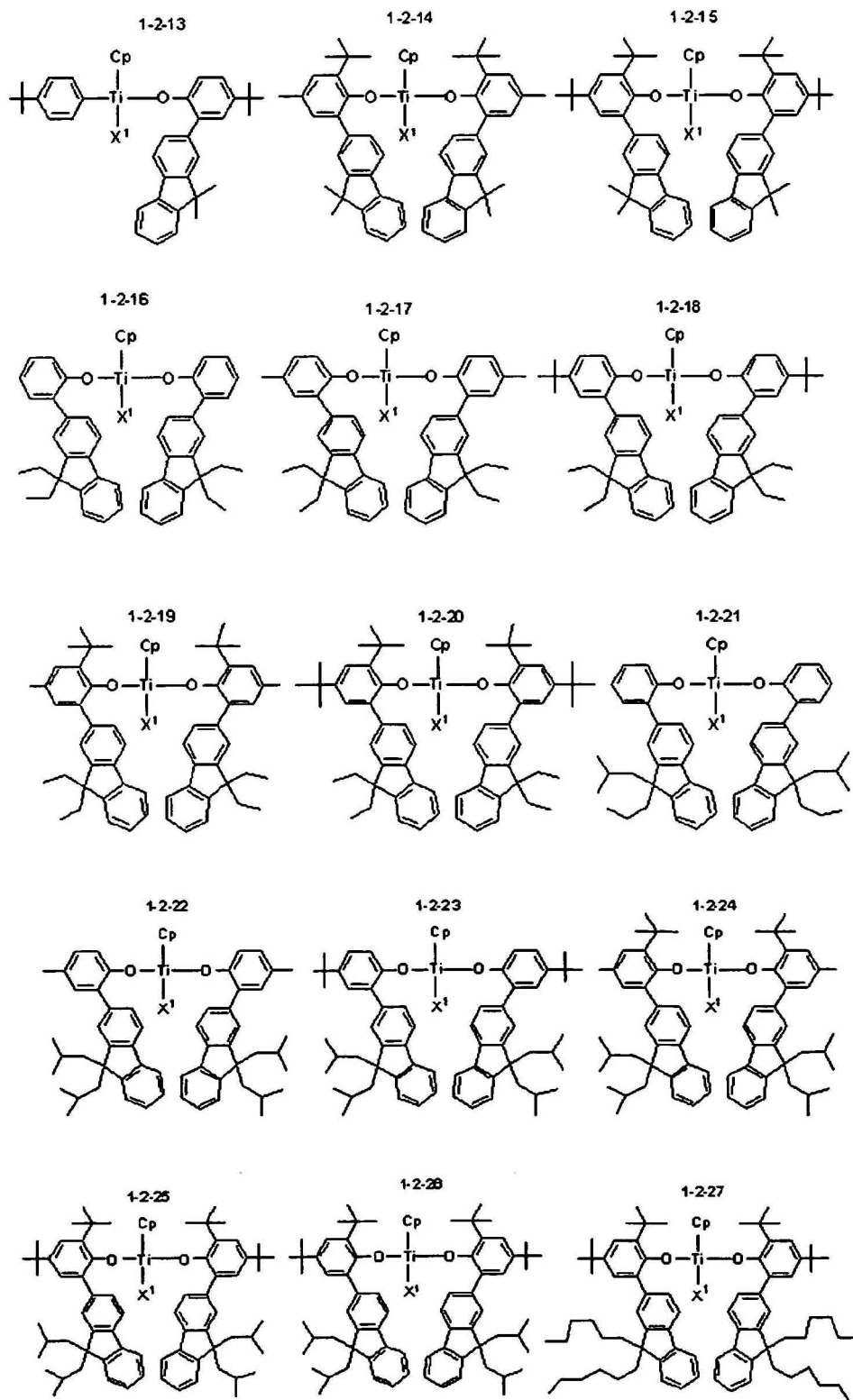
X^1 y X^2 representan independientemente cloruro, metilo, metoxi, isopropoxi, bencilo, fluorenilo, fluoreniloxi o dimetilamino.

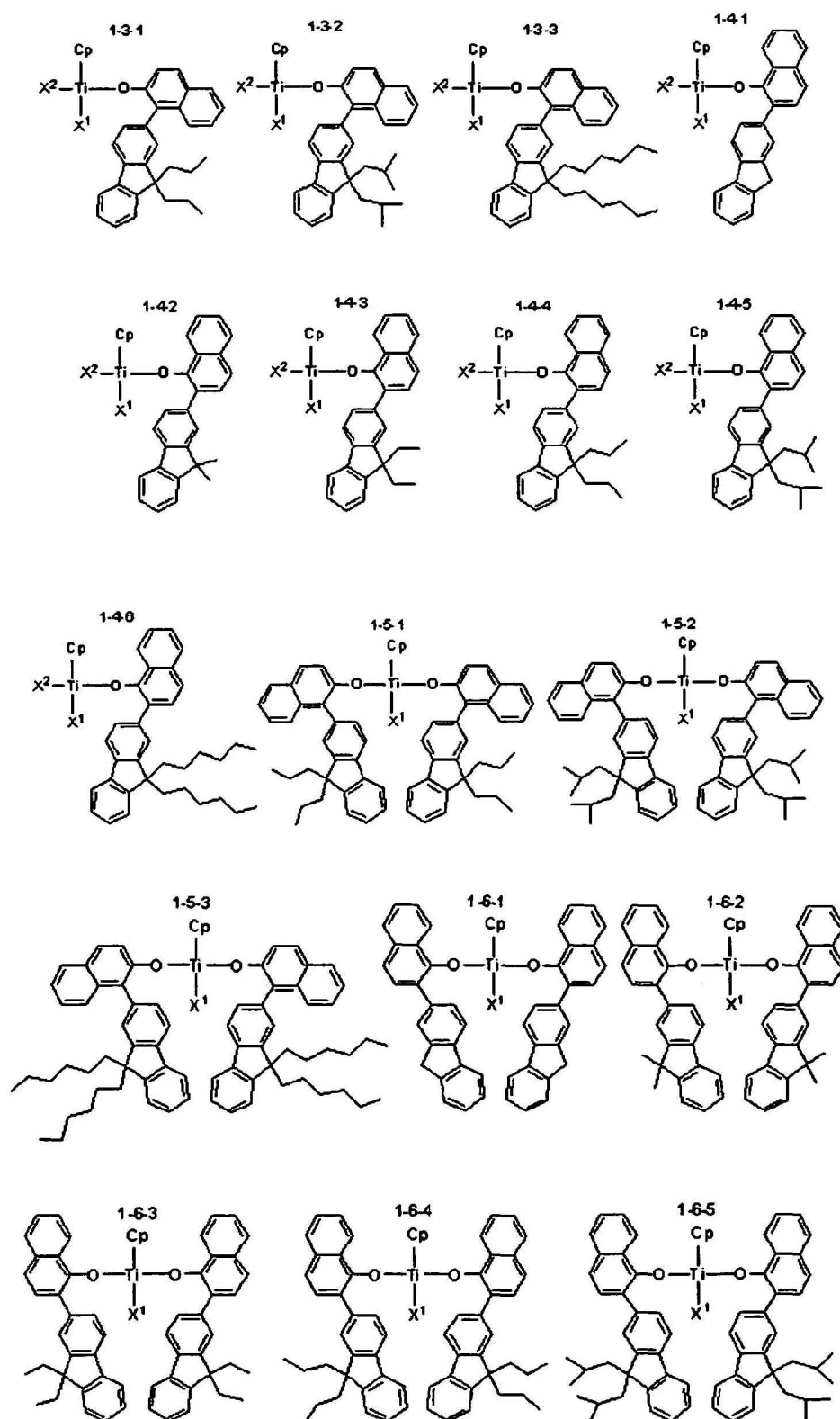
- 10 4. El compuesto de metal de transición de acuerdo con la reivindicación 3, que está seleccionado entre los siguientes compuestos:

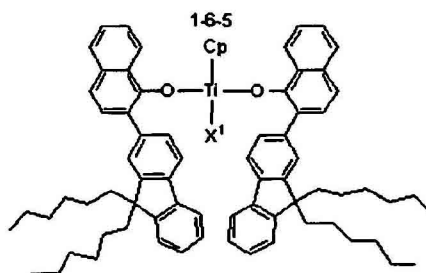












en las que, Cp representa ciclopentadienilo o pentametilciclopentadienilo; y

X¹ y X² están seleccionados independientemente entre un grupo que consiste en cloruro, metilo, metoxi, isopropoxi, bencilo, fluorenilo, fluoreniloxi y dimetilamino.

- 5 5. Una composición de catalizador de metal de transición para preparar homopolímeros de etileno o copolímeros de etileno con α -olefina, que comprende un compuesto de metal de transición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, y un cocatalizador de alquilaluminoxano o organoaluminio, o cocatalizador de compuesto de boro, o una mezcla de los mismos.
- 10 6. La composición de catalizador de metal de transición para preparar homopolímeros de etileno o copolímeros de etileno con α -olefina de acuerdo con la reivindicación 5, en la que la proporción de metal de transición a cocatalizador de alquilaluminoxano o organoaluminio a usar es de 1:50-5.000 en base a la proporción molar de metal de transición (M) a aluminio.
- 15 7. La composición de catalizador de metal de transición para preparar homopolímeros de etileno o copolímeros de etileno con α -olefina de acuerdo con la reivindicación 6, en la que un cocatalizador de alquilaluminoxano o organoaluminio está seleccionado entre metilaluminoxano, metilaluminoxano modificado, tetraisobutilaluminoxano, trialquilaluminio, trietilaluminio o tri-isobutilaluminio, o mezclas de los mismos.
- 20 8. La composición de catalizador de metal de transición para preparar homopolímeros de etileno o copolímeros de etileno con α -olefina de acuerdo con la reivindicación 5, en la que la proporción de metal de transición, un cocatalizador de alquilaluminoxano o organoaluminio y cocatalizador de compuesto de boro está en el intervalo de 1: 0,5-5:10-500 en base a la proporción molar de metal de transición (M) : átomo de boro : átomo de aluminio.
9. La composición de catalizador de metal de transición para preparar homopolímeros de etileno o copolímeros de etileno con α -olefina de acuerdo con la reivindicación 8, en la que el cocatalizador de compuesto de boro está seleccionado entre tetraquispentafluorofenilborato de N,N-dimetilanilinio o tetraquispentafluorofenilborato de trifenilmetilinio, o mezclas de los mismos.
- 25 10. Un procedimiento para preparar homopolímeros de etileno o copolímeros de etileno con α -olefina usando la composición de catalizador de metal de transición de acuerdo con la reivindicación 5, en el que la α -olefina es uno o más compuestos 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-eitoseno, y el contenido de etileno del copolímero de etileno con olefina es del 50 al 99% en peso.
- 30 11. El procedimiento para preparar homopolímeros de etileno o copolímeros de etileno con α -olefina de acuerdo con la reivindicación 10, en el que la presión del monómero de etileno en el reactor es de 0,6 a 15 MPa , y la temperatura de polimerización es de 60 a 250 °C.
12. Un homopolímero de etileno o un copolímero de etileno con α -olefina, preparado mediante el uso del catalizador de metal de transición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4.
- 35 13. Un homopolímero de etileno o copolímero de etileno con α -olefina, preparado mediante el uso de la composición de catalizador de metal de transición de acuerdo con la reivindicación 5.