

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 414 283**

51 Int. Cl.:

C08F 4/64 (2006.01)

C08F 10/00 (2006.01)

C08F 4/70 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.08.2002 E 02763049 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.05.2013 EP 1423438**

54 Título: **Catalizadores para la polimerización de olefinas y método para la preparación de poliolefinas**

30 Prioridad:

31.08.2001 KR 2001053431

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

18.07.2013

73 Titular/es:

**LG CHEM, LTD. (100.0%)
LG TWIN TOWER 20, YOIDO-DONG
YOUNGDUNGPO-KU
SEOUL 150-721, KR**

72 Inventor/es:

LEE, BUN-YEOUL

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 414 283 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

Catalizadores para la polimerización de olefinas y método para la preparación de poliolefinas

5 **Antecedentes de la invención****(a) Campo de la invención**

10 La presente invención se refiere a un sistema de catalizador que se usa para la preparación de poliolefinas y a un método para la polimerización de olefinas que usa el mismo.

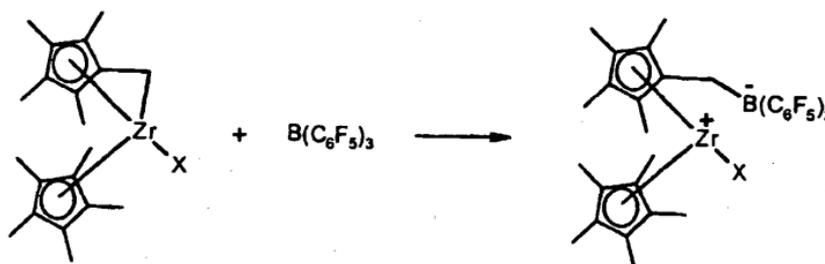
(b) Descripción de la técnica relacionada

15 Los catalizadores de metalloceno que tienen ligandos ciclopentadienilo como estructura básica se usan ampliamente para la polimerización de olefinas. Tales catalizadores de metalloceno requieren un cocatalizador aniónico como activador del catalizador. Y, el desarrollo de catalizadores homogéneos que tienen un sitio activo único que excede el intervalo del catalizador de metalloceno convencional está avanzando activamente (G. J. P. Britovsek, V. C. Gibson, D. F. Wass, *Angew. Chem., Int. Ed. Eng.* 38 (1999) 429). Los catalizadores de sitio único así como los
20 catalizadores de metalloceno más activos consisten en un par iónico de un catión y un anión. La parte donde se produce la polimerización, en la práctica, es el metal central catiónico y tiene carácter electrófilo debido a la propiedad catiónica para aumentar la interacción con el enlace metal-etileno. Para mostrar una alta actividad de polimerización, el anión no se debería coordinar con el metal central catiónico. Como cocatalizador activo aniónico, se usan compuestos que tienen un gran volumen tales como metilaluminoxano (MAO) o tris(pentafluorofenil)boro y cuando se usan aniones derivados de estos compuestos, no se coordinan con el metal central y por lo tanto se
25 puede obtener una elevada actividad.

Sin embargo, en un catalizador en el que el catión y el anión existen como par iónico, el anión se dispone alrededor del metal central bloqueando la aproximación de los monómeros hacia el metal central y, por lo tanto, puede inhibir la polimerización.

30 Para superar esto, se ha informado recientemente de intentos para preparar catalizadores zwitteriónicos que tienen el anión y el catión en la misma molécula. Las siguientes Ecuaciones 1 y 2 muestran los ejemplos representativos.

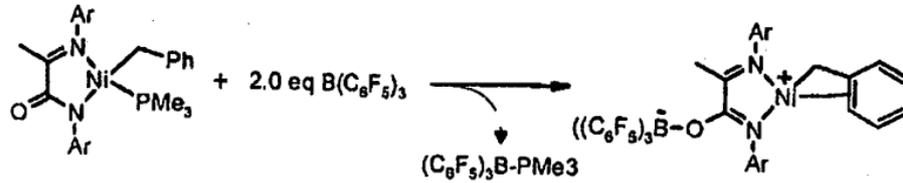
35 En la Ecuación 1, un compuesto en el que una parte del sustituyente del ciclopentadienilo está unida al circonio a través de un grupo metileno reacciona con tris(pentafluorofenil)boro para obtener un catalizador zwitteriónico activado (W. E. Piers, et al. *J. Am. Chem. Soc.* 1997, 5132). La estructura del catalizador es similar a la del catalizador de metalloceno que tiene ciclopentadienilo como estructura básica, excepto en que el anión existe en una molécula con enlace covalente.

[Ecuación 1]

40

En la Ecuación 2, cuando el carboxamidoato de níquel(II) que tiene un ligando neutro reacciona con $B(C_6F_5)_3$, el ácido de Lewis $B(C_6F_5)_3$ se une a un átomo de oxígeno del carbonilo del ligando para proporcionar el catalizador activado en la forma de compuesto zwitteriónico (Lee, B. Y. et. al. *J. Am. Chem. Soc.* 2001, 123, 5352).

[Ecuación 2]



Sin embargo, los catalizadores convencionales que consisten en pares iónicos usan principalmente MAO o tris(pentafluorofenil)boro en la etapa de activación, que son caros y, por lo tanto, aumentan el coste.

5

Sumario de la invención

Por lo tanto, es un objetivo de la presente invención proporcionar catalizadores zwitteriónicos con diversas estructuras a través de nuevas reacciones, y proporcionar un método para la polimerización de olefinas que use los mismos.

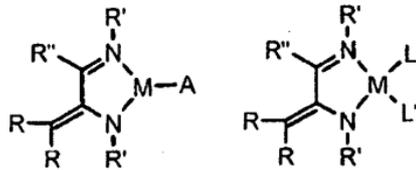
10

Específicamente, es un objetivo de la presente invención proporcionar un catalizador que tiene una nueva estructura molecular y un polímero que tiene una nueva estructura molecular.

15 **Descripción detallada y realizaciones preferentes**

Para conseguir estos objetivos, la presente invención proporciona un sistema de catalizador que comprende un compuesto de metaloenamina y un ácido de Lewis, donde el compuesto de metaloenamina está representado por la Fórmula 1-1, la Fórmula 1-2, o la Fórmula 2:

20



Fórmula (1-1) Fórmula (1-2)

donde:

25

M es Ni, Pd o Pt; R, R' y R'' son independientemente un radical hidrógeno, hidrocarbilo o hidrocarbilo sustituido;

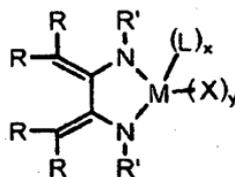
A es π -alilo, π -alilo sustituido, π -bencilo o π -bencilo sustituido;

30

L es un ligando monodentado neutro que puede estar sustituido con olefina;

L' es un ligando monodentado aniónico; y

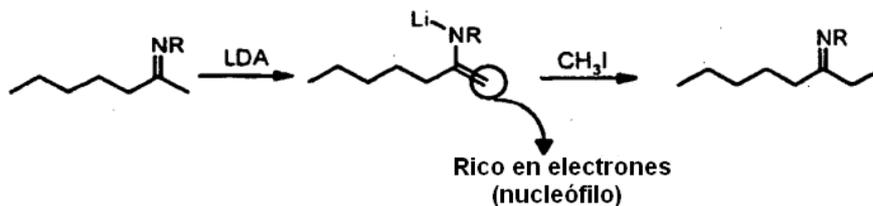
L y L' pueden estar conectados entre sí para formar un ligando bidentado aniónico,



Fórmula (2)

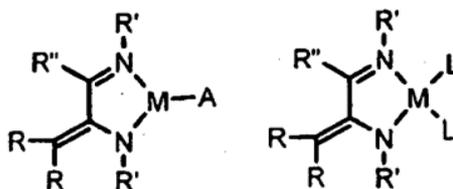
35

[Ecuación 5]



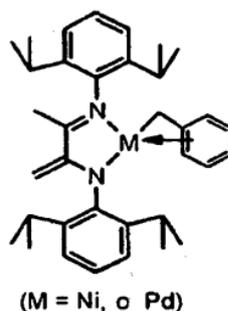
5 Compuesto de metaloenamina significa todos los compuestos que tienen la estructura básica M-N-C=C, y los ejemplos son los siguientes (Fórmulas Estructurales 1 y 2). Sin embargo, la estructura del compuesto de metaloenamina no se limita a estos ejemplos.

[Fórmula Estructural 1]

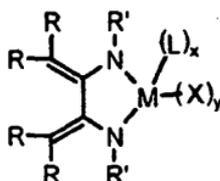


10 En la Fórmula Estructural 1 anterior, M es Ni, Pd o Pt; R, R' y R'' son independientemente un hidrógeno, hidrocarbilo, o hidrocarbilo sustituido; A es π -alilo, π -alilo sustituido, π -bencilo o π -bencilo sustituido; L es un ligando monodentado neutro que puede estar sustituido con olefina; L' es un ligando monodentado aniónico; y L y L' pueden estar conectados entre sí para formar un ligando bidentado aniónico.

15 Un ejemplo concreto del compuesto de metaloenamina con la estructura de la Fórmula Estructural 1 es el siguiente:



[Fórmula Estructural 2]

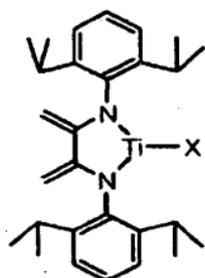
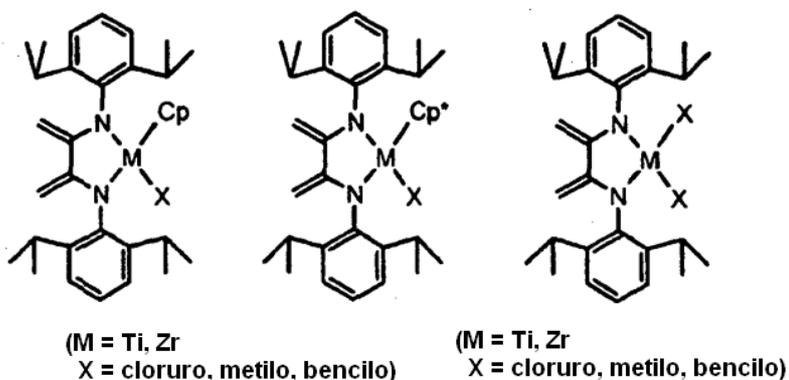


20 En la Fórmula Estructural 2, M es Ti, Zr, Hf, V o Sc; L es un ligando aniónico o neutro; y x es 0, 1 o 2. Cuando x es 2, cada uno de L puede ser igual o diferente. R, R' son independientemente un radical hidrógeno, hidrocarbilo o hidrocarbilo sustituido; X es un radical halógeno, radical alcoxi, radical ariloxi, hidrocarbilo o hidrocarbilo sustituido; e

y es 1 o 2. Cuando y es 2, cada uno de X puede ser igual o diferente.

Ejemplos concretos de los compuestos de metaloenamina con la estructura de la Fórmula Estructural 2 son los siguientes:

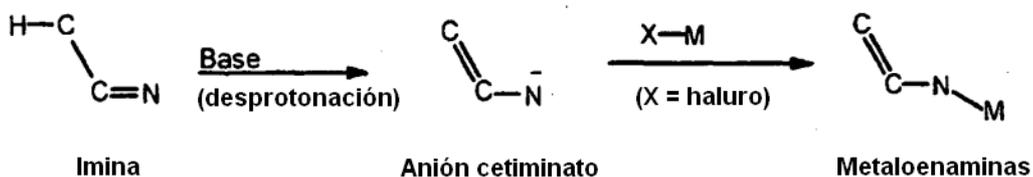
5



(X = cloruro, metilo, bencilo)

10 Tal compuesto de metaloenamina se pueden preparar por reacción de un ligando de anión cetiminato con un compuesto de haluro metálico. El ligando de anión cetiminato se puede preparar por desprotonación de un compuesto de imina que tiene hidrógeno en el carbono α con una base adecuada (Ecuación 6).

[Ecuación 6]



15 El compuesto de metaloenamina preparado se puede activar con un ácido de Lewis para preparar un catalizador para la polimerización de olefinas.

Como ácido de Lewis, se pueden usar los siguientes compuestos solos o en combinación. Sin embargo, los ácidos de Lewis que se pueden usar no se limitan a estos.

20 (1) Compuesto de aluminoxano representado por la siguiente Fórmula Estructural 3:

[Fórmula Estructural 3]



5 Donde, R^5 , que puede ser igual o diferente, es radical halógeno, radical hidrocarbilo o radical hidrocarbilo sustituido con halógeno; y a es un número entero mayor igual que 1. Cuando a es mayor igual que 2, R^5 puede ser igual o diferente. Este compuesto puede ser lineal, circular o con estructura de red. Los ejemplos del compuesto incluyen metilaluminoxano, etilaluminoxano, isobutilaluminoxano, butilaluminoxano, etc.

(2) Organoalquil aluminio representado por $AlX_n(R^5)_{3-n}$
 10 Donde, X es un hidrógeno, halógeno, alcoxi o ariloxi; R^5 es como se ha definido en la Fórmula Estructural 3; y n es un número entero de 0 a 3. Cuando n en X_n es mayor o igual que 2, X puede ser igual o diferente, y cuando n en $(R^5)_{3-n}$ es 0 o 1, R^5 puede ser igual o diferente. Los ejemplos del compuesto incluyen tris(pentafluorofenil)aluminio, trimetilaluminio, trietilaluminio, triisobutilaluminio, tripropilaluminio, tributilaluminio, dimetilcloroaluminio, dimetilisobutilaluminio, dimetiletilaluminio, dietilcloroaluminio, triisopropilaluminio, tri-s-butilaluminio, triciclopentilaluminio, tripentilaluminio, triisopentilaluminio, trihexilaluminio, etildimetilaluminio, metildietilaluminio, trifenilaluminio, tri-p-tolilaluminio, metóxido de dimetilaluminio, etóxido de dimetilaluminio, etc.

(3) Compuesto de boro representado por $BX_n(R^5)_{3-n}$
 15 Donde, X , R^5 y n son como se han definido en (2); y cuando n en X_n es mayor igual que 2, X puede ser igual o diferente; y n en $(R^5)_{3-n}$ es 0 o 1, R^5 puede ser igual o diferente. Los ejemplos del compuesto incluyen tris(pentafluorofenil)boro, bis(pentafluoroboro), trifluoroboro, tricloroboro, triyodoboro, etc.

(4) Compuestos anhidros de metales de transición tales como $ZnCl_2$, $FeCl_3$, $TiCl_4$, $TiCl_3$.
 20 (5) Un ácido de Lewis como se ha descrito en (1)-(4) que está soportado en un vehículo apropiado tal como sílice.

(6) Sílice deshidratada a 600 °C o más.

25 Sobre la superficie de la sílice tratada, se forma un grupo siloxano con una gran tensión anular, que se puede usar directamente como ácido de Lewis.

Cuando el compuesto de metaloenamina reacciona con un ácido de Lewis, como se muestra en la Ecuación 4, el ácido de Lewis ataca el carbono α rico en electrones y, de ese modo, se obtiene el catalizador zwitteriónico activado.

30 El catalizador obtenido por activación del compuesto de metaloenamina con el ácido de Lewis se puede usar para la preparación de poliolefinas. Como disolvente para el uso en la polimerización de olefinas, se pueden usar, solos o en combinación, disolventes de hidrocarburo alifático C_{5-12} tales como pentano, hexano, heptano, nonano, decano e isómeros de los mismos; disolventes de hidrocarburo aromático tales como tolueno, o benceno; o, disolventes de hidrocarburo sustituido con cloro tales como diclorometano, o clorobenceno. Alternativamente, la polimerización se puede llevar a cabo en fase gaseosa sin disolvente.
 35

Los monómeros de olefina que se pueden polimerizar usando el compuesto de metaloenamina y el activador de ácido de Lewis incluyen etileno, α -olefina, olefina cíclica, etc., y se pueden polimerizar monómeros de olefina diénica o monómeros de olefina triénica, etc. que tienen 2 o más dobles enlaces. Los ejemplos de los monómeros incluyen etileno, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-deceno, 1-undeceno, 1-dodeceno, 1-tetradeceno, 1-hexadeceno, 1-eicoseno, norborneno, norbornadieno, etilidenonorborneno, vinilnorborneno, dicitropentadieno, 1,4-butadieno, 1,5-pentadieno, 1,6-hexadieno, estireno, α -metilestireno, divinilbenceno, 3-clorometilestireno, etc., y se pueden copolimerizar 2 o más tipos de estos monómeros.
 40

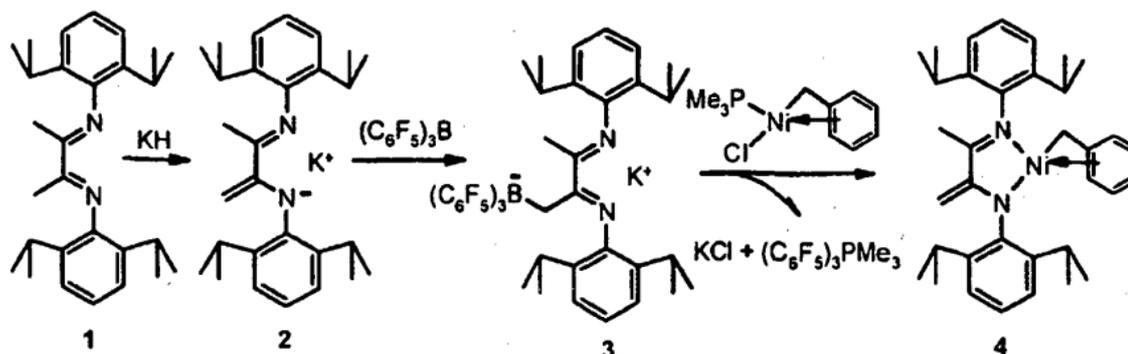
45 La polimerización de olefinas de acuerdo con la presente invención se puede llevar a cabo mediante un método común. De forma específica, se introduce una cantidad apropiada de catalizador, catalizador y disolvente orgánico en un reactor de vidrio en un desecador, y se monta el reactor y a continuación se saca del desecador. Los monómeros que son líquidos a temperatura ambiente y presión atmosférica se introducen junto con un disolvente, y los monómeros en fase gaseosa se presurizan en el reactor y se agitan. La polimerización se lleva a cabo de 25 a 50
 50 500 °C a una presión de 103,42 a 10342 kPa (15 a 1500 psi), por adición del ácido de Lewis en un número molar de 1 a 30000 veces el del metaloceno. En la presente invención, no se limitan de forma específica las secuencias de contacto e introducción de catalizador, cocatalizador, disolvente y monómeros.

55 La presente invención se explicará con mayor detalle por referencia a los siguientes Ejemplos. Sin embargo, estos son para ilustrar la presente invención y la presente invención no está limitada a estos.

Ejemplos

Ejemplo 1

5 Síntesis de un compuesto de metaloenamina de níquel



(1) Síntesis del compuesto 3

10

En un matraz de apertura única, se cuantificaron el compuesto 1 (1,62 g, 4,00 mmol), KH (0,16 g, 4,0 mmol) y THF (20 g) y se introdujeron en un desecador, y a continuación se agitaron a temperatura ambiente durante 2 días. A medida que transcurría la reacción, se produjo gas hidrógeno y finalmente desapareció todo el KH de la suspensión y se obtuvo una solución de color naranja oscuro. Después de tomar una pequeña cantidad de la misma y retirar el disolvente, se llevó a cabo un análisis por RMN ^1H para confirmar que se había obtenido el compuesto 2 casi cuantitativamente. El espectro de RMN se obtuvo usando un equipo de 200 MHz fabricado por Varian Company o un equipo de 300 MHz fabricado por Bruker Company.

15

RMN ^1H (300 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6/\text{THF-d}_8$ (10 : 1)): 7,35 (d, $J = 7,6$ Hz, 2 H, ph- $\text{H}^{3,5}$), 7,12 (d, $J = 7,6$ Hz, 2 H, ph- $\text{H}^{3,5}$), 7,12 (t, $J = 7,6$ Hz, 1 H, ph- H^4), 7,03 (t, $J = 7,6$ Hz, 1 H, ph- H^4), 4,22 (d, $J = 1,0$ Hz, 1 H, = CH_2), 3,85 (septuplete, $J = 6,8$ Hz, 2 H, $i\text{Pr-CH}$), 3,59 (d, $J = 1,0$ Hz, 1 H, = CH_2), 3,05 (septuplete, $J = 6,8$ Hz, 2 H, $i\text{Pr-CH}$), 2,13 (s, 3 H, CH_3), 1,59 (d, $J = 6,8$ Hz, 6 H, $i\text{Pr-CH}_3$), 1,33 (d, $J = 6,8$ Hz, 6 H, $i\text{Pr-CH}_3$), 1,18 (d, $J = 6,8$ Hz, 6 H, $i\text{Pr-CH}_3$), 1,15 (d, $J = 6,8$ Hz, 6 H, $i\text{Pr-CH}_3$).

20

El disolvente se retiró completamente usando una bomba de vacío y, a continuación, se introdujeron $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (2,05 g, 4,0 mmol) y 20 ml de tolueno y se agitaron durante aproximadamente 30 minutos. La solución se filtró para retirar una pequeña suspensión, y a continuación se introdujeron 40 ml de pentano en la solución filtrada. Después de dejar en reposo a temperatura ambiente durante la noche, precipitaron unos cristales de color amarillo pálido y el precipitado se filtró para obtener el compuesto 3. Como resultado del análisis por RMN, se descubrió que se había insertado una molécula de tolueno. El rendimiento fue de 3,30 g (79%).

25

30

RMN ^1H (300 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6/\text{THF-d}_8$ (10 : 1)): 7,2 7,0 (m, 8 H, tolueno, ph- $\text{H}^{3,4,5}$), 6,91 (d a, $J = 7,6$ Hz, 2 H, ph- $\text{H}^{3,5}$), 6,81 (d a, $J = 7,6$ Hz, 2 H, ph- H^4), 3,47 (s a, 2 H, $\text{CH}_2\text{-B}$), 2,89 (septuplete a, $J = 6$ Hz, 2 H, $i\text{Pr-CH}$), 2,37 (septuplete, $J = 6,8$ Hz, 2 H, $i\text{Pr-CH}$), 2,12 (s, tolueno), 1,78 (s a, 3 H, CH_3), 1,23 (d, $J = 6,8$ Hz, 6 H, $i\text{Pr-CH}_3$), 1,10 (d, $J = 6,8$ Hz, 6 H, $i\text{Pr-CH}_3$), 1,09 (d a, $J = 6$ Hz, 6 H, $i\text{Pr-CH}_3$), 1,00 (d a, $J = 6$ Hz, 6 H, $i\text{Pr-CH}_3$). RMN ^{13}C ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{THF-d}_8$ (10 : 1)): 176,13, 170,85 (C=N), 150 (dm, $J = 960$ Hz, $p\text{-CF}$), 148,32, 145,78 (ipso-C), 139,3 (dm, $J = 480$ Hz, $o\text{-CF}$), 138,24 (tolueno), 137,67, 137,09 (ph- C^2), 136,9 (dm, $J = 560$ Hz, $m\text{-CF}$), 129,67 (tolueno), 128,89 (tolueno), 126,02 (tolueno), 124,43, 123,81 (ph- C^4), 123,81, 123,39 (ph- C^3), 32,72 (m, B- CH_2), 28,31, 28,00 ($i\text{Pr-CH}$), 25,06, 24,87, 24,16, 23,08 ($i\text{Pr-CH}_3$), 21,74 (tolueno), 19,52 (CH_3).

35

(2) Síntesis de compuesto 4

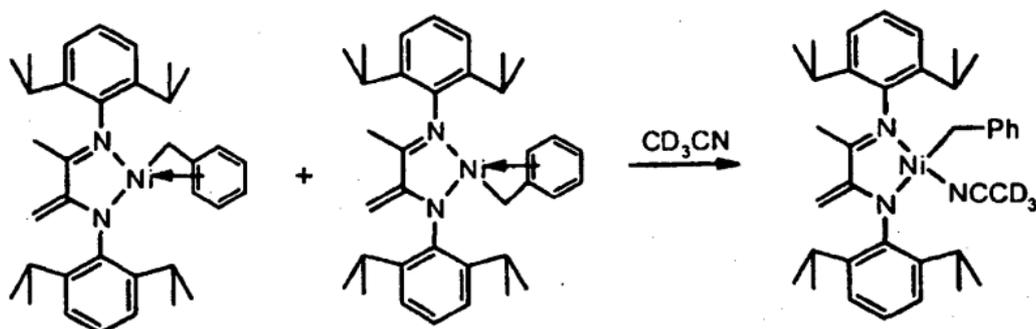
40

En un matraz de apertura única en un desecador, se introdujeron el compuesto 3 (0,523 g, 0,500 mmol), $\text{Ni}(\eta^3\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}(\text{PMe}_3)$ (0,131 g) y tolueno (4 g) y se agitaron a temperatura ambiente durante una noche. La mezcla se filtró para retirar el KCl producido como producto secundario, y a continuación se retiró completamente el disolvente por descompresión al vacío. Se introdujeron aproximadamente 10 ml de pentano y la mezcla se filtró sobre celita para obtener una solución de color rojo oscuro. Se retiró completamente el disolvente para obtener un sólido de color rojo. Como resultado del análisis estructural por RMN ^1H , se pudo confirmar que se había obtenido el compuesto casi puro y que existían dos rotámeros en una proporción de aproximadamente 4 : 1 según la localización del ligando $\eta^3\text{-bencilo}$ en el benceno. Sin embargo, se pudo observar que el $\eta^3\text{-bencilo}$ se convertía en $\eta^1\text{-bencilo}$, cambiando por lo tanto a un compuesto, al cambiar el disolvente a acetonitrilo. El rendimiento fue de 0,255 g (81%).

45

50

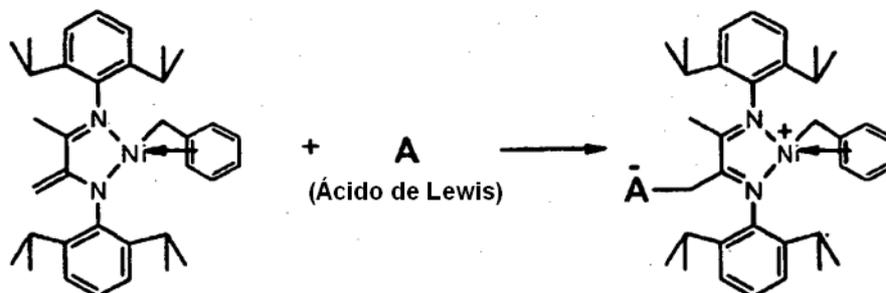
En los siguientes datos de RMN, los picos resaltados en **negrita** son los que se interpreta que derivan de isómero minoritario.



5 RMN ^1H (300 MHz, C_6D_6): δ 7,4 6,9 (m, 6 H, $\text{ph-H}^{3,4,5}$), 6,58 y **6,76** (t, $J = 7,6$ Hz, benil-*p*-H), 6,27 y **6,42** (t, $J = 7,6$ Hz, benil-*m*-H), 6,06 y **5,96** (d, $J = 7,6$ Hz, benil-*o*-H), 4,15 y **3,72** (septuplete, $J = 6,8$ Hz, 2 H, *i*Pr-CH), 4,13 y **4,19** (s, 1 H, $\text{C}=\text{CH}_2$), 3,83 y **3,76** (s, 1 H, $\text{C}=\text{CH}_2$), 3,10 y **3,52** (septuplete, $J = 6,8$ Hz, 2 H, *i*Pr-CH), 1,54 y **1,36** (d, $J = 6,8$ Hz, 6 H, *i*Pr- CH_3), 1,52 y **1,57** (s, 3 H, CH_3), 1,49 y 1,20 (s, 2 H, benil- CH_2), 1,46 y **1,36** (d, $J = 6,8$ Hz, 6 H, *i*Pr- CH_3), 1,12 y **1,02** (d, $J = 6,8$ Hz, 6 H, *i*Pr- CH_3), 0,90 y **1,02** (d, $J = 6,8$ Hz, 6 H, *i*Pr- CH_3). RMN ^1H (300 MHz, CD_3CN): 7,3 6,8 (m, 11 H, ph-H y bencilo), 4,07 (s, 1 H, $\text{C}=\text{CH}_2$), 4,05 (septuplete a, $J = 7$ Hz, 2 H, *i*Pr-CH), 3,52 (septuplete a, $J = 7$ Hz, 2 H, *i*Pr-CH), 3,13 (s, 1 H, $\text{C}=\text{CH}_2$), 1,82 (s, 3 H, CH_3), 1,43 (d a, $J = 7$ Hz, 6 H, *i*Pr- CH_3), 1,40 (d a, $J = 7$ Hz, 6 H, *i*Pr- CH_3), 1,34 (s, 2 H, benil- CH_2), 1,32 (d a, $J = 7$ Hz, 6 H, *i*Pr- CH_3). RMN ^{13}C (75 MHz, CD_3CN): 176,47 ($\text{C}=\text{N}$), 161,33 ($\text{CH}_2\text{-C-N}$), 154,99, 147,79 (ph-C^1), 147,57, 140,08 (ph-C^2), 143,88 (benil-*ipso*-C), 128,38, 127,93, 126,82 (bencilo), 124,72, 121,79 (ph-C^4), 124,06, 123,94 (ph-C^3), 87,22 ($\text{CH}_2\text{-C-N}$), 29,25, 28,59 (*i*Pr-CH), 25,82, 24,39, 23,78, 23,64 (*i*Pr- CH_3), 20,02, 17,83 (CH_3 , benil- CH_2).

15 Ejemplo 2

Reacción del compuesto 4 con ácido de Lewis



20

(1) Reacción con $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$

25 Se disolvieron el compuesto 4 (13,8 mg, 0,025 mmol) y $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (12,8 mg, 0,025 mmol) en C_6D_6 y se llevó a cabo el análisis por RMN ^1H . Se pudo confirmar la existencia de dos rotámeros por η^3 -bencilo en una proporción de aproximadamente 3 : 1. Los hidrógenos de $\text{CH}_2=\text{C}$ se muestran como un par apareado en uno, lo que indica que el $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ reaccionó con el carbono del doble enlace.

30 RMN ^1H (300 MHz, C_6D_6): δ 7,16 (t, $J = 7,6$ Hz, 1 H, ph-H^4), 7,02 (t, $J = 7,6$ Hz, 1 H, ph-H^4), 7,02 y **6,93** (d, $J = 7,6$ Hz, 2 H, ph-H^3), 6,83 y **6,91** (d, $J = 7,6$ Hz, 2 H, ph-H^3), 6,60 y **6,61** (t, $J = 7,6$ Hz, 1 H, benil-*p*-H), 6,01 y **6,03** (t, $J = 7,6$ Hz, 2 H, benil-*m*-H), 5,82 y **5,88** (d, $J = 7,6$ Hz, 2 H, benil-*o*-H), 3,33 y **3,24** (d a, $J = 7,2$ Hz, 1 H, $\text{CH}_2\text{-B}$), 3,30 y **3,20** (d a, $J = 7,2$ Hz, 1 H, $\text{CH}_2\text{-B}$), 2,90 y **2,99** (septuplete, $J = 6,8$ Hz, 2 H, *i*Pr-CH), 2,60 y **2,72** (septuplete, $J = 6,8$ Hz, 2 H, *i*Pr-CH), **1,46** y 1,40 (s, 2 H, benil- CH_2), 1,32 y **1,21** (d, $J = 6,8$ Hz, 6 H, *i*Pr- CH_3), 1,20 y **1,10** (d, $J = 6,8$ Hz, 6 H, *i*Pr- CH_3), 0,95 y **1,08** (s, 3 H, CH_3), 0,90 y **0,98** (d, $J = 6,8$ Hz, 6 H, *i*Pr- CH_3), 0,85 y **0,92** (d, $J = 6,8$ Hz, 6 H, *i*Pr- CH_3).

35 (2) Reacción con BF_3

40 Se disolvió el compuesto 4 (13,8 mg, 0,025 mmol) en benceno (aproximadamente 0,3 ml) y se añadió lentamente con agitación una solución en la que se disolvió BF_3 (3,6 mg, 0,025 mmol) en benceno (aproximadamente 0,3 ml). Después de retirar completamente los materiales volátiles usando una bomba de vacío, la mezcla se disolvió en C_6D_6 y se llevó a cabo el análisis por RMN ^1H . Se pudo confirmar la existencia de dos rotámeros por η^3 -bencilo en una proporción de aproximadamente 3 : 2.

RMN ^1H (200 MHz, C_6D_6): δ 7,2 6,8 (m, 6 H, $\text{ph-H}^{3,4,5}$), 6,63 y **6,67** (t, $J = 7,8$ Hz, 1 H benil-*p*-H), 6,18 y **6,22** (t, $J =$

7,8 Hz, 2 H, benil-*m*-H), 5,94 y **5,91** (d, J = 7,8 Hz, 2 H, benil-*o*-H), 3,28 y **3,66** (septuplete y **septuplete a**, J = 6,8 Hz, 2 H, *i*Pr-CH), 2,86 y **2,43** (septuplete y septuplete a, J = 6,8 Hz, 2 H, *i*Pr-CH), 2,3 2,0 (a, 2 H, CH₂-B), 2,08 y **2,15** (s, 3 H, CH₃), 1,51 y **1,42** (s, 2 H, bencil-CH₂), 1,42 y **1,28** (d, J = 6,8 Hz, 6 H, *i*Pr-CH₃), 1,40 y **1,25** (d, J = 6,8 Hz, 6 H, *i*Pr-CH₃), 1,00 y **1,06** (d, J = 6,8 Hz, 6 H, *i*Pr-CH₃), 0,94 y **1,06** (d, J = 6,8 Hz, 6 H, *i*Pr-CH₃).

5

(3) Reacción con Al(C₆F₅)₃

Se disolvieron el compuesto 4 (13,8 mg, 0,025 mmol) y Al(C₆F₅)₃ (15,5 mg, 0,025 mmol) en C₆D₆ y se llevó a cabo el análisis por RMN ¹H. Se pudo conformar la existencia de dos rotámeros por η³-bencilo en una proporción de aproximadamente 3 : 2. Los hidrógenos de CH₂=C se muestran como un par apareado en uno, lo que indica que el Al(C₆F₅)₃ reaccionó con el carbono del doble enlace.

10

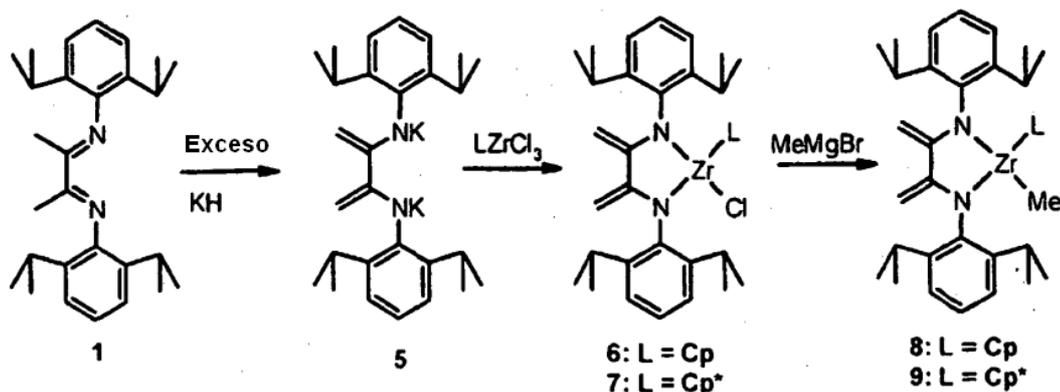
RMN ¹H (200 MHz, C₆D₆): δ 7,2 6,8 (m, 6 H, ph-H^{3,4,5}), 6,61 y **6,59** (t, J = 7,8 Hz, 1 H benil-*p*-H), 6,10 y **6,09** (t, J = 7,8 Hz, 2 H, benil-*m*-H), 5,86 y **5,82** (d, J = 7,8 Hz, 2 H, benil-*o*-H), 3,24 y **3,21** (septuplete, J = 6,8 Hz, 2 H, *i*Pr-CH), 2,78 y **2,95** (septuplete, J = 6,8 Hz, 2 H, *i*Pr-CH), 2,74 (s a, 2 H, CH²-Al), 1,65 y **1,67** (s, 3 H, CH₃), 1,43 y **1,40** (s, 2 H, bencil-CH₂), 1,24 y **1,27** (d, J = 6,8 Hz, 6 H, *i*Pr-CH₃), 1,10 y **1,07** (d, J = 6,8 Hz, 6 H, *i*Pr-CH₃), 0,99 y **0,96** (d, J = 6,8 Hz, 6 H, *i*Pr-CH₃), 0,90 y **0,87** (d, J = 6,8 Hz, 6 H, *i*Pr-CH₃).

15

Ejemplo 3

20 Síntesis de un compuesto de metaloenamina de circonio

El compuesto de metaloenamina que comprende un metal de transición temprano se puede sintetizar mediante el siguiente método:



25

(1) Síntesis del compuesto 5

Se agitaron el compuesto 1 (7,00 g, 17,3 mmol) y KH (3,47 g, 86,5 mmol) durante 6 días en THF anhidro (50 ml) en atmósfera de argón mientras se retiraba el gas hidrógeno producido durante la reacción. El KH sin reaccionar se filtró usando celita, y la solución se destiló a presión reducida para concentrar. La solución de THF concentrada se almacenó a -30 °C en un refrigerador y se depositó un cristal de color blanco. Se decantó el THF y se retiró el THF remanente con una bomba de vacío. El sólido obtenido se convirtió en polvo usando pentano, y a continuación se filtró y se lavó con pentano para obtener el compuesto 5 (6,74 g, 75,3%, conteniendo 1/2 THF) en forma de un polvo de color amarillo.

30

35

RMN ¹H (200 MHz, C₆D₆/THF-d₈ (10 : 1)): δ 7,22 (d, J = 7,6 Hz, 4H, ph-H³), 6,95 (t, J = 7,6 Hz, 2H, , ph-H⁴), 3,92 (septuplete, J = 6,7 Hz, 4 H, *i*Pr-CH), 3,09 (d, J = 3,7 Hz, 2 H, C=CH₂), 2,49 (d, J = 3,5 Hz, 2 H, C=CH₂), 1,48 (d, J = 6,7 Hz, 12 H, *i*Pr-CH₃), 1,31 (d, J = 6,7 Hz, 12 H, *i*Pr-CH₃). RMN ¹³C (75 MHz, C₆D₆/THF-d₈ (10 : 1)): δ 170,65 (CH₂-C-N), 156,20 (ph-C¹), 142,49 (ph-C³), 122,71 (ph-C⁴) 118,12 (ph-C²), 67,77 (CH₂=C), 27,75 (*i*Pr-CH), 25,78 (*i*Pr-CH₃), 25,11 (*i*Pr-CH₃).

40

(2) Síntesis del Compuesto 6

Se añadieron el compuesto 5 (0,283 g, 0,588 mmol), CpZrCl₃ (0,155 g, 0,588 mmol), y THF anhidro (7 ml) refrigerado a -30 °C, y la mezcla se agitó a temperatura ambiente en atmósfera de nitrógeno durante 12 horas. La mezcla se filtró usando celita para retirar las sales producidas y se destiló a presión reducida. Y, el sólido obtenido se extrajo con pentano y se destiló a presión reducida para concentrar, y a continuación se recrystalizó a -30 °C para obtener el compuesto 6 (0,190 g, 54%) en forma de un cristal con forma de aguja de color rojo.

45

RMN ¹H (200 MHz, C₆D₆): δ 7,3 7,6 (m, 6 H, ph-H^{3,4,5}), 5,95 (s, 5 H, Cp), 4,69 (s, 2 H, C=CH₂), 3,62 (s, 2 H, C=CH₂), 3,51 (septuplete, J = 6,8 Hz, 2 H, *i*Pr-CH), 3,46 (septuplete, J = 6,8 Hz, 2 H, *i*Pr-CH), 1,38 (d, J = 6,8 Hz, 12 H, *i*Pr-CH₃), 1,29 (d, J = 6,8 Hz, 12 H, *i*Pr-CH₃), 1,29 (d, J = 6,8 Hz, 12 H, *i*Pr-CH₃), 1,25 (d, J = 6,8 Hz, 12 H, *i*Pr-CH₃).

50

RMN ^{13}C (75 MHz, C_6D_6) 151,89 ($\text{CH}_2\text{-C-N}$), 145,57, 144,28, 142,72 ($\text{ph-C}^{1,3,5}$), 126,99, 124,92, 124,16 ($\text{ph-C}^{2,4,6}$), 116,28 (Cp), 92,20 ($\text{CH}_2=\text{C}$), 28,90, 28,57 ($i\text{Pr-CH}$), 26,25, 25,94, 25,49, 24,73 ($i\text{Pr-CH}_3$).

(3) Síntesis del compuesto 7

5 Se agitaron el compuesto 2 (0,166 g, 0,345 mmol) y Cp^*ZrCl_3 (0,115 g, 0,345 mmol) a temperatura ambiente en atmósfera de nitrógeno durante 12 horas en tolueno anhidro (5 ml). La mezcla se filtró usando celita para retirar las sales producidas y se destiló a presión reducida. Y, el sólido obtenido se extrajo con pentano y destiló a presión reducida para obtener el compuesto 7 (180 mg, 79%) en forma de un sólido de color rojo.

10 RMN ^1H (200 MHz, C_6D_6): δ 7,3 7,1 (m, 6 H, $\text{ph-H}^{3,4,5}$), 4,83 (s, 2 H, $\text{C}=\text{CH}_2$), 3,72 (s, 2 H, $\text{C}=\text{CH}_2$), 3,39 (septuplete, $J = 6,8\text{ Hz}$, 2 H, $i\text{Pr-CH}$), 3,20 (septuplete, $J = 6,8\text{ Hz}$, 2 H, $i\text{Pr-CH}$), 1,66 (s, 15 H, $\text{Cp}^*\text{-CH}_3$), 1,39 (d, $J = 6,8\text{ Hz}$, 12 H, $i\text{Pr-CH}_3$), 1,34 (d, $J = 6,8\text{ Hz}$, 12 H, $i\text{Pr-CH}_3$), 1,33 (d, $J = 6,8\text{ Hz}$, 12 H, $i\text{Pr-CH}_3$), 1,31 (d, $J = 6,8\text{ Hz}$, 12 H, $i\text{Pr-CH}_3$).

(4) Síntesis del compuesto 8

15 Se disolvió el compuesto 6 (150 mg, 0,252 mmol) en 5 g de dietil éter, y se añadió a esto 1,0 equivalente de MeMgBr a temperatura ambiente. La solución de color rojo se volvió de color amarillo oscuro. La mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 2 horas y a continuación se filtró. Después de retirar completamente el disolvente, el aceite remanente se extrajo de nuevo con pentano. Se retiró el pentano usando una bomba de vacío para obtener un sólido pegajoso de color amarillo oscuro. Como resultado del análisis por RMN, se pudo observar que se había obtenido el compuesto muy puro. El rendimiento fue de 130 mg (90%).

20 RMN ^1H (200 MHz, C_6D_6): 7,3 7,1 (m, 6 H, $\text{ph-H}^{3,4,5}$), 5,85 (s, 5 H, Cp), 4,73 (s, 2 H, $\text{CH}_2=\text{C}$), 3,58 (s, 2 H, $\text{CH}_2=\text{C}$), 3,58 (septuplete, $J = 6,8\text{ Hz}$, 2 H, $i\text{Pr-CH}$), 3,33 (septuplete, $J = 6,8\text{ Hz}$, 2 H, $i\text{Pr-CH}$), 1,38 (d, $J = 6,8\text{ Hz}$, 6 H, $i\text{Pr-CH}_3$), 1,34 (d, $J = 6,8\text{ Hz}$, 6 H, $i\text{Pr-CH}_3$), 1,35 (d, $J = 6,8\text{ Hz}$, 6 H, $i\text{Pr-CH}_3$), 1,19 (d, $J = 6,8\text{ Hz}$, 6 H, $i\text{Pr-CH}_3$), 0,67 (s, Zr-CH_3). RMN ^{13}C (75 MHz, C_6D_6) 153,49 ($\text{CH}_2\text{-C-N}$), 145,14, 143,67, 143,21 ($\text{ph-C}^{1,3,5}$), 126,56, 124,77, 123,91 ($\text{ph-C}^{2,4,6}$), 114,72 (Cp), 89,64 ($\text{CH}_2=\text{C}$), 30,54 (Zr-CH_3), 28,68, 28,37 ($i\text{Pr-CH}$), 26,16, 26,04, 25,60, 24,56 ($i\text{Pr-CH}_3$).

(4) Síntesis del compuesto 9

30 Se preparó el Compuesto 9 en las mismas condiciones que el Compuesto 8. Se recristalizó a partir de una solución de pentano a 30 °C para purificarlo. Se obtuvo en forma de un cristal de color rojo y el rendimiento fue de un 63%.

35 RMN ^1H (200 MHz, C_6D_6): δ 7,3 7,1 (m, 6 H, $\text{ph-H}^{3,4,5}$), 4,88 (s, 2 H, $\text{C}=\text{CH}_2$), 3,70 (s, 2 H, $\text{C}=\text{CH}_2$), 3,51 (septuplete, $J = 6,8\text{ Hz}$, 2 H, $i\text{Pr-CH}$), 3,03 (septuplete, $J = 6,8\text{ Hz}$, 2 H, $i\text{Pr-CH}$), 1,60 (s, 15 H, $\text{Cp}^*\text{-CH}_3$), 1,42 (d, $J = 6,8\text{ Hz}$, 12 H, $i\text{Pr-CH}_3$), 1,39 (d, $J = 6,8\text{ Hz}$, 12 H, $i\text{Pr-CH}_3$), 1,28 (d, $J = 6,8\text{ Hz}$, 12 H, $i\text{Pr-CH}_3$), 1,27 (d, $J = 6,8\text{ Hz}$, 12 H, $i\text{Pr-CH}_3$); 0,63 (s, Zr-CH_3).

Ejemplo 4

Polimerización de etileno

40 Se disolvieron una cantidad adecuada de catalizador y de cocatalizador de ácido de Lewis en 30 ml de tolueno y se introdujeron en un reactor de vidrio de alta presión de aproximadamente 100 ml en un desecador. Y, el reactor se sacó del desecador y se añadió etileno a una presión adecuada para preparar el polímero. La solución o suspensión de polímero obtenida se vertió en un matraz que contenía 100 ml de acetona, y el polímero de color blanco obtenido en el mismo se filtró y se destiló a presión reducida para retirar el disolvente para obtener el polímero.

(1) El Compuesto 4 (0,025 mmol) se activó con $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (0,025 mmol) y se polimerizó a temperatura ambiente a una presión de 100 psi (689,29 kPa) durante 10 minutos para obtener 0,083 g de polímero.

50 (2) El Compuesto 4 (0,025 mmol) se activó con $\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (0,025 mmol) y se polimerizó a temperatura ambiente a una presión de 100 psi (689,29 kPa) durante 10 minutos para obtener 0,083 g de polímero.

(3) El Compuesto 4 (0,010 mmol) se activó con metilaluminoxano (5,00 mmol) y se polimerizó a temperatura ambiente a una presión de 100 psi (689,29 kPa) durante 5 minutos para obtener 0,227 g de polímero.

(4) El Compuesto 6 (0,00050 mmol) se activó con metilaluminoxano (2,50 mmol) y se polimerizó a 60 °C a una presión de 60 psi (413,57 kPa) durante 15 minutos para obtener 1,389 g de polímero.

55 Como se ha explicado, el compuesto de metaloenamina divulgado en la presente invención se ha sintetizado muy raramente y no se ha hecho ningún intento de activar el compuesto de metaloenamina con un ácido de Lewis para su uso en la polimerización de poliolefinas. Por lo tanto, de acuerdo con la presente invención, la estructura del compuesto de metaloenamina y del activador de ácido de Lewis se puede cambiar de forma diversa para preparar un catalizador con las propiedades deseadas.

60 Además, el catalizador que se prepara mediante este método tiene las siguientes ventajas en comparación con los catalizadores convencionales que consisten en un par iónico. En primer lugar, el anión y el catión existen en una molécula, y se evita que el anión se coordine con el metal central catiónico según la estructura de la molécula. Por lo tanto, no se requiere que se usen como ácido de Lewis metilaluminoxano (MAO) o tris(pentafluorofenil)boro con un gran volumen y un elevado coste, y es posible usar BX_3 (X es halógeno), que es barato, o usar en general un

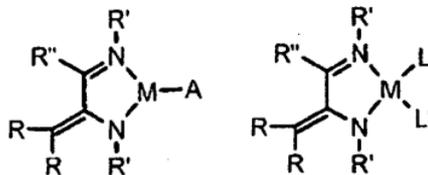
compuesto de alquilaluminio (AlR_nX_m , $n + m = 3$, R es hidrocarbilo o arilo, X es halógeno o alcoxi o ariloxi). En segundo lugar, en un catalizador que consiste en un par iónico, el anión se dispone alrededor del metal central y, por lo tanto, puede bloquear la aproximación de los monómeros hacia el metal central cuando se polimerizan. Sin embargo, en un catalizador zwitteriónico de la presente invención, el anión se localiza detrás del metal central y, por lo tanto, no hace falta preocuparse por este problema. En tercer lugar, se puede preparar fácilmente un catalizador soportado usando un ácido de Lewis soportado en un vehículo adecuado y, por lo tanto, la presente invención se puede aplicar fácilmente a procesos en fase gaseosa o a procesos en suspensión que requieren un catalizador soportado.

10

REIVINDICACIONES

1. Un sistema de catalizador que comprende un compuesto de metaloenamina y un ácido de Lewis, donde el compuesto de metaloenamina está representado por la Fórmula 1-1, la Fórmula 1-2, o la Fórmula 2:

5

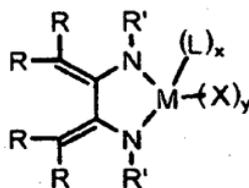


Fórmula (1-1) Fórmula (1-2)

donde:

- 10 M es Ni, Pd o Pt; R, R' y R'' son independientemente un radical hidrógeno, hidrocarbilo o hidrocarbilo sustituido;
 A es π -alilo, π -alilo sustituido, π -bencilo o π -bencilo sustituido;
 L es un ligando monodentado neutro que puede estar sustituido con olefina;
 L' es un ligando monodentado aniónico; y
 L y L' pueden estar conectados entre sí para formar un ligando bidentado aniónico,

15



Fórmula (2)

donde:

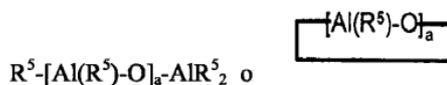
- 20 M es Ti, Zr, Hf, V o Sc;
 L es un ligando aniónico o neutro;
 x es 0, 1 o 2 y, cuando x es 2, cada uno de L puede ser igual o diferente.
 R y R' son independientemente un radical hidrógeno, hidrocarbilo o hidrocarbilo sustituido;
 X es radical halógeno, radical alcoxi, radical ariloxi, hidrocarbilo o hidrocarbilo sustituido; e
 y es 1 o 2; cuando y es 2, cada uno de X puede ser igual o diferente.

25

2. El sistema de catalizador de acuerdo con la reivindicación 1 donde, en la Fórmula Estructural 2, L es ciclopentadienilo, ciclopentadienilo sustituido, indenilo, indenilo sustituido, fluorenilo o fluorenilo sustituido; y X es halógeno o alquilo.

30

3. El sistema de catalizador de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, donde el ácido de Lewis se selecciona entre un grupo que consiste en el compuesto de Fórmula 3; $AlX_n(R^5)_{3-n}$; $BX_n(R^5)_{3-n}$; un compuesto anhídrido de metal de transición tal como $ZnCl_2$, $FeCl_3$, $TiCl_4$, $TiCl_3$; sílice deshidratada a 600 °C o más; y una mezcla de los mismos:



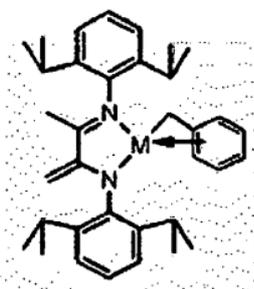
Fórmula (3)

35

donde:

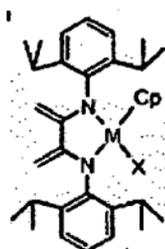
R^5 es radical halógeno, hidrocarbilo o hidrocarbilo sustituido con halógeno;
 a es un número entero mayor o igual que 1; cuando a es mayor o igual que 2, R^5 es igual o diferente;
 X es hidrógeno, halógeno, alcoxi o ariloxi, y
 n es un número entero de 0 a 3; cuando n es mayor o igual que 2, X puede ser igual o diferente.

- 5 4. Un método para la preparación de poliolefinas usando el sistema de catalizador de la reivindicación 1, 2 o 3 para la polimerización de olefinas a una temperatura de 25 °C a 500 °C a una presión de 103,42 a 10342 kPa (15 a 1500 psi).
- 10 5. El método para la preparación de poliolefinas de acuerdo con la reivindicación 4, donde la olefina se selecciona entre un grupo que consiste en $R^1CH=CH_2$, ciclopenteno, norborneno, $H_2C=CH(CH_2)_sCO_2R^2$ y una mezcla de los mismos, donde R^1 y R^2 son independientemente hidrógeno, hidrocarbilo o hidrocarbilo sustituido, y s es un número entero de 1 a 10.
- 15 6. El sistema de catalizador de acuerdo con la reivindicación 1, donde el compuesto de metaloenamina está representado por la siguiente Fórmula:

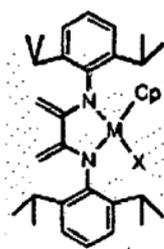


20 donde M es Ni o Pd.

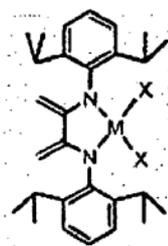
7. El sistema de catalizador de acuerdo con la reivindicación 1, donde el compuesto de metaloenamina está representado por una de las Fórmulas 4 a 7:



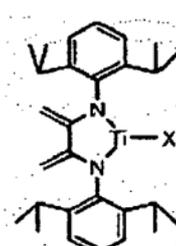
Fórmula 4



Fórmula 5



Fórmula 6



Fórmula 7

25 donde:

M es Ti o Zr; y
 X es cloruro, metilo o bencilo.