(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 417 499**

(51) Int. Cl.:

C08F 4/80 (2006.01)
C08F 4/70 (2006.01)
C08F 10/02 (2006.01)
C08F 4/64 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.04.1999 E 09000431 (8)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.05.2013 EP 2050769**

(54) Título: **Catalizador de polimerización de olefinas y procedimiento de polimerización de olefinas**

(30) Prioridad:

16.04.1998 JP 10643998
23.06.1998 JP 17627098
23.07.1998 JP 20837598
04.09.1998 JP 25067098

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
08.08.2013

(73) Titular/es:

MITSUI CHEMICALS, INC. (100.0%)
5-2, Higashi-Shimbashi 1-Chome
Minato-ku, Tokyo, JP

(72) Inventor/es:

MATSUI, SHIGEKAZU;
NITABARU, MASATOSHI;
TSURU, KAZUTAKA;
FUJITA, TERUNORI;
SUZUKI, YASUHIKO;
TAKAGI, YUKIHIRO y
TANAKA, HIDETSUGU

(74) Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 417 499 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

Catalizador de polimerización de olefinas y procedimiento de polimerización de olefinas

Campo técnico

La presente invención se refiere a catalizadores de polimerización de olefinas que comprenden un compuesto de metal de transición novedoso y a un procedimiento para la polimerización de olefinas usando los catalizadores de polimerización de olefinas.

Técnica anterior

Como catalizadores de polimerización de olefinas se conocen bien los “catalizadores de Kaminsky”. Los catalizadores de Kaminsky tienen actividades de polimerización extremadamente altas y mediante el uso de los mismos pueden obtenerse polímeros de distribución de peso molecular estrecha. Los compuestos de metal de transición que se sabe que pueden emplearse para los catalizadores de Kaminsky son, por ejemplo, dicloruro de bis(ciclopentadienil)circonio (véase documento JP 58-019309 A) y dicloruro de etilenbis(4,5,6,7-tetrahidroindenil)circonio (véase documento JP 61-130314 A). También se sabe que las actividades de polimerización de olefinas y las propiedades de las poliolefinas resultantes varían mucho cuando se usan diferentes compuestos de metal de transición en la polimerización. Recientemente, se han propuesto compuestos de metal de transición que tienen un ligando de estructura de diimina como catalizadores de polimerización de olefinas novedosos (véase documento WO 96/23010 A2).

El dicloruro de etilenbis(salicilidenimidato)circonio ha demostrado que tiene ·una actividad aceptable en polimerización de etileno a 80 ºC y a presiones de etileno bajas en presencia del cocatalizador metilaluminoxano (T. Repo y cols., Macromolecules 1997, 30, 171-175).

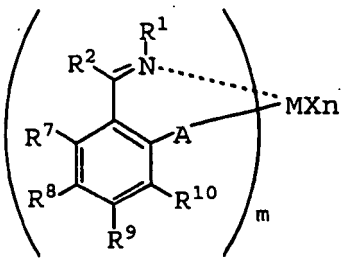
Por cierto, las poliolefinas tienen generalmente propiedades mecánicas excelentes, de modo que se usan en muchos campos tales como campos de diversos productos moldeados. Sin embargo, con respecto a diversos requisitos para las poliolefinas, se han deseado en los últimos años poliolefinas de diversas propiedades. Además, también se ha deseado el aumento de la productividad.

En tales circunstancias tal como se mencionó anteriormente, se ha deseado el desarrollo de catalizadores de polimerización de olefinas que tengan actividades de polimerización de olefinas excelentes y que puedan producir poliolefinas de propiedades excelentes.

La presente invención se ha realizado en vista de tal técnica anterior como se describe anteriormente. Un objetivo de la invención es proporcionar un catalizador de polimerización de olefinas que comprenda un compuesto de metal de transición novedoso y que tenga una actividad de polimerización de olefinas excelente. Otro objetivo de la invención es proporcionar un procedimiento para la polimerización de olefinas usando el catalizador.

Descripción de la invención

El catalizador de polimerización de olefinas de la invención comprende un compuesto (A-2) de metal de transición representado por la siguiente fórmula (II-b):



(II-b)

en la que M es un átomo de metal de transición seleccionado del grupo constituido por titanio, circonio y hafnio,

m es un número entero de 1 a 6,

A es un átomo de oxígeno, un átomo de azufre, un átomo de selenio o un átomo de nitrógeno que tiene un sustituyente R^6,

R^1, R^2 y R^6 a R^{10} pueden ser iguales o diferentes, siendo cada uno un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo hidrocarburo, un grupo residual de compuesto heterocíclico, un grupo que contiene oxígeno, un grupo que contiene nitrógeno, un grupo que contiene boro, un grupo que contiene azufre, un grupo que contiene fósforo, un grupo que contiene silicio, un grupo que contiene germanio o un grupo que contiene estaño, dos o más de ellos

pueden estar unidos entre sí formando un anillo y cuando m es 2 o mayor, los R^1, R^2, R^6, R^7, R^8, R^9 o R^{10} pueden ser iguales o diferentes y un grupo de R^1, R^2 y R^6 a R^{10} pueden ser iguales o diferentes y un grupo de R^1, R^2 y R^6 a R^{10} contenido en un ligando y un grupo de R^1, R^2 y R^6 a R^{10} contenido en otros ligandos pueden estar unidos,

cuando m es 1, A es un átomo de azufre, un átomo de selenio o un átomo de nitrógeno que tiene un sustituyente R^6 y

cuando m es 2 o mayor, los A pueden ser iguales o diferentes, siendo cada uno un átomo de oxígeno, un átomo de azufre, un átomo de selenio o un átomo de nitrógeno que tiene un sustituyente R^6 y al menos un A es un átomo de azufre, un átomo de selenio o un átomo de nitrógeno que tiene un sustituyente R^6,

n es un número tal que la suma de n + m satisfaga una valencia de M y

X es un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo hidrocarburo, un grupo que contiene oxígeno, un grupo que contiene azufre, un grupo que contiene nitrógeno, un grupo que contiene boro, un grupo que contiene aluminio, un grupo que contiene fósforo, un grupo que contiene halógeno, un grupo residual de compuesto heterocíclico, un grupo que contiene silicio, un grupo que contiene germanio o un grupo que contiene estaño y cuando n es 2 o mayor, los X pueden ser iguales o diferentes y los X pueden estar unidos entre sí formando un anillo;

y adicionalmente comprenden al menos un compuesto (B) seleccionado del grupo constituido por:

(B-1) un compuesto organometálico,

(B-2) un oxi-compuesto de organoaluminio y

(B-3) un compuesto que reacciona con el compuesto (A-2) de metal de transición para formar un par iónico.

El compuesto (A-2) de metal de transición representado por la fórmula (II-b) es preferentemente un compuesto de fórmula (II-b) en la que M es un átomo de metal de transición seleccionado del grupo constituido por titanio, circonio y hafnio. También es preferible un compuesto de fórmula (II-b) en la que A es un átomo de nitrógeno que tiene un sustituyente R^6 y R^6 es un átomo de halógeno, un grupo hidrocarburo, un grupo residual de compuesto heterocíclico, un grupo que contiene oxígeno, un grupo que contiene nitrógeno, un grupo que contiene boro, un grupo que contiene azufre, un grupo que contiene fósforo, un grupo que contiene silicio, un grupo que contiene germanio o un grupo que contiene estaño. Además, también es preferible un compuesto de fórmula (II-a) en la que A es un átomo de oxígeno. Además, también es preferible un compuesto de fórmula (II-a) en la que A es un átomo de azufre. Además, también es preferible un compuesto de fórmula (II-a) en la que A es un átomo de selenio.

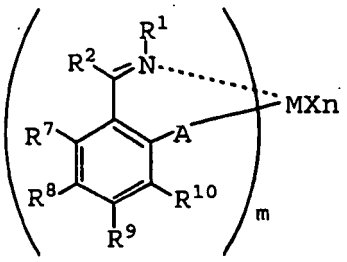
El catalizador de polimerización de olefinas según la invención puede comprender además un soporte (C) además del compuesto (A-2) de metal de transición y el compuesto (B).

Breve descripción de los dibujos

La figura 1 es una vista explicativa que muestra un ejemplo de un procedimiento para preparar el catalizador de polimerización de olefinas según la invención.

Mejor modo de llevar a cabo la invención

El catalizador de polimerización de olefinas de la invención comprende un compuesto (A-2) de metal de transición representado por la siguiente fórmula (II-b):



(II-b)

en la que M es un átomo de metal de transición seleccionado del grupo constituido por titanio, circonio y hafnio,

m es un número entero de 1 a 6,

A es un átomo de oxígeno, un átomo de azufre, un átomo de selenio o un átomo de nitrógeno que tiene un sustituyente R^6,

R^1, R^2 y R^6 a R^{10} pueden ser iguales o diferentes, siendo cada uno un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo hidrocarburo, un grupo residual de compuesto heterocíclico, un grupo que contiene oxígeno, un grupo que contiene nitrógeno, un grupo que contiene boro, un grupo que contiene azufre, un grupo que contiene fósforo, un grupo que contiene silicio, un grupo que contiene germanio o un grupo que contiene estaño, dos o más de ellos pueden estar unidos entre sí formando un anillo y cuando m es 2 o mayor, los R^1, R^2, R^6, R^7, R^8, R^9 o R^{10} pueden ser iguales o diferentes y un grupo de R^1, R^2 y R^6 a R^{10} contenido en un ligando y un grupo de R^1, R^2 y R^6 a R^{10} contenido en otros ligandos pueden estar unidos,

cuando m es 1, A es un átomo de azufre, un átomo de selenio o un átomo de nitrógeno que tiene un sustituyente R^6 y

cuando m es 2 o mayor, los A pueden ser iguales o diferentes, siendo cada uno un átomo de oxígeno, un átomo de azufre, un átomo de selenio o un átomo de nitrógeno que tiene un sustituyente R^6 y al menos un A es un átomo de azufre, un átomo de selenio o un átomo de nitrógeno que tiene un sustituyente R^6,

n es un número tal que que la suma de n + m satisfaga la valencia de M y

X es un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo hidrocarburo, un grupo que contiene oxígeno, un grupo que contiene azufre, un grupo que contiene nitrógeno, un grupo que contiene boro, un grupo que contiene aluminio, un grupo que contiene fósforo, un grupo que contiene halógeno, un grupo residual de compuesto heterocíclico, un grupo que contiene silicio, un grupo que contiene germanio o un grupo que contiene estaño y cuando n es 2 o mayor, los X pueden ser iguales o diferentes y los X pueden estar unidos entre sí formando un anillo;

y comprendiendo adicionalmente un compuesto (B) seleccionado del grupo constituido por:

(B-1) un compuesto organometálico,

(B-2) un oxi-compuesto de organoaluminio y

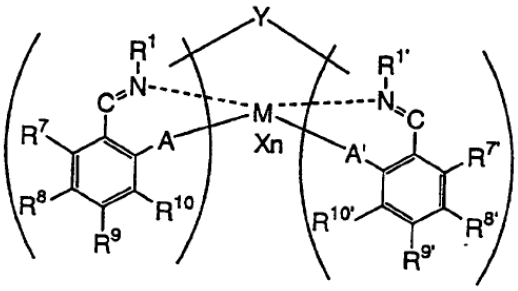
(B-3) un compuesto que reacciona con el compuesto (A-2) de metal de transición para formar un par iónico.

En la fórmula (II-b), N----M indica generalmente un enlace coordinado, pero en la invención, puede indicar un enlace coordinado o un enlace no coordinado.

Cuando m es 1, A es un átomo de azufre, un átomo de selenio o un átomo de nitrógeno que tiene un sustituyente R^6 y cuando m es 2 o mayor, los diversos grupos indicados por A pueden ser iguales o diferentes, siendo cada uno un átomo de oxígeno, un átomo de azufre, un átomo de selenio o un átomo de nitrógeno que tiene un sustituyente R^6 y al menos un A es un átomo de azufre, un átomo de selenio o un átomo de nitrógeno que tiene un sustituyente R^6.

En el compuesto representado por la fórmula (II-b), cuando m es 2 o mayor, es preferible que los diversos grupos A sean iguales entre sí y sean cada uno un átomo de azufre, un átomo de selenio o un átomo de nitrógeno que tiene un sustituyente R^6.

El compuesto de metal de transición representado por la fórmula (II-b) en la que m es 2 y dos grupos de R^1, R^2 y R^7 a R^{10} (o R^1, R^2 y R^6 a R^{10} cuando A es $-N(R^6)-$) están unidos formando un anillo es, por ejemplo, un compuesto representado por la siguiente fórmula (II-b').



(II-b')

En la fórmula anterior, M, R^1, R^2, R^6 a R^{10}, n y X tienen los mismos significados que los de M, R^1, R^2, R^6 a R^{10}, n y X en la fórmula (II-b).

A es un átomo de azufre, un átomo de selenio o un átomo de nitrógeno que tiene un sustituyente R^6.

A' puede ser igual que o diferente de A y es un átomo de oxígeno, un átomo de azufre, un átomo de selenio o un átomo de nitrógeno que tiene un sustituyente $R^{6'}$.

$R^{1'}$, $R^{2'}$ y $R^{6'}$ a $R^{10'}$ pueden ser iguales o diferentes y tienen los mismos significados que los de R^1, R^2 y R^6 a R^{10}. Dos o más grupos de los mismos, preferentemente grupos adyacentes, pueden estar unidos entre sí formando un anillo alifático, un anillo aromático o un anillo hidrocarburo que contiene un heteroátomo tal como un átomo de nitrógeno.

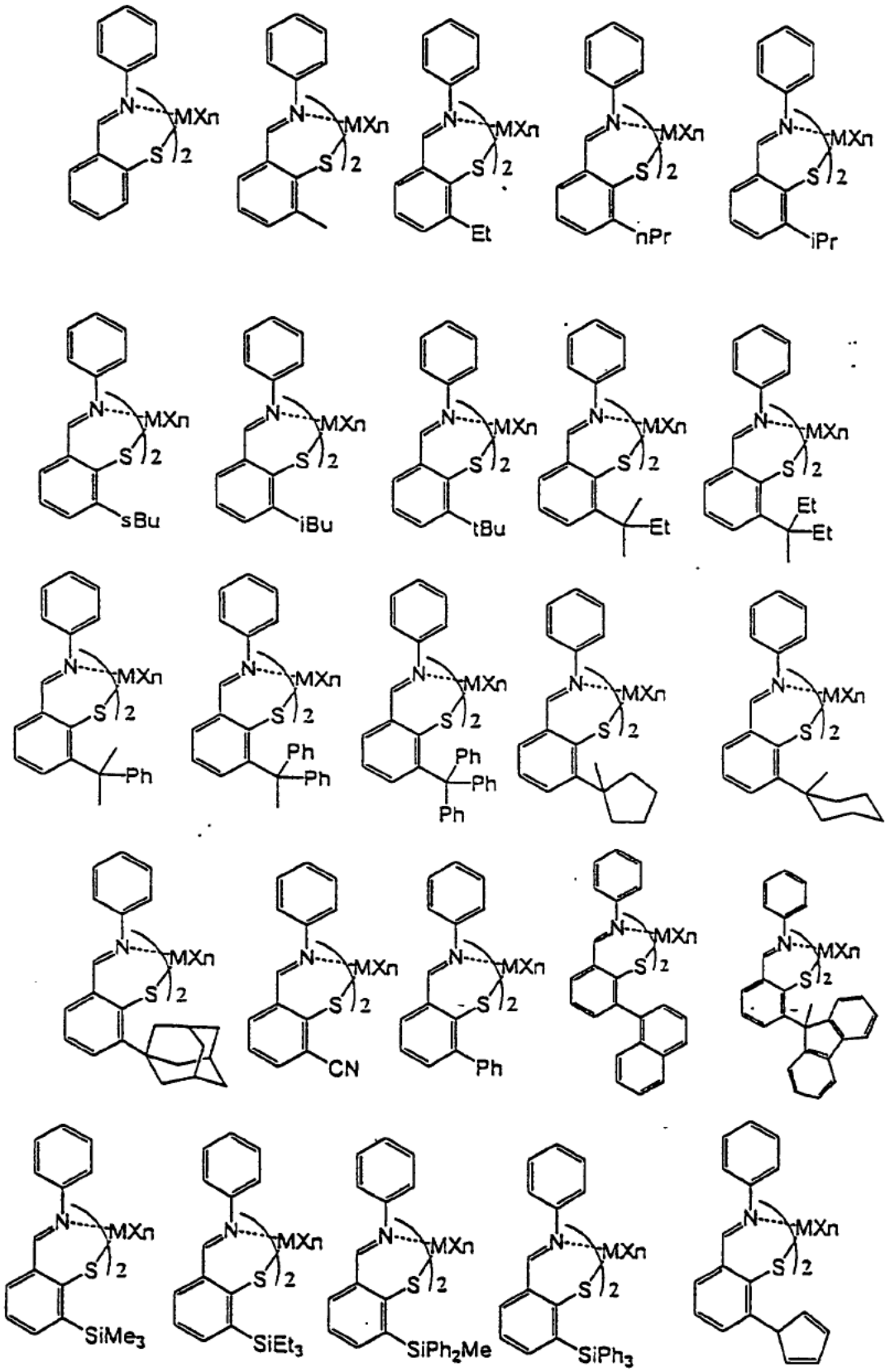
Y es un grupo de enlace o un enlace sencillo para unir al menos un grupo seleccionado de R^1, R^2 y R^6 a R^{10} con al menos un grupo seleccionado de $R^{1'}$, $R^{2'}$ y $R^{6'}$ a $R^{10'}$ y preferentemente tiene una estructura en la que la cadena principal está constituida por 3 o más átomos de carbono, preferentemente 4 a 20 átomos de carbono, particularmente preferentemente 4 a 10 átomos. El grupo de unión puede ser un sustituyente.

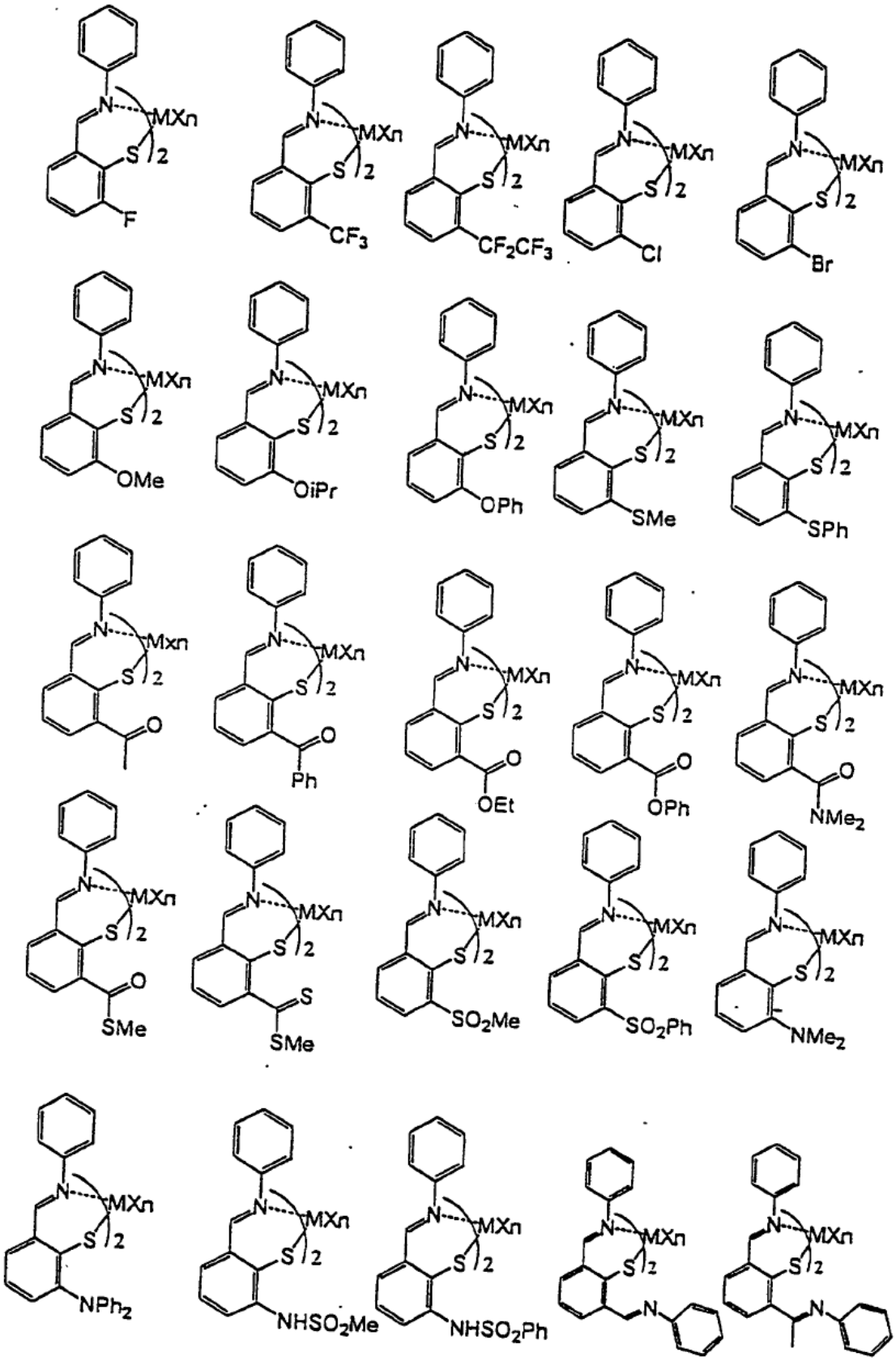
Los ejemplos de los compuestos de metal de transición representados por la fórmula (II-b) se facilitan a continuación, pero sin limitarse a los mismos.

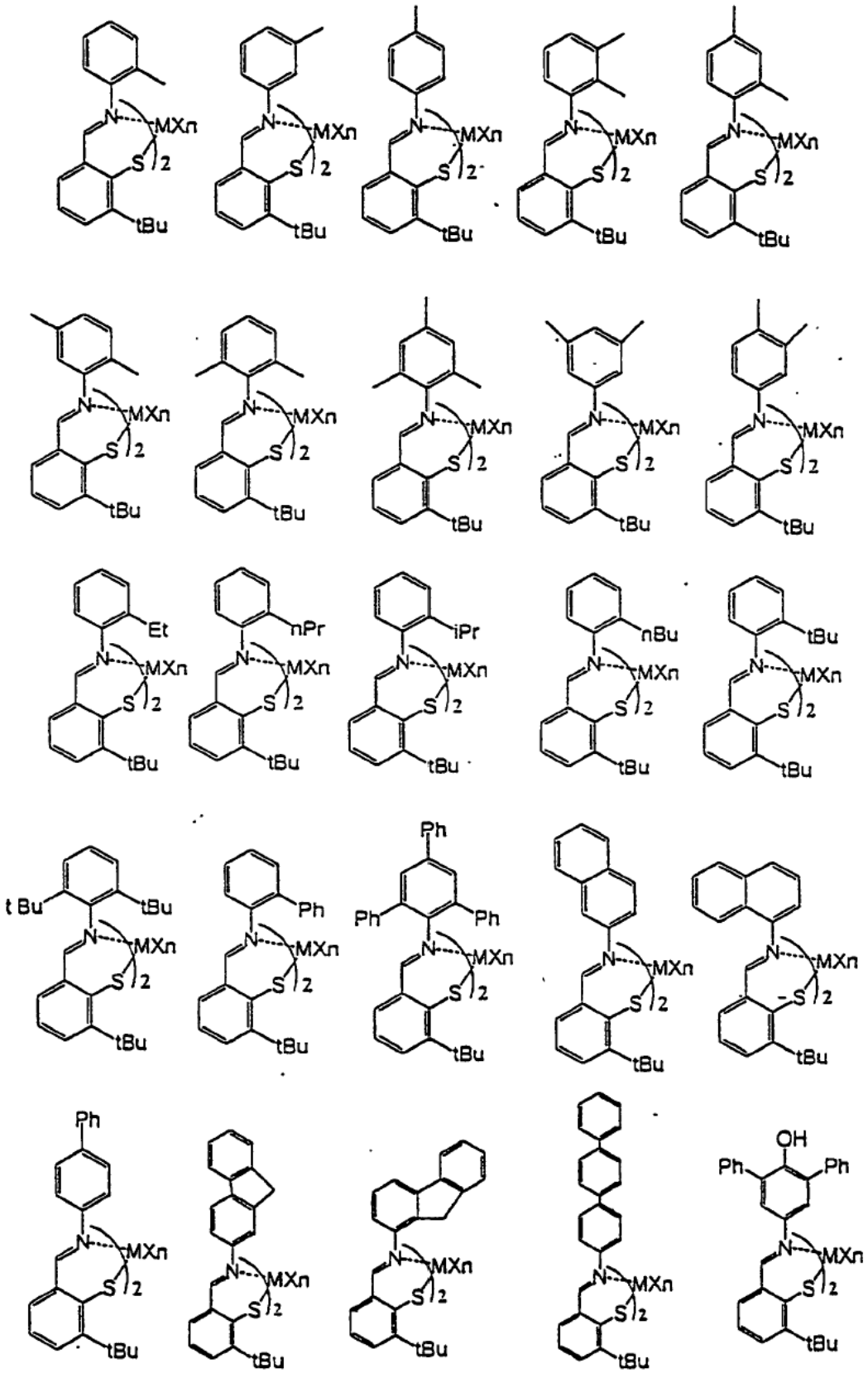
En los siguientes ejemplos, M tiene el mismo significado que el de M en la fórmula (II-b) y es por ejemplo Ti(III), Ti(IV), Zr(III), Zr(IV), Hf(IV), pero sin limitarse a los mismos. De estos, es preferible Ti(IV), Zr(IV) o Hf(IV).

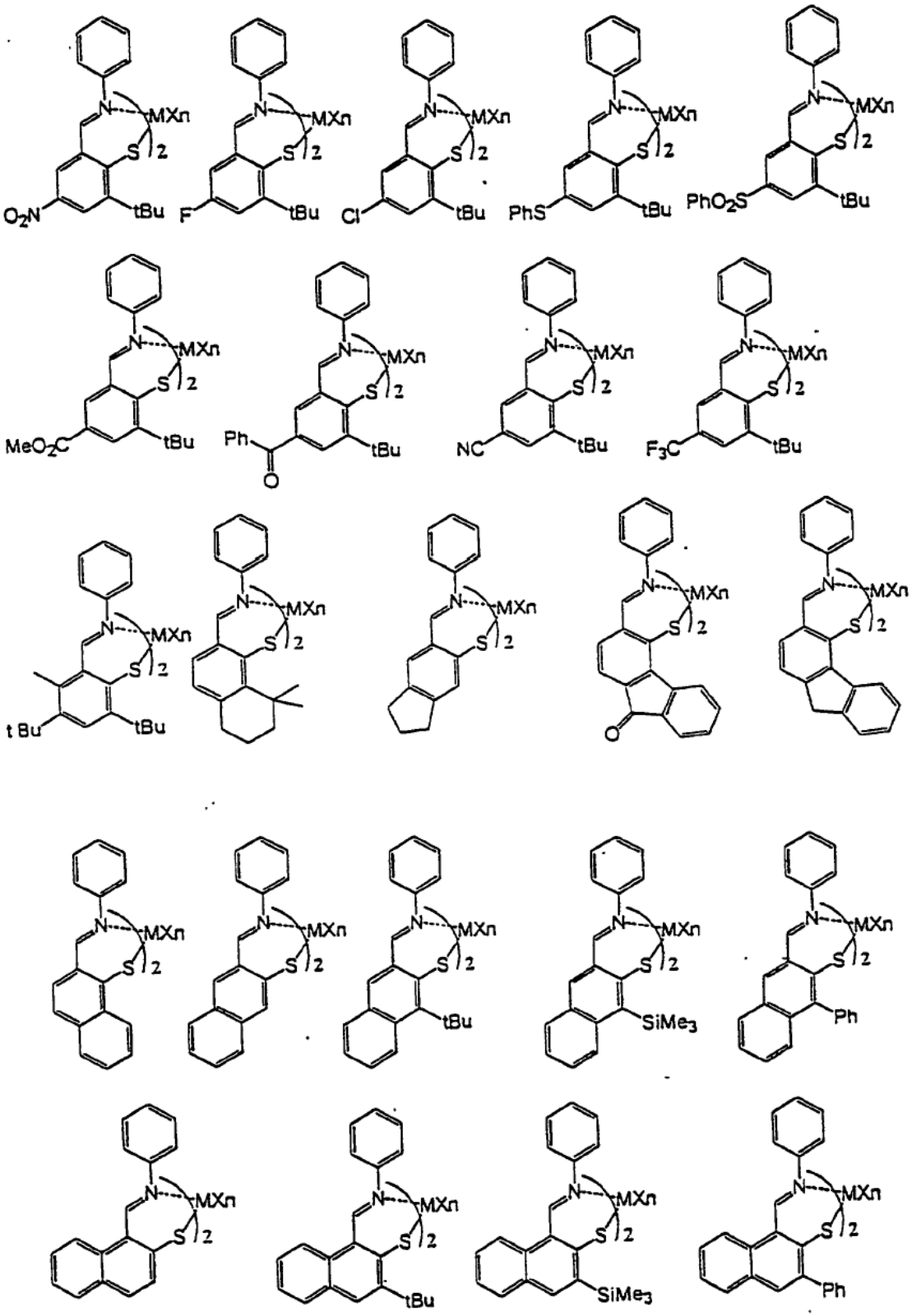
X tiene el mismo significado que el de X en la fórmula (II-b) y es por ejemplo halógeno tal como Cl o Br, o un grupo alquilo tal como metilo, pero sin limitarse a los mismos. Cuando diversos X están presentes, pueden ser iguales o diferentes.

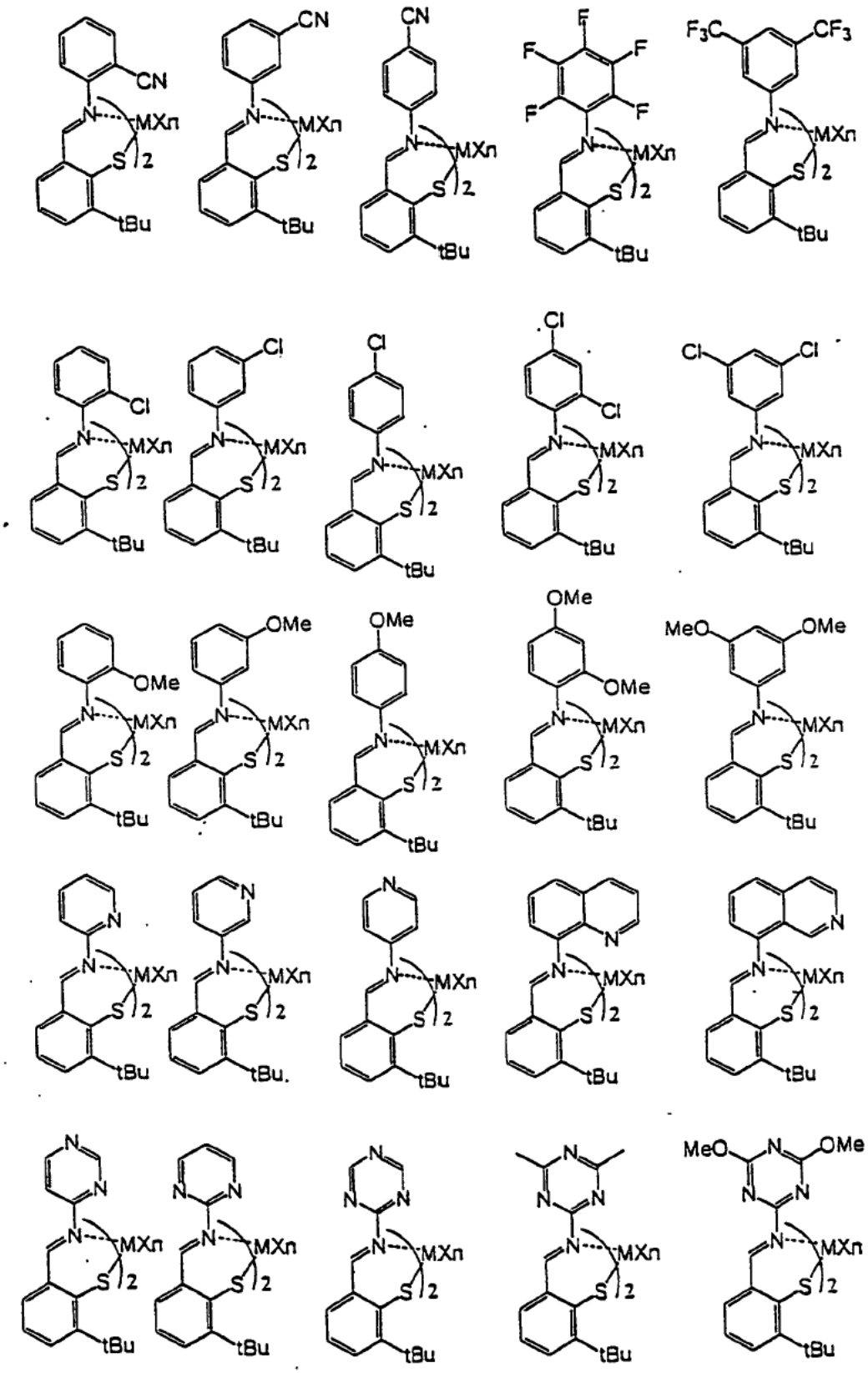
n tiene el mismo significado que el de n en la fórmula (II-b) y está determinado por la valencia del metal M. Por ejemplo, cuando dos monoaniones están unidos al átomo M de metal, puede mencionarse n = 0 en caso de un metal divalente, n = 1 en caso de un metal trivalente, n = 2 en caso de metal tetravalente y n = 3 en caso de un metal pentavalente. De manera más específica, puede mencionarse n = 2 en caso de Ti(IV), n = 2 en caso de Zr(IV) y n = 2 en caso de Hf(IV).

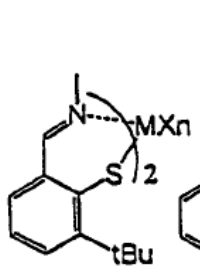
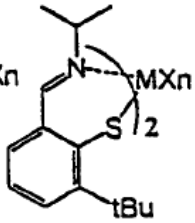
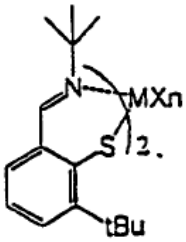
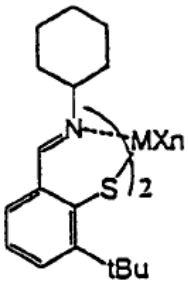
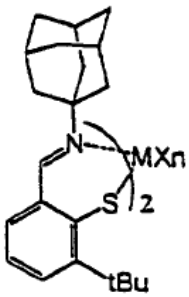
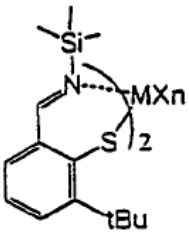
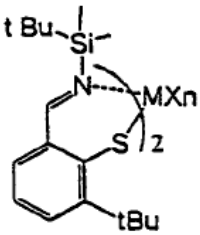
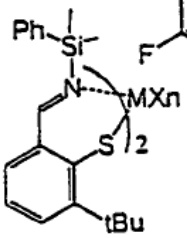
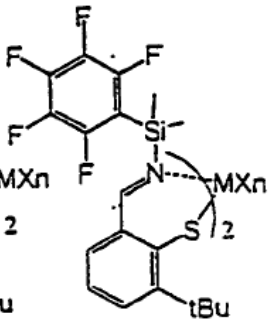
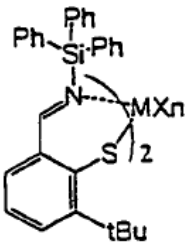
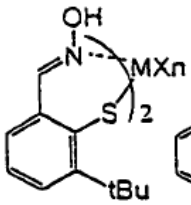
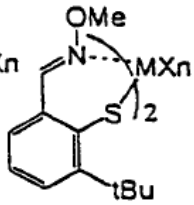
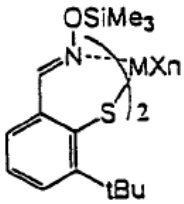
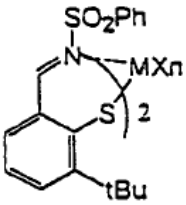
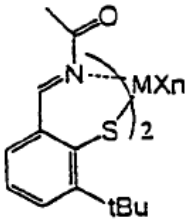
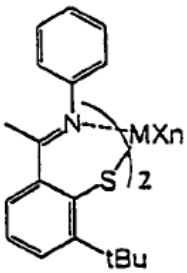
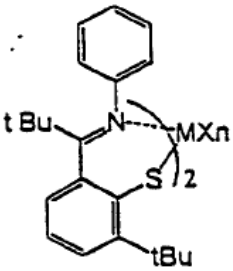
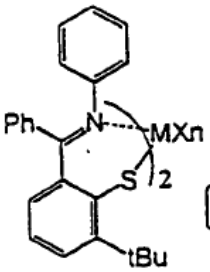
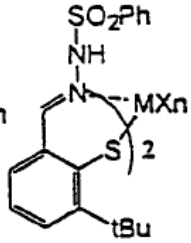
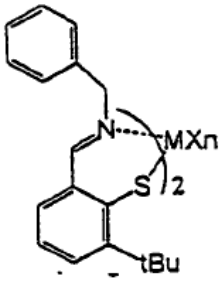
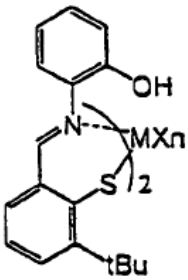
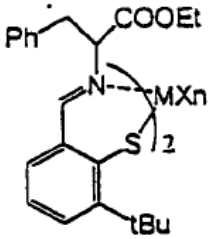
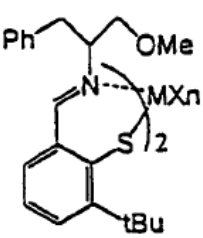
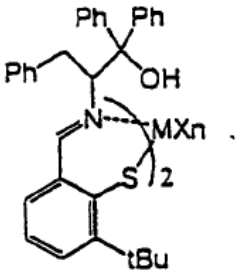

MXn
Et
nPr
iPr
sBu
iBu
tBu
Et
Et
Et
Ph
Ph
Ph
Ph
Ph
CN
Ph
SiMe3
SiEt3
SiPh2Me
SiPh3

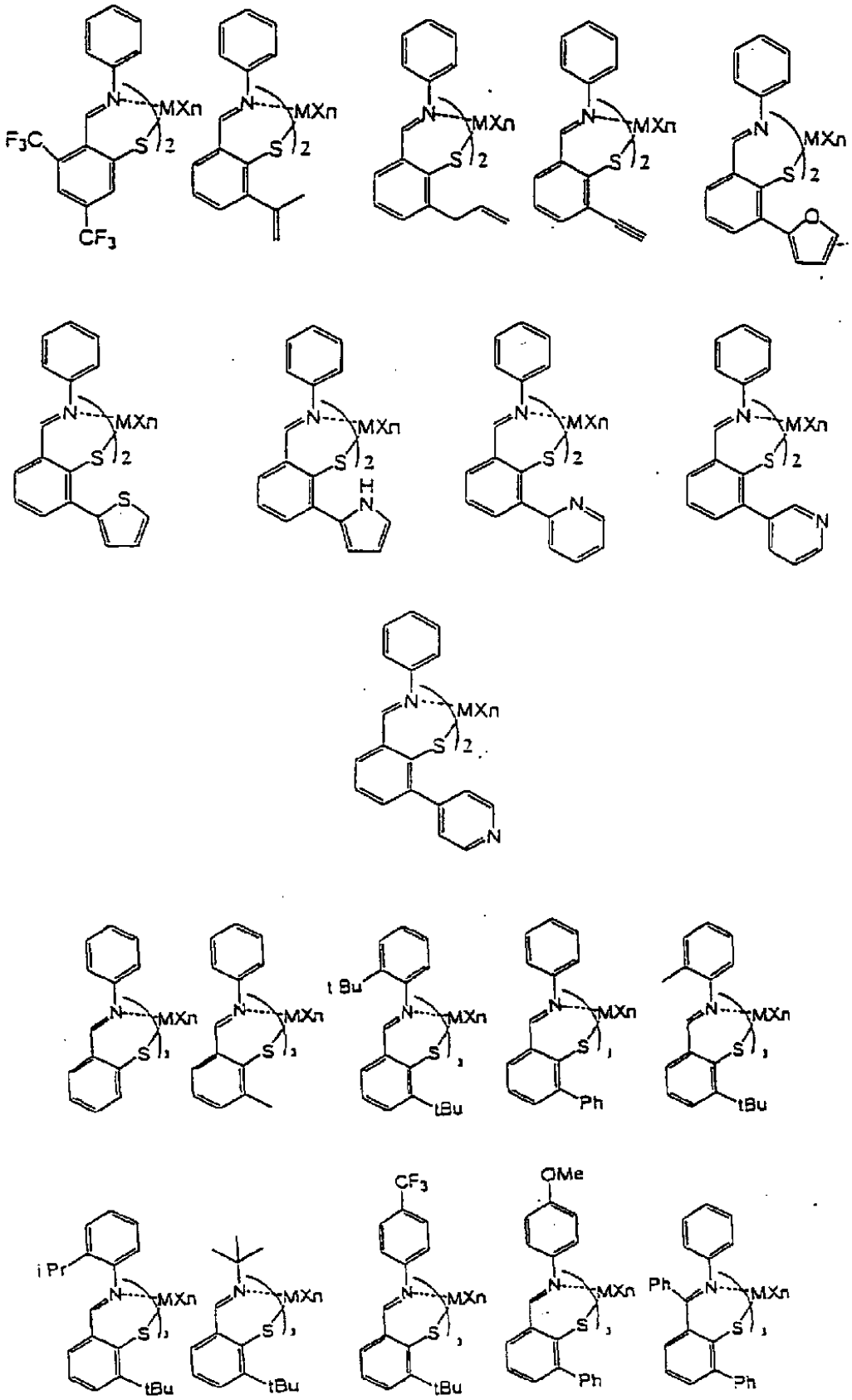

MXn
S 2
F
CF3
CF2CF3
Cl
Br
OMe
OiPr
OPh
SMe
SPh
O
Ph
OEt
NMe2
SMe
S
SO2Me
SO2Ph
NPh2
NHSO2Me
NHSO2Ph
N

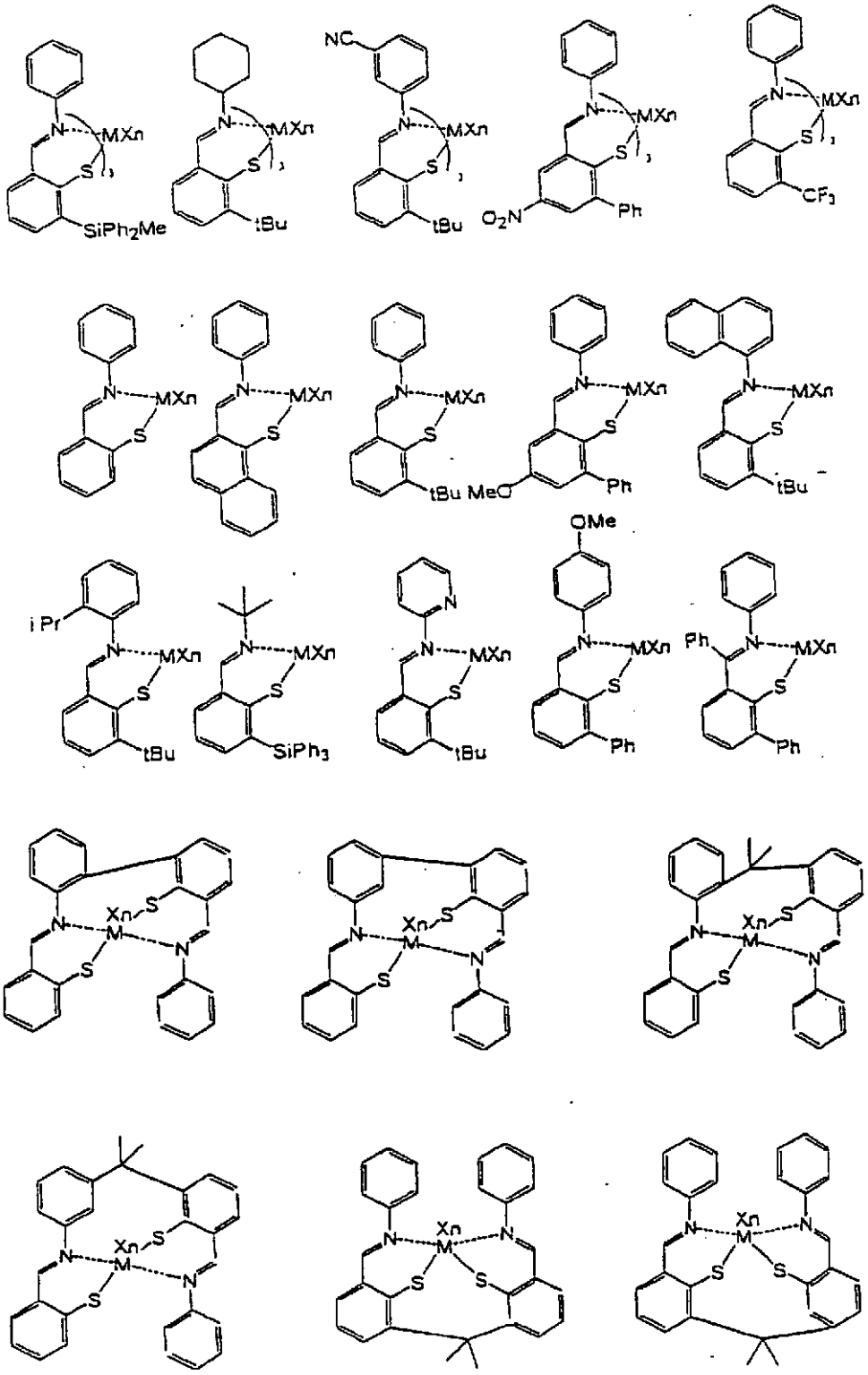

MXn
tBu
Et
nPr
iPr
nBu
t Bu
Ph
OH

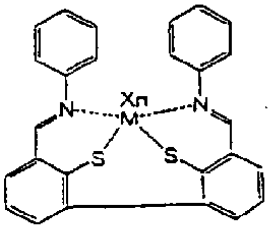

MXn
S
2
N
O2N
tBu
F
Cl
PhS
PhO2S
MeO2C
Ph
O
NC
F3C
t Bu
SiMe3

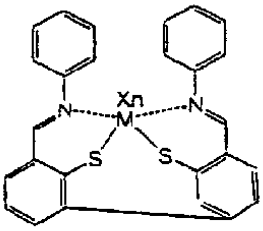


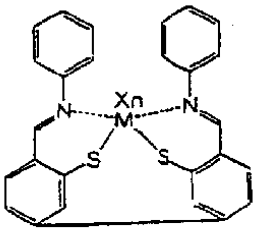

























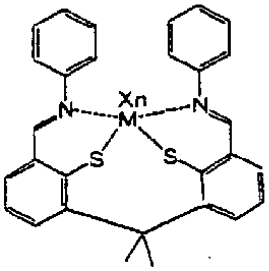

F3C
CF3
MXn
N
S
2
3
H
t Bu
tBu
Ph
i Pr
CF3
OMe

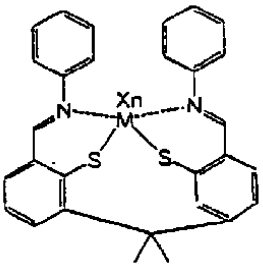

MXn
SiPh2Me
tBu
NC
O2N
Ph
CF3
MeO
i Pr
SiPh3
OMe
Xn
M

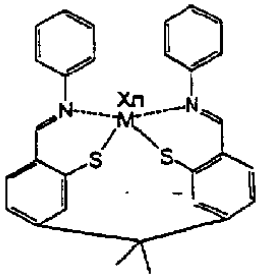

N
Xn
M
N
S
S

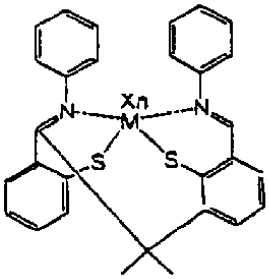

N
Xn
M
N
S
S

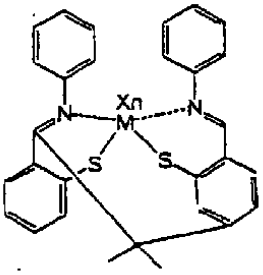

N
Xn
M
N
S
S

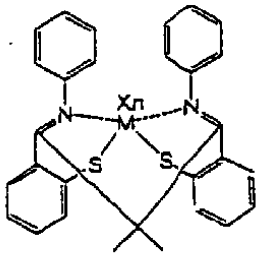

N
Xn
M
N
S
S

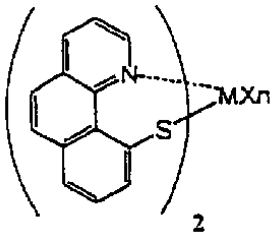

N
Xn
M
N
S
S

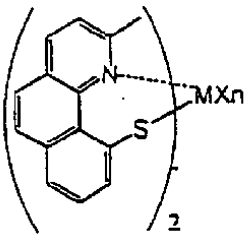

N
Xn
M
N
S
S

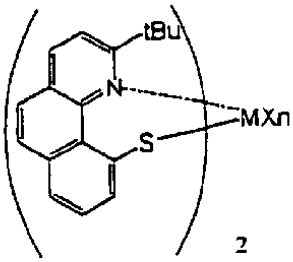

N
Xn
M
N
S
S

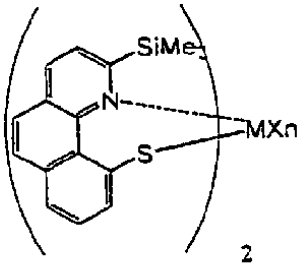

N
Xn
M
N
S
S

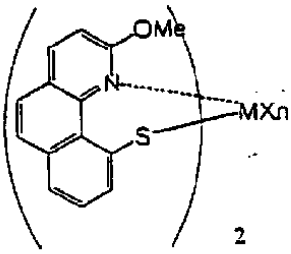

N
Xn
M
N
S
S

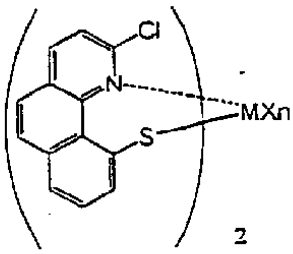

N
MXn
S
2

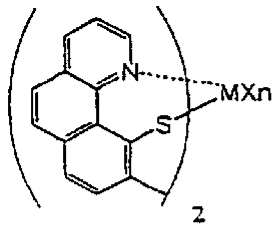

N
MXn
S
2

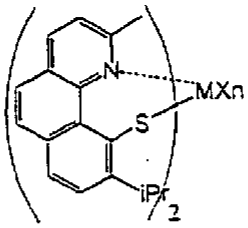

tBu
N
MXn
S
2

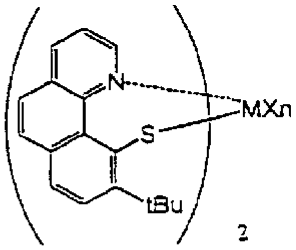

SiMe3
N
MXn
S
2

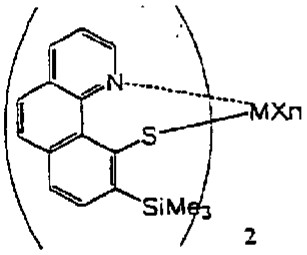

OMe
N
MXn
S
2

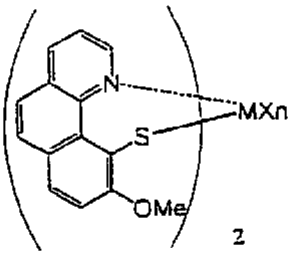

Cl
N
MXn
S
2

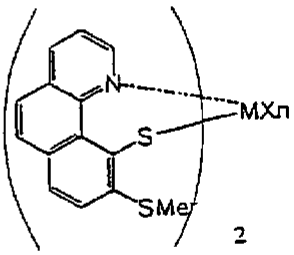

N
MXn
S
2

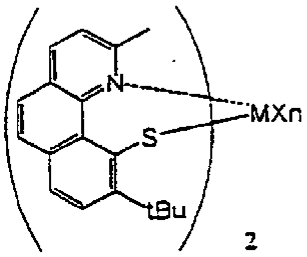

N
MXn
S
iPr
2

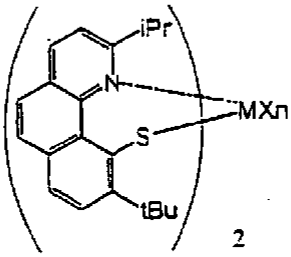

N
MXn
S
tBu
2

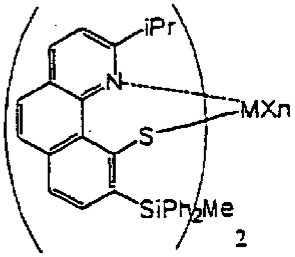

N
MXn
S
SiMe3
2

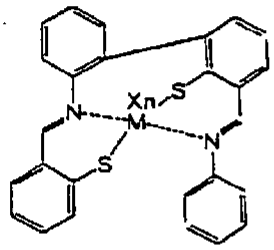

N
MXn
S
OMe
2

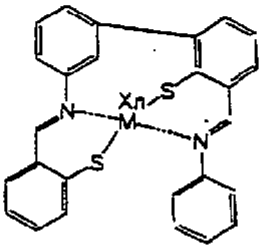

N
MXn
S
SMe
2

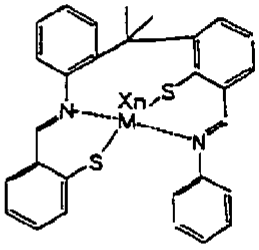

N
MXn
S
tBu
2

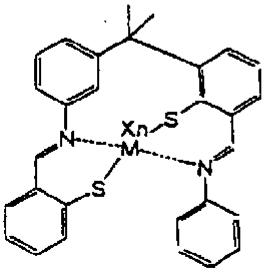

iPr
N
MXn
S
tBu
2

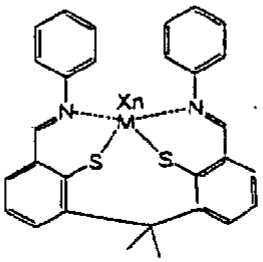

iPr
N
MXn
S
SiPh2Me
2

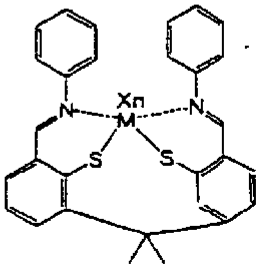

Xn
S
N
M
N
S

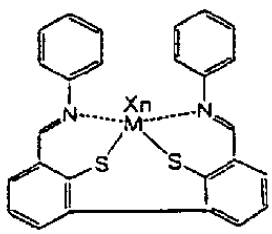

Xn
S
N
M
N
S

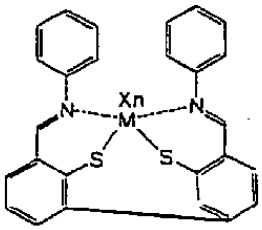

Xn
S
N
M
N
S

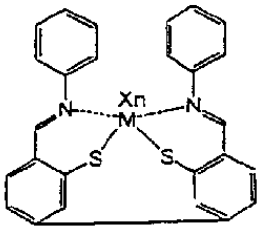

Xn
S
N
M
N
S

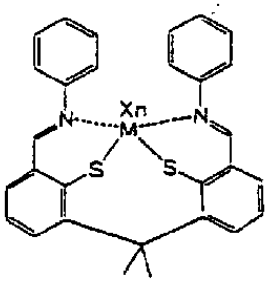

Xn
N
M
N
S
S

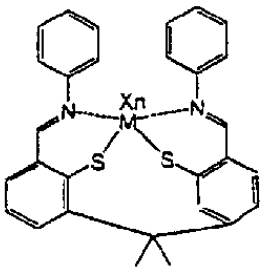

Xn
N
M
N
S
S

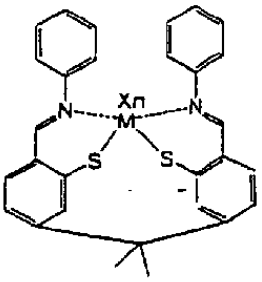

N
Xn
M
N
S
S

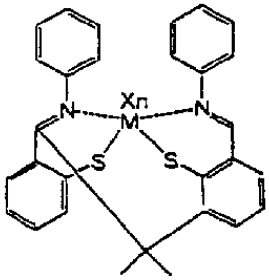

N
Xn
M
N
S
S

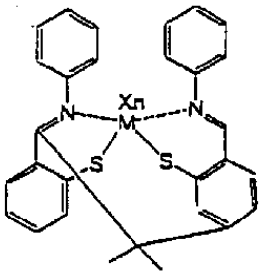

N
Xn
M
N
S
S

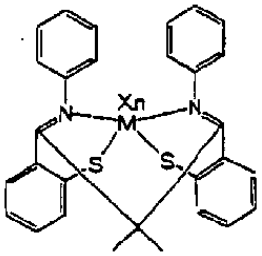

N
Xn
M
N
S
S

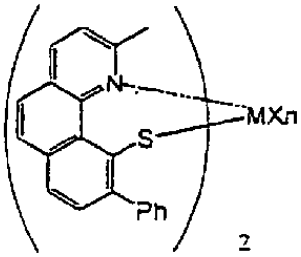

N
Xn
M
N
S
S

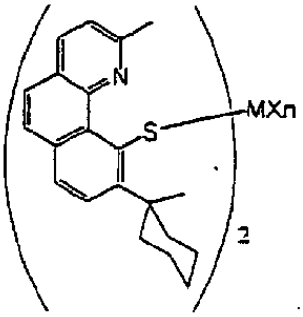

N
Xn
M
N
S
S

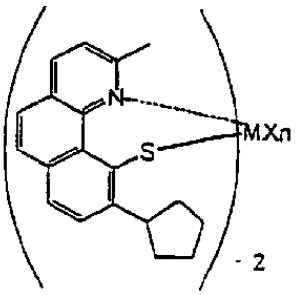

N
Xn
M
N
S
S

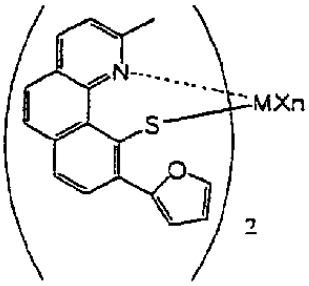

N
Xn
M
N
S
S

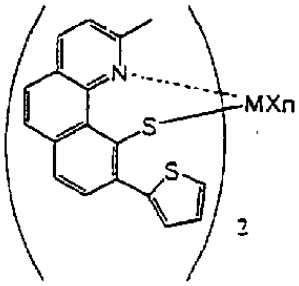

N
Xn
M
N
S
S

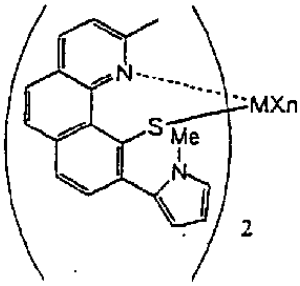

N
MXn
S
Ph
2

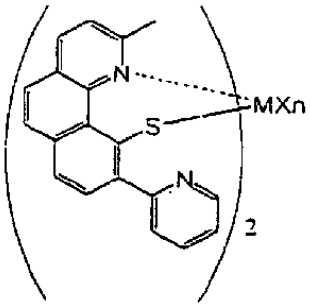

N
MXn
S
2

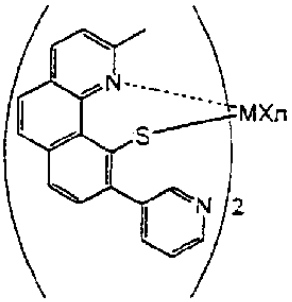

N
MXn
S
2

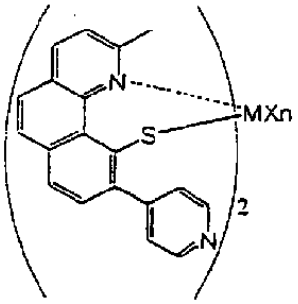

N
MXn
S
O
2

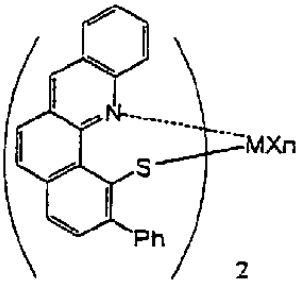

N
MXn
S
S
2

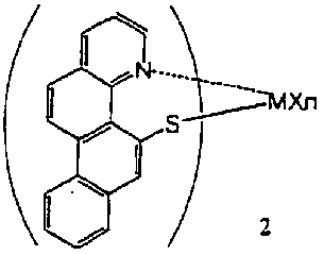

N
MXn
S
Me
N
2

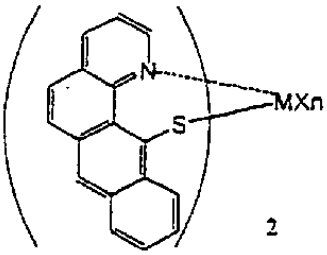

N
MXn
S
N
2

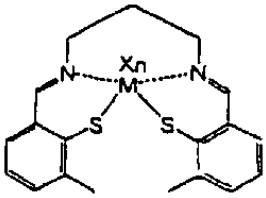

N
MXn
S
N
2

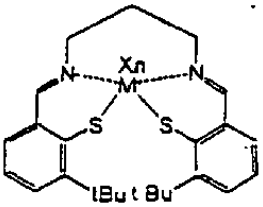

N
MXn
S
N
2

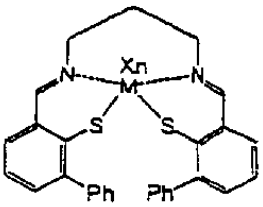

N
MXn
S
Ph
2

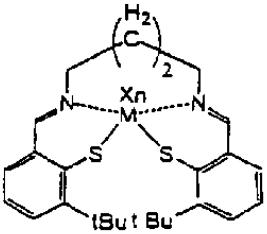

N
MXn
S
2

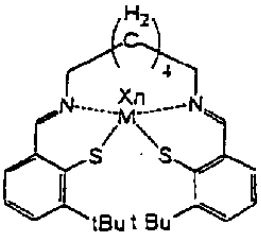

N
MXn
S
2

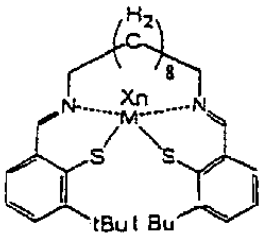

N
Xn
M
N
S
S

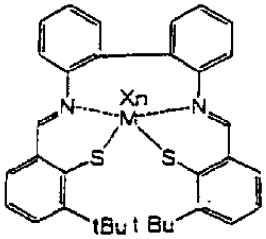

N
Xn
M
N
S
S
tBu t Bu

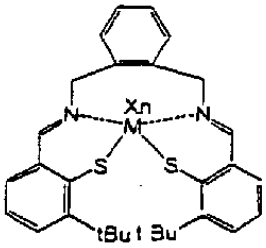

N
Xn
M
N
S
S
Ph
Ph

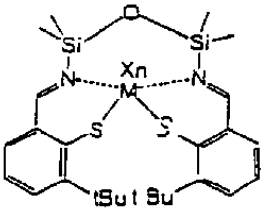

H2
C
2
N
Xn
M
N
S
S
tBu t Bu

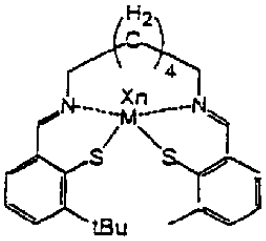

H2
C
4
N
Xn
M
N
S
S
tBu t Bu

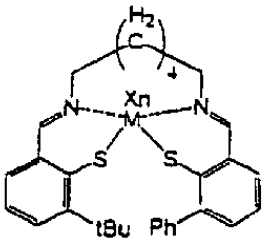

H2
C
8
N
Xn
M
N
S
S
tBu t Bu

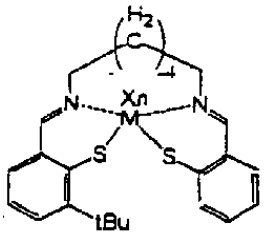

N
Xn
M
N
S
S
tBu t Bu

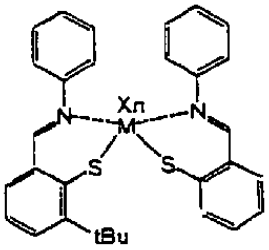

N
Xn
M
N
S
S
tBu t Bu

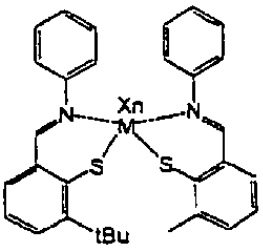

O
Si
Si
N
Xn
M
N
S
S
tBu t Bu

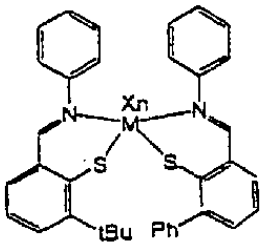

H2
C
4
N
Xn
M
N
S
S
tBu

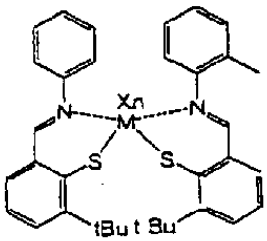

H2
C
4
N
Xn
M
N
S
S
tBu
Ph

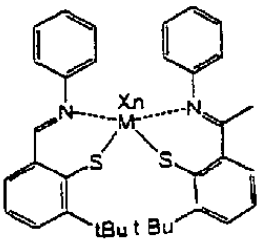

H2
C
4
N
Xn
M
N
S
S
tBu

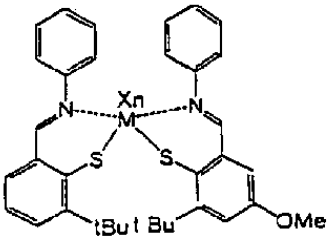

N
Xn
M
N
S
S
tBu

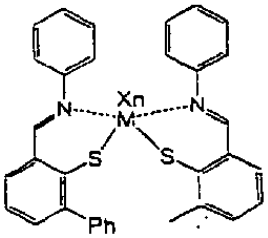

N
Xn
M
N
S
S
tBu

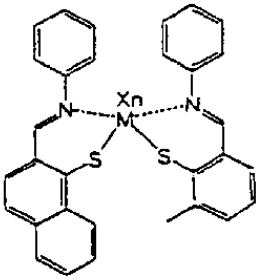

N
Xn
M
N
S
S
tBu
Ph

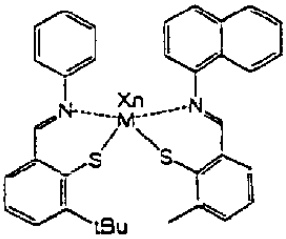

N
Xn
M
N
S
S
tBu
t Bu

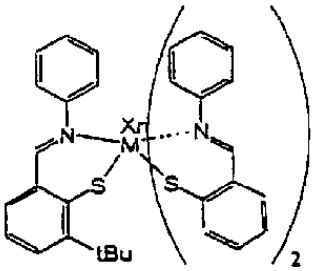

N
Xn
M
N
S
S
tBu
t Bu

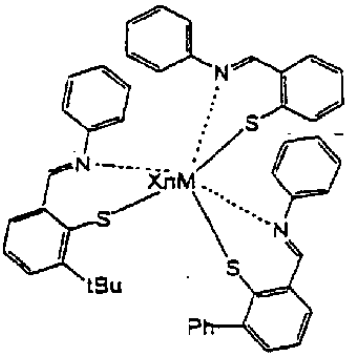

N
Xn
M
N
S
S
tBu
t Bu
OMe

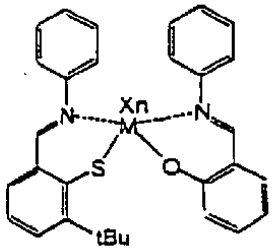

N
Xn
M
N
S
S
Ph

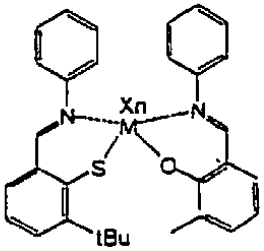

N
Xn
M
N
S
S

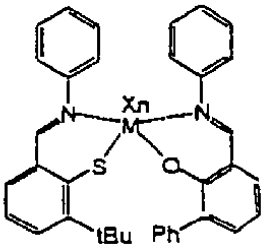

N
Xn
M
N
S
S
tBu

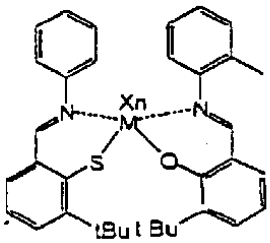

N
Xn
M
N
S
S
tBu
2

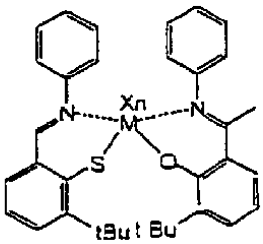

N
S
N
XnM
S
N
S
tBu
Ph

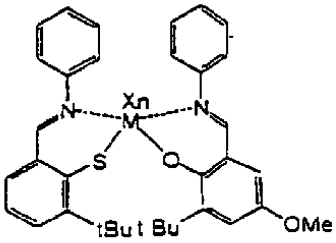

N
Xn
M
N
S
O
tBu

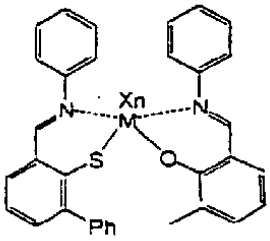

N
Xn
M
N
S
O
tBu

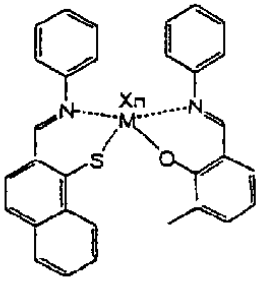

N
Xn
M
N
S
O
tBu
Ph

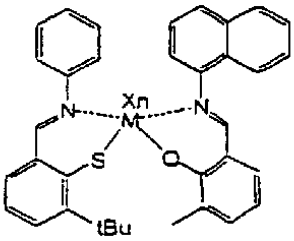

N
Xn
M
N
S
O
tBu
t Bu

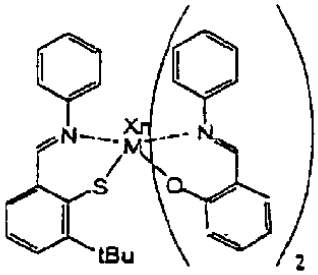

N
Xn
M
N
S
O
tBu
t Bu

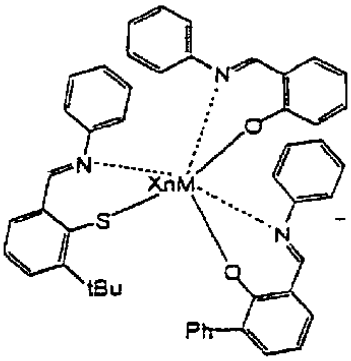

N
Xn
M
N
S
O
tBu
t Bu
OMe

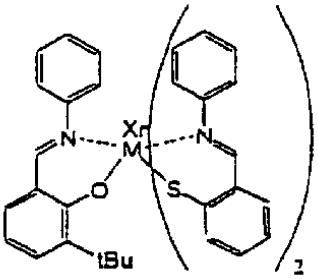

N
Xn
M
N
S
O
Ph

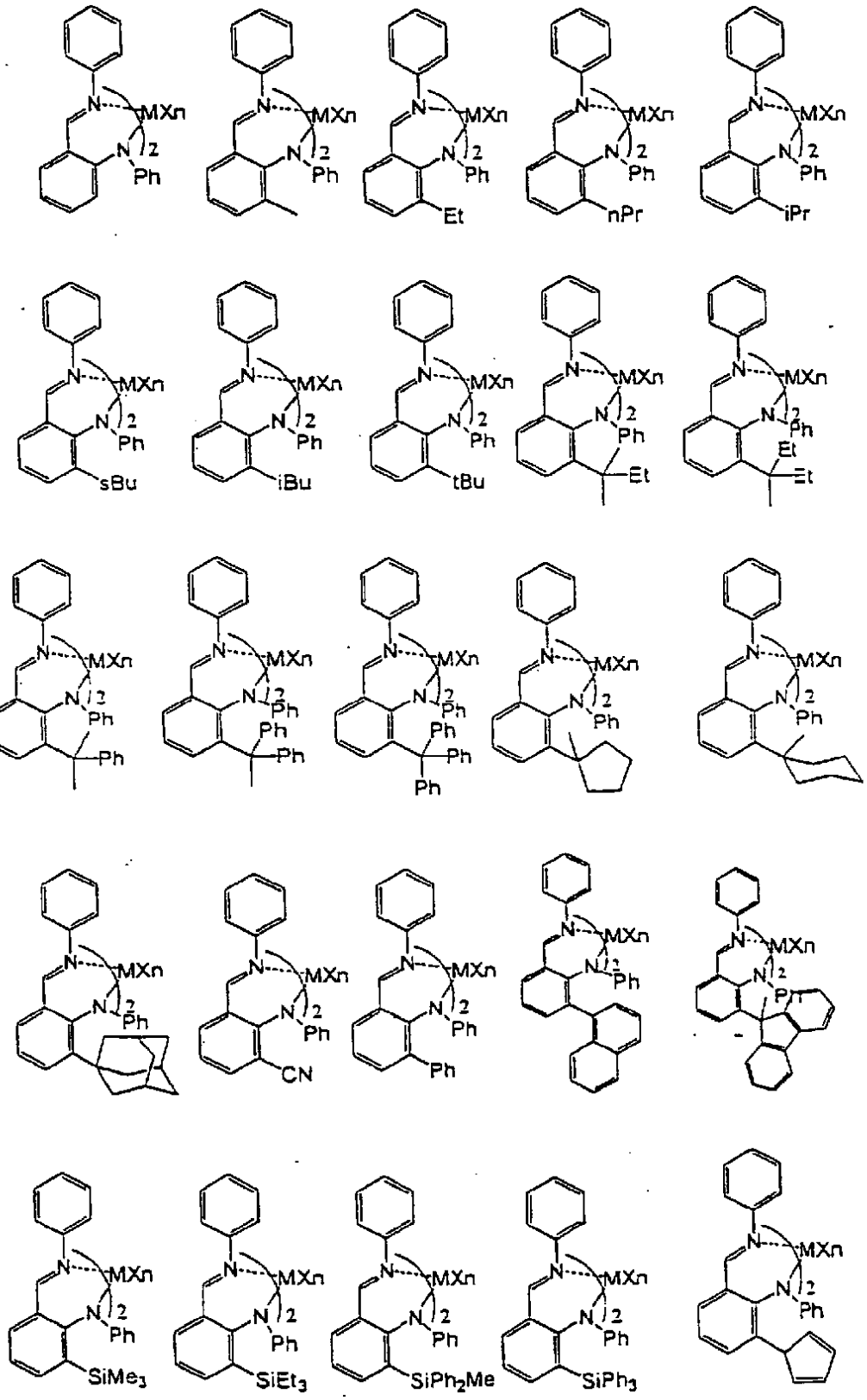

N
Xn
M
N
S
O

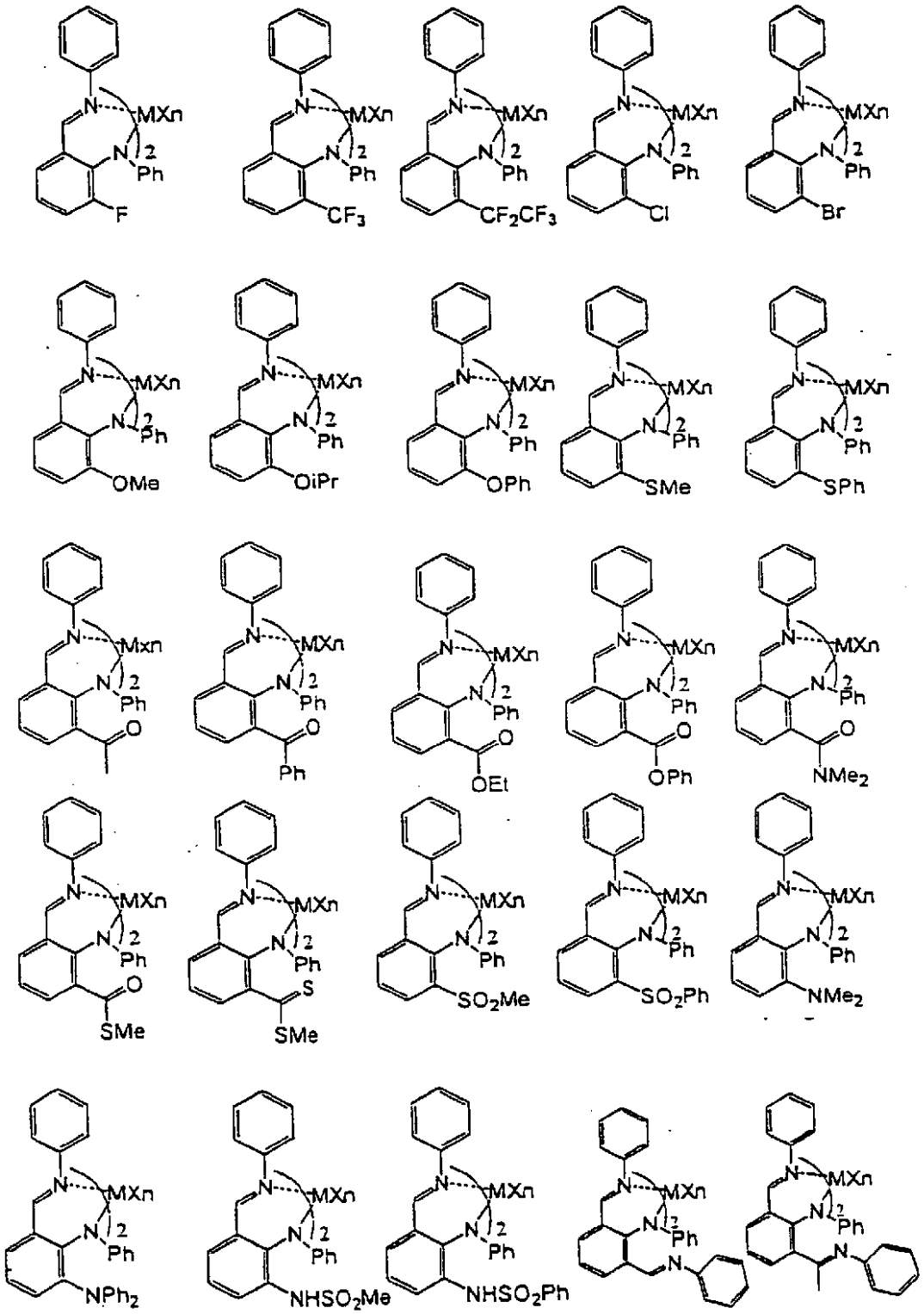

N
Xn
M
N
S
O
tBu

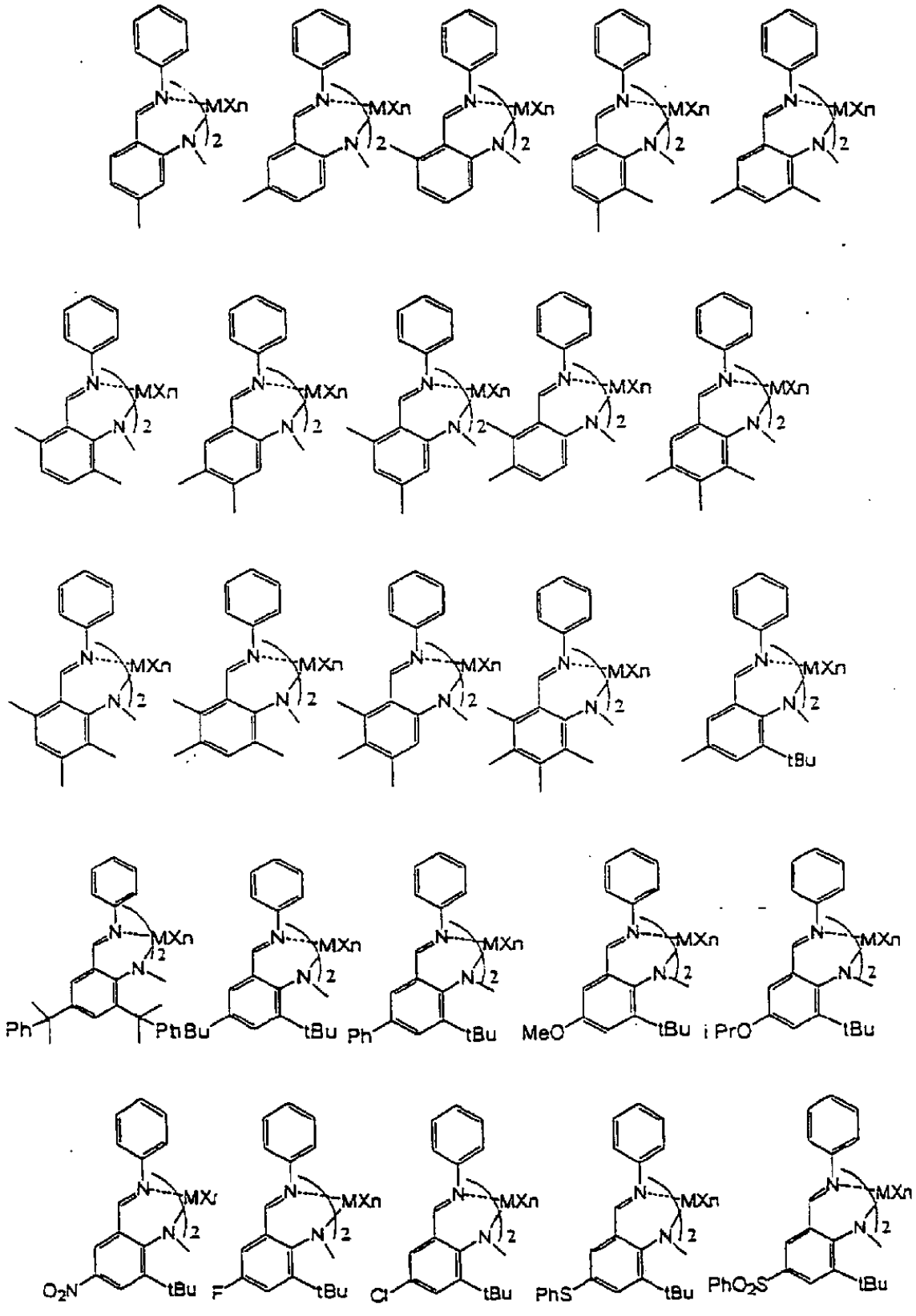

N
Xn
M
N
S
O
tBu
2

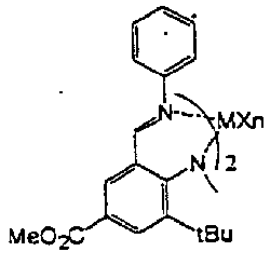

N
O
N
XnM
S
N
tBu
O
Ph

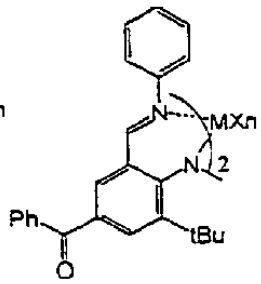

N
Xn
M
N
O
S
tBu
2

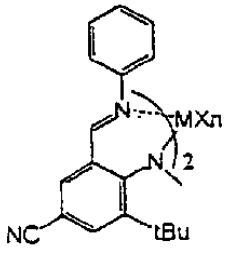

MXn
N
Ph
Et
nPr
iPr
sBu
iBu
tBu
CN
SiMe3
SiEt3
SiPh2Me
SiPh3

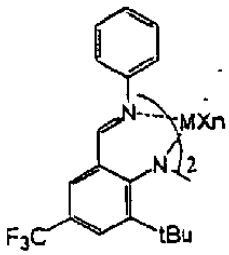

MXn
Ph
F
CF3
CF2CF3
Cl
Br
OMe
OiPr
OPh
SMe
SPh
Mxn
O
Ph
OEt
OPh
NMe2
SMe
S
SMe
SO2Me
SO2Ph
NMe2
NPh2
NHSO2Me
NHSO2Ph

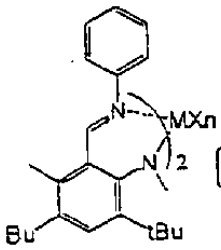

MXn
Ph
PhBu
tBu
MeO
i PrO
O2N
F
Cl
PhS
PhO2S

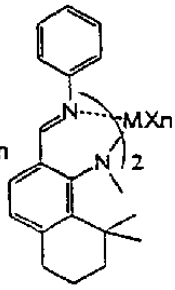

MXn
N
N
2
MeO2C
tBu

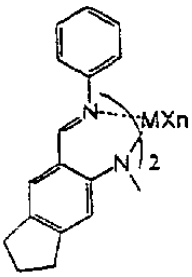

MXn
N
N
2
Ph
O
tBu

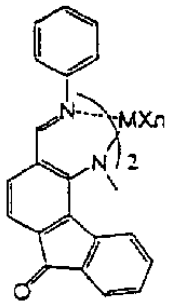

MXn
N
N
2
NC
tBu

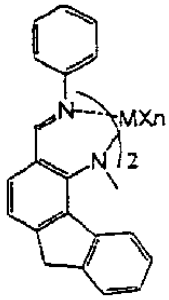

MXn
N
N
2
F3C
tBu

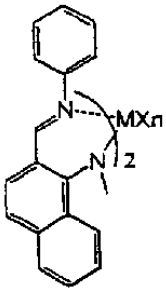

MXn
N
N
2
Bu
tBu

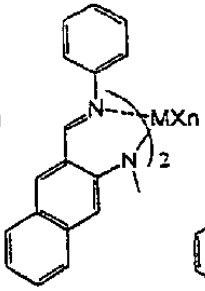

MXn
N
N
2

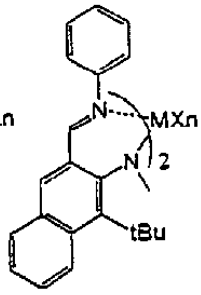

MXn
N
N
2

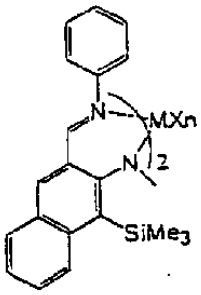

MXn
N
N
2
O

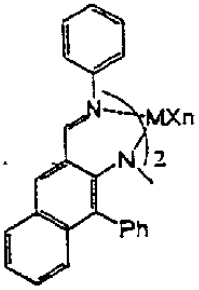

MXn
N
N
2

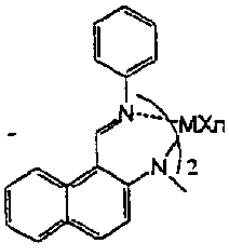

MXn
N
N
2

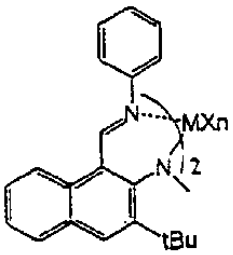

MXn
N
N
2

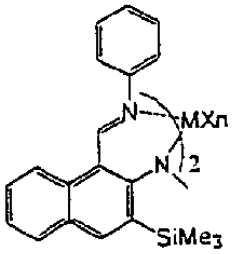

MXn
N
N
2
tBu

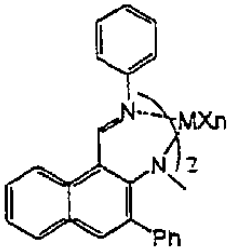

MXn
N
N
2
SiMe3

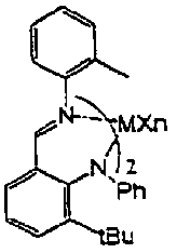

MXn
N
N
2
Ph

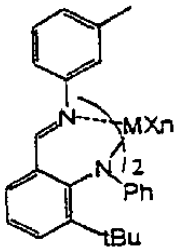

MXn
N
N
2

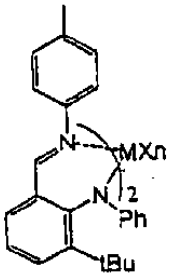

MXn
N
N
2
tBu

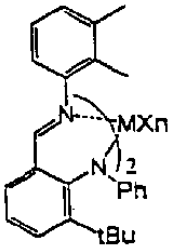

MXn
N
N
2
SiMe3

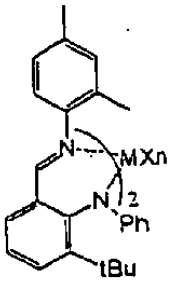

MXn
N
N
2
Ph

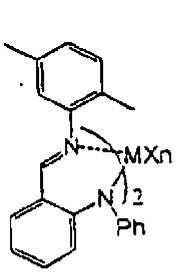
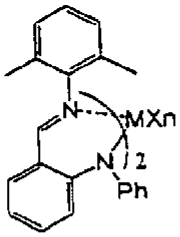
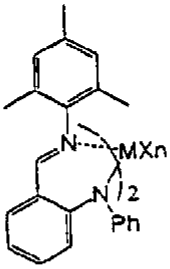
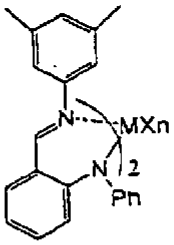
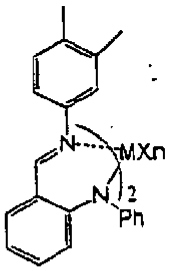
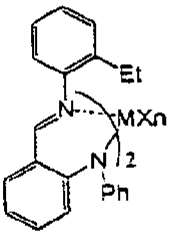
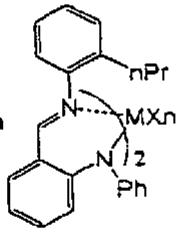
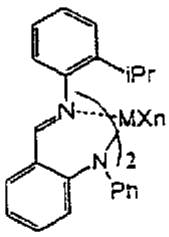
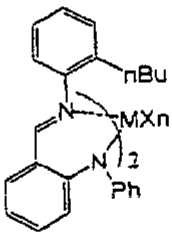
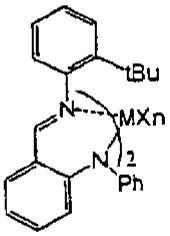
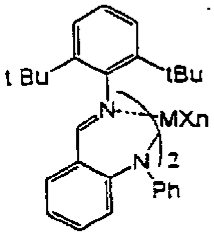
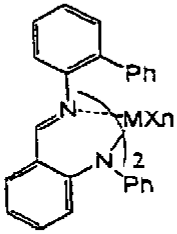
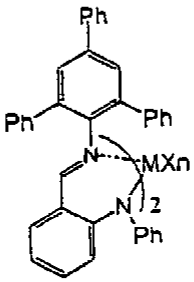
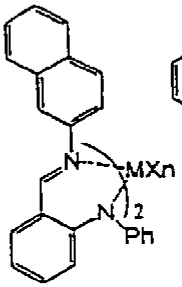
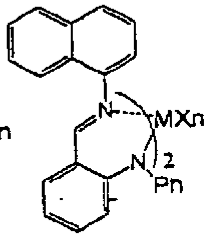
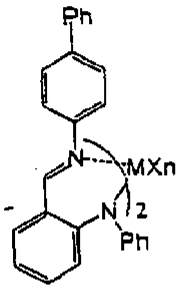
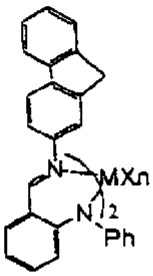
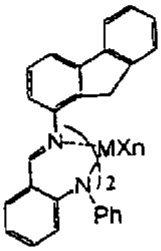
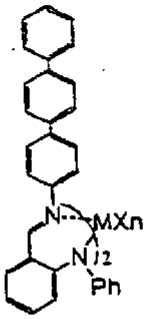
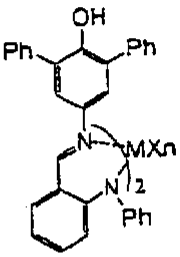
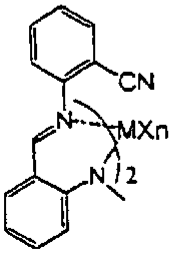
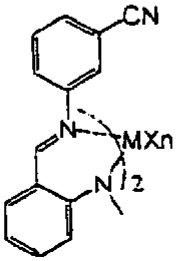
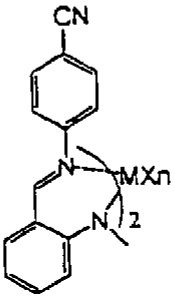
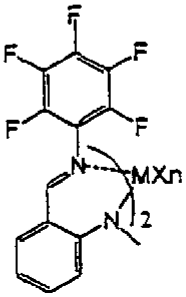
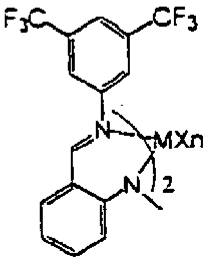

MXn
N
N
2
Ph
tBu

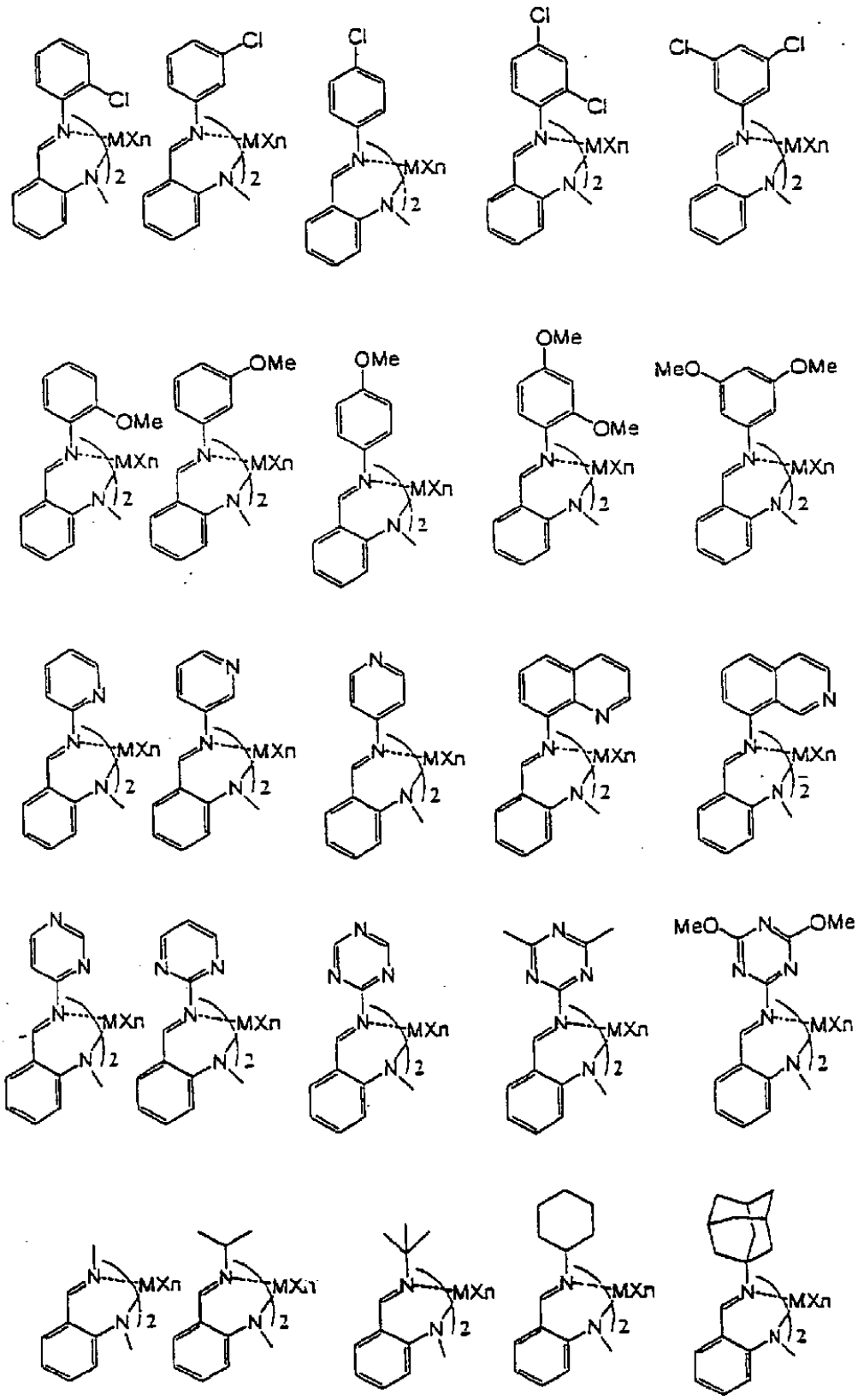

MXn
N
N
2
Ph
tBu

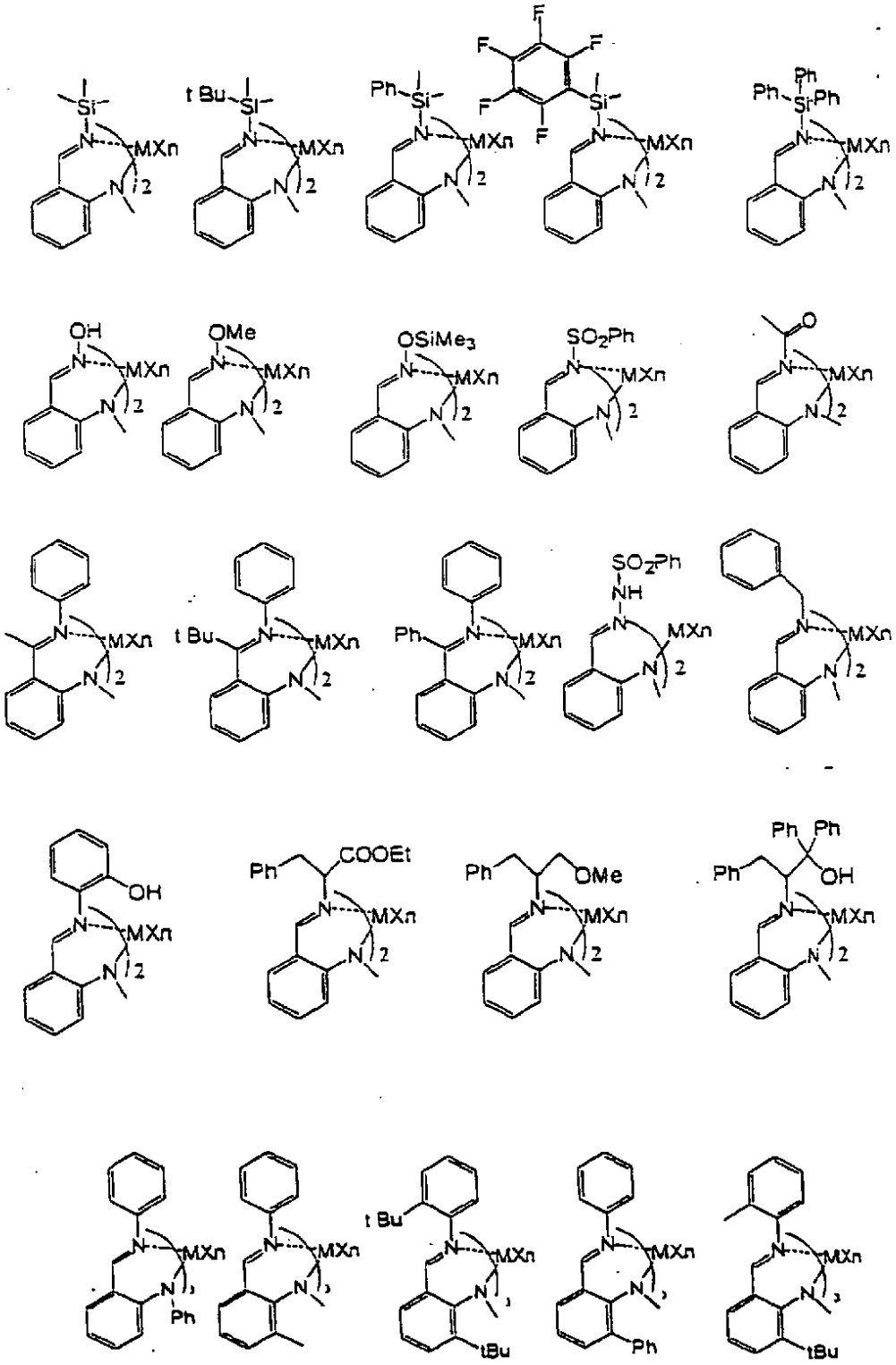

MXn
N
N
2
Ph
tBu

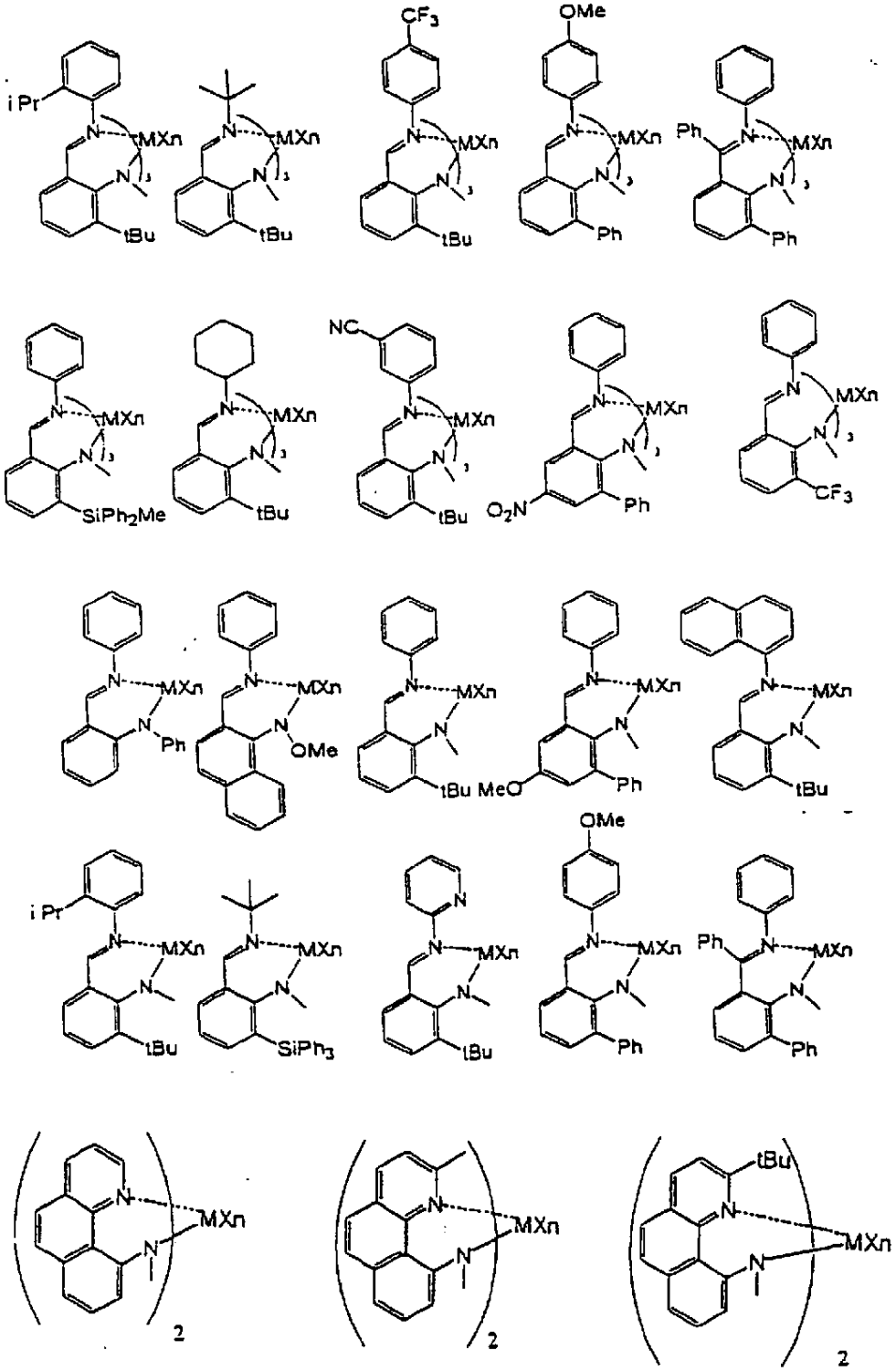

MXn
N
N
2
Ph
tBu

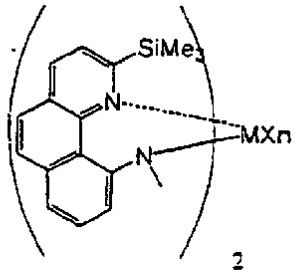

MXn
N
N
2
Ph
tBu

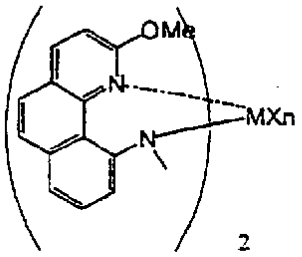


























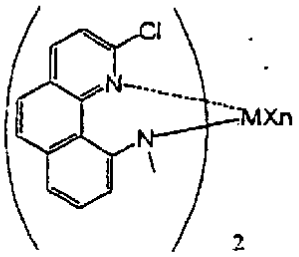


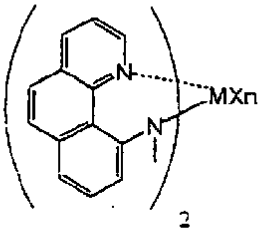


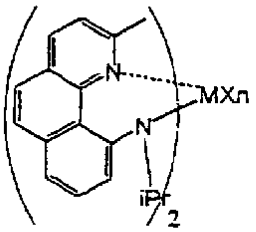

i Pr
MXn
tBu
CF3
OMe
Ph
SiPh2Me
NC
O2N
OMe
MeO
SiPh3
2

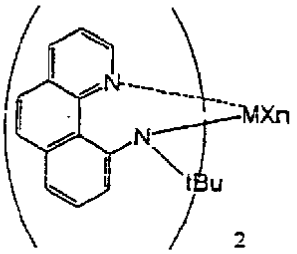

SiMe3
N
MXn
N
2

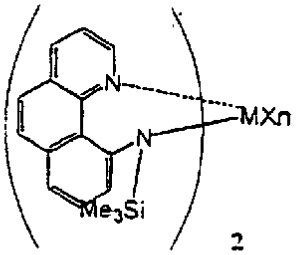

OMe
N
MXn
N
2

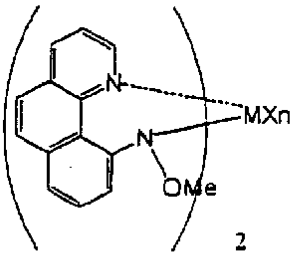

Cl
N
MXn
N
2

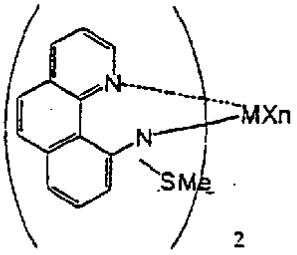

N
MXn
N
2

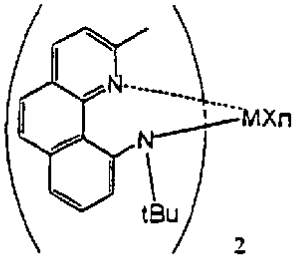

N
MXn
N
iPr
2

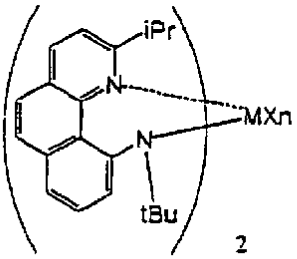

N
MXn
N
tBu
2

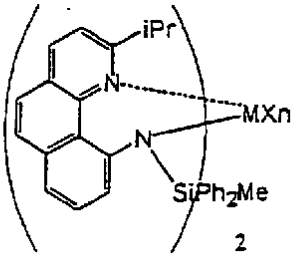

N
MXn
N
Me3Si
2

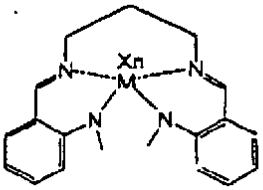

N
MXn
N
OMe
2

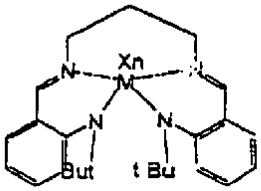

N
MXn
N
SMe
2

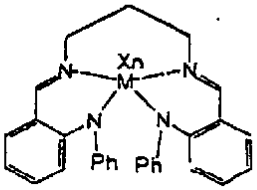

N
MXn
N
tBu
2

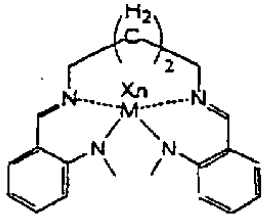

iPr
N
MXn
N
tBu
2

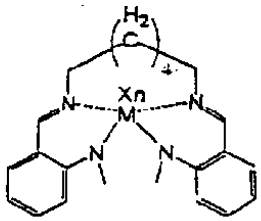

iPr
N
MXn
N
SiPh2Me
2

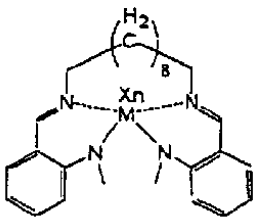

N
Xn
M
N
N
N

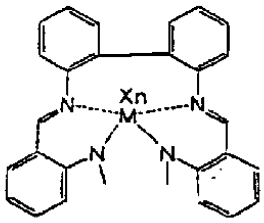

N
Xn
M
N
N
But
t Bu

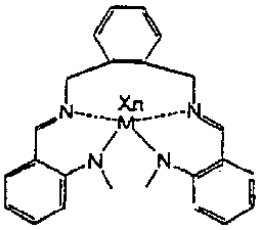

N
Xn
M
N
N
Ph
Ph

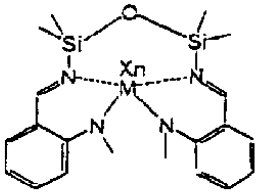


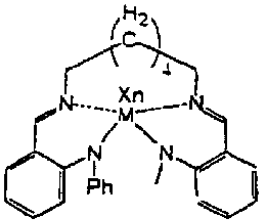


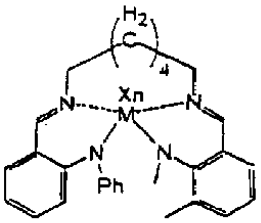


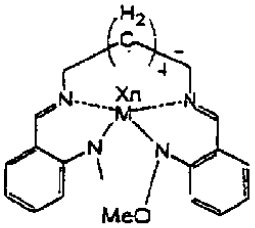


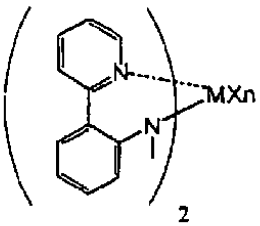


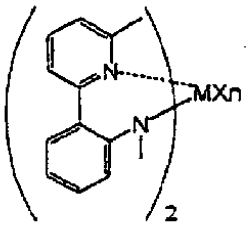


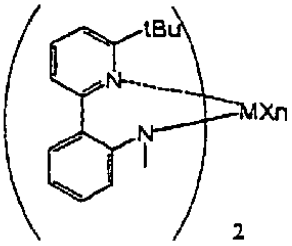


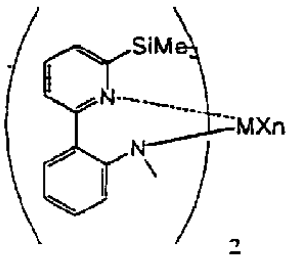


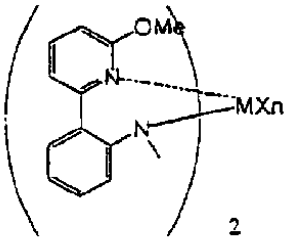


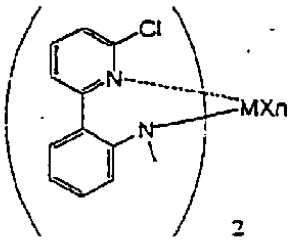


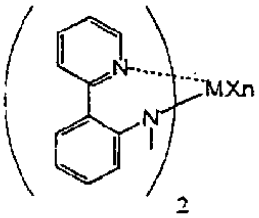


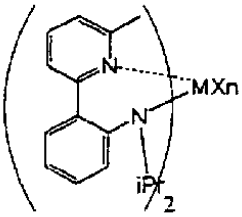


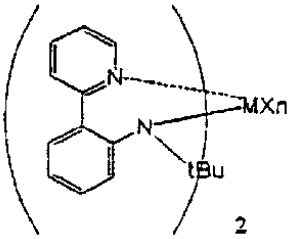


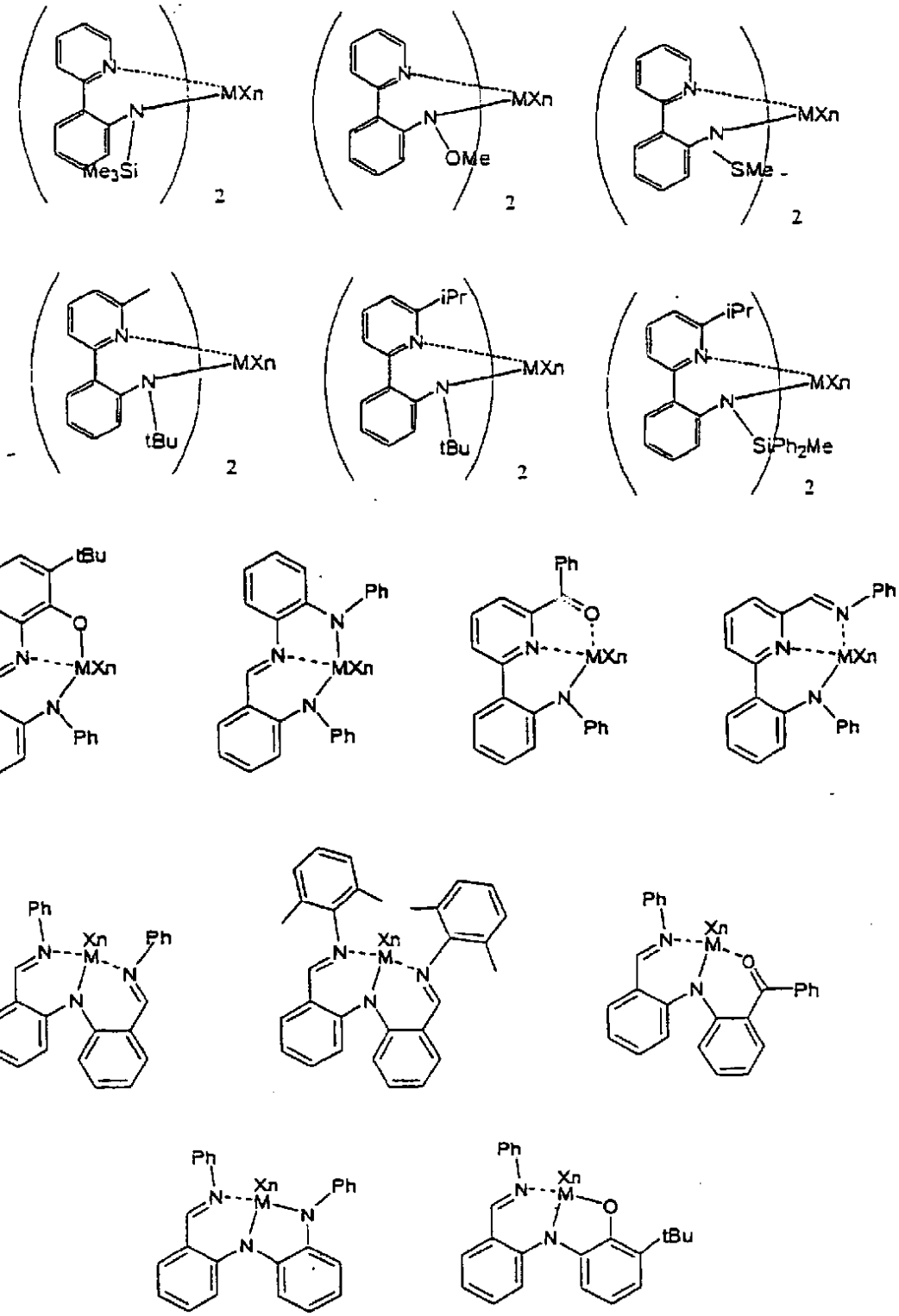




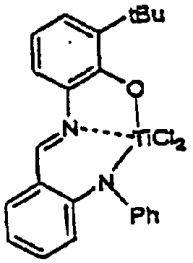


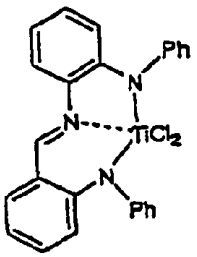


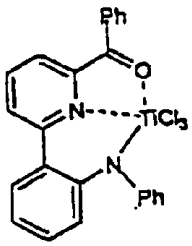


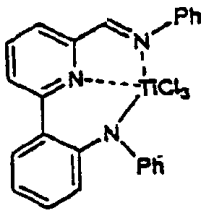


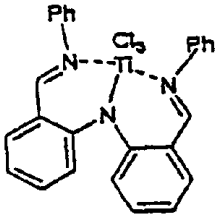
De manera más específica, pueden mencionarse los siguientes compuestos.

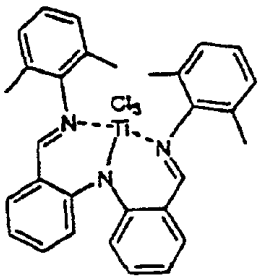


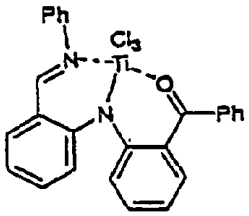


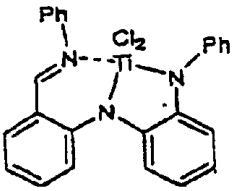


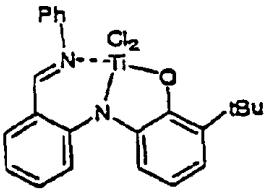




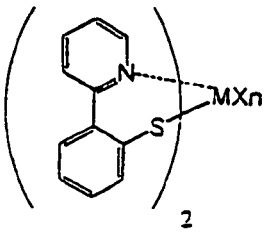


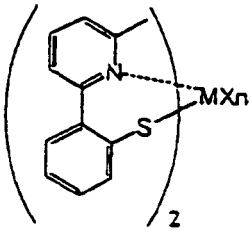


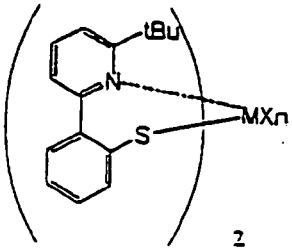


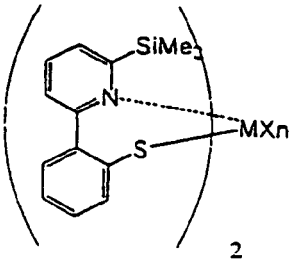


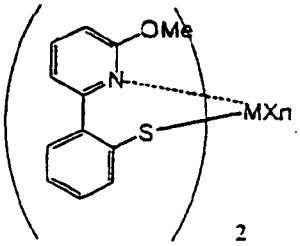
También pueden mencionarse los siguientes compuestos en los que M, X y n tienen los mismos significados que los de M, X y n en la fórmula (II-b).

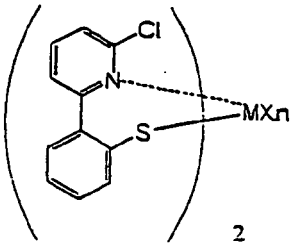


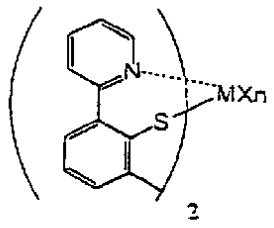


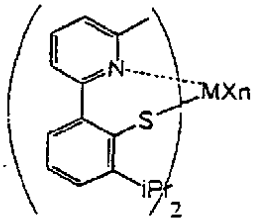


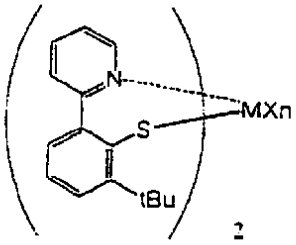


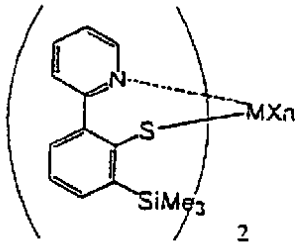


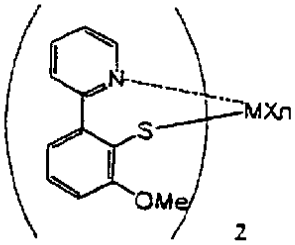


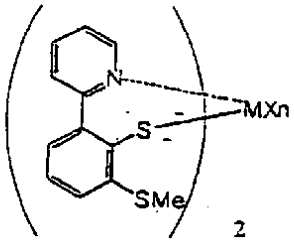

N
MXn
S
2

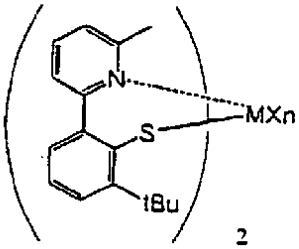

N
MXn
S
iPr
2

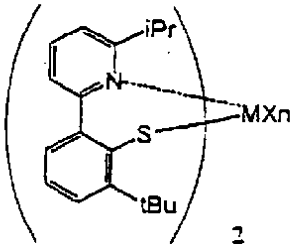

N
MXn
S
tBu
2

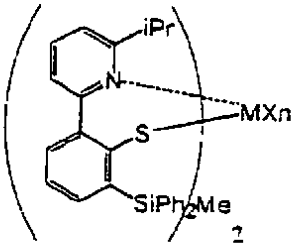

N
MXn
S
SiMe3
2

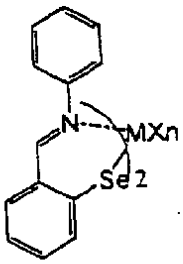

N
MXn
S
OMe
2

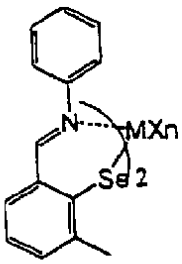

N
MXn
S
SMe
2

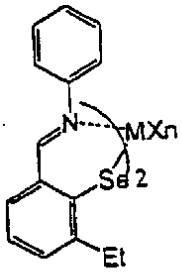

N
MXn
S
tBu
2

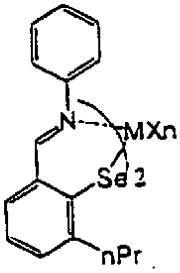

iPr
N
MXn
S
tBu
2

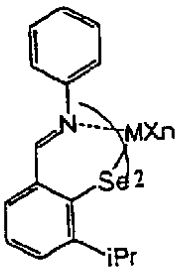

iPr
N
MXn
S
SiPh2Me
2

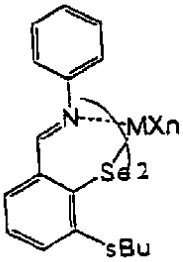

N
MXn
Se 2

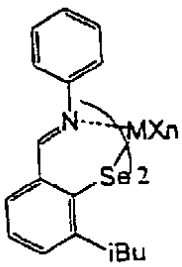

N
MXn
Se 2

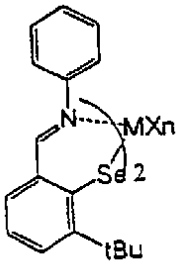

N
MXn
Se 2
Et

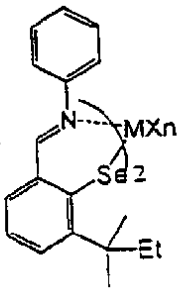

N
MXn
Se 2
nPr

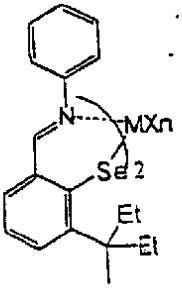

N
MXn
Se 2
iPr

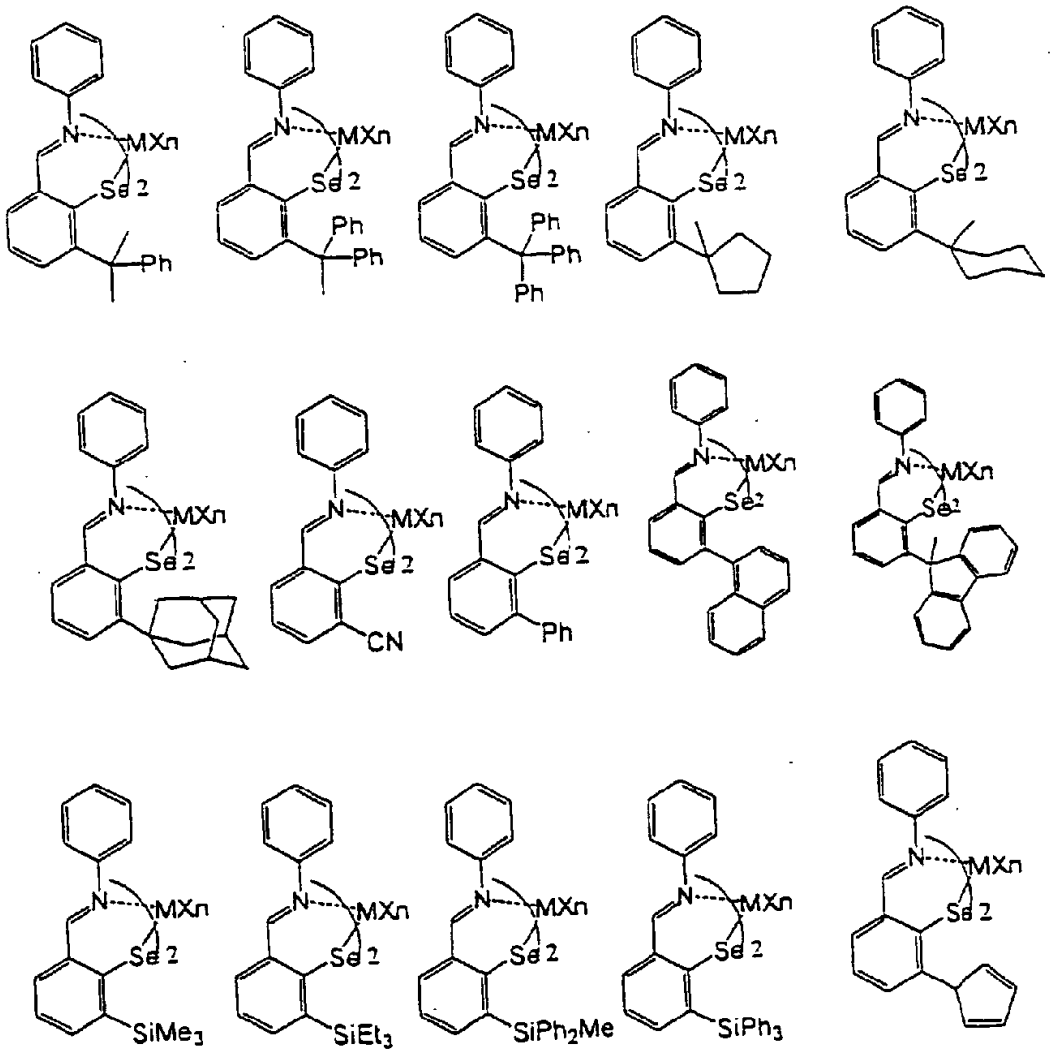

N
MXn
Se 2
sBu


N
MXn
Se 2
iBu


N
MXn
Se 2
tBu


N
MXn
Se 2
Et


N
MXn
Se 2
Et
Et



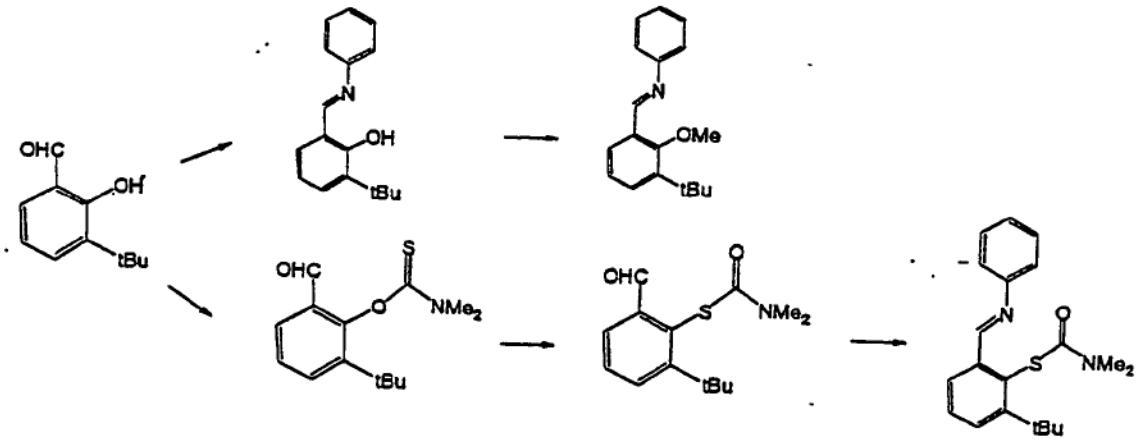
En los ejemplos anteriores, Et significa etilo, iPr significa i-propilo, tBu significa terc-butilo y Ph significa fenilo.

Un procedimiento común para sintetizar el compuesto de metal de transición representado por la fórmula (II-b) se facilita a continuación, pero sin que el procedimiento de síntesis se limite al mismo.

El compuesto de metal de transición representado por la fórmula (II-b) puede sintetizarse dejando a un compuesto (precursor de ligando) para formar un ligando tal como un ligando tiosalicilideno o un ligando anilino reaccionar con un compuesto metálico.

El compuesto para formar el ligando tiosalicilideno se obtiene dejando, por ejemplo, a un compuesto de tiosalicilaldehído reaccionar con un compuesto de anilina o un compuesto de amina.

El precursor de ligando puede obtenerse dejando a o-acilbencenotioles, incluyendo los compuestos anteriores, reaccionar con un compuesto de anilina o un compuesto de amina.

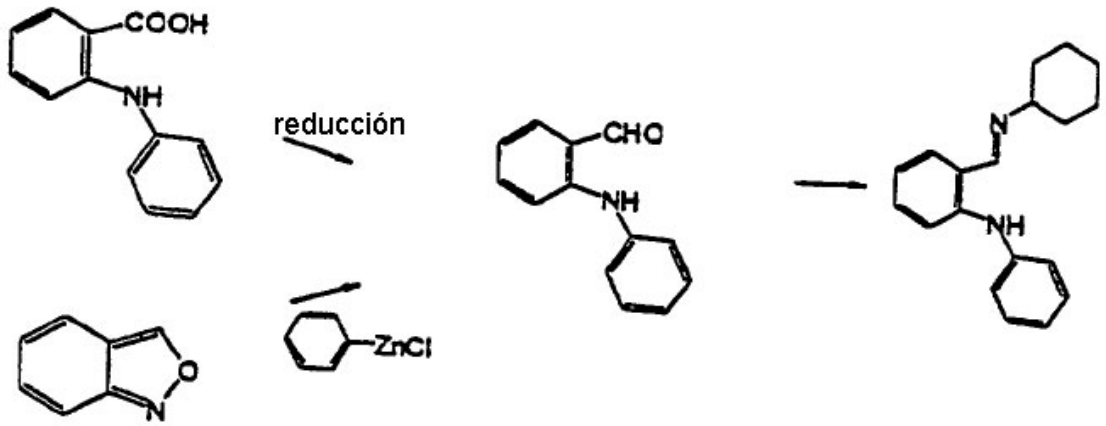


De manera más específica, el precursor de ligando puede obtenerse disolviendo un compuesto de tiosalicilaldehído u o-acilbencentiol y un compuesto de anilina en el que la parte de nitrógeno no tiene ningún sustituyente o un compuesto de amina primaria en un disolvente y agitando en condiciones de temperatura ambiente a reflujo durante aproximadamente de 1 a 48 horas. Como disolvente, se emplea preferentemente un disolvente alcohólico tal como metanol o etanol o un disolvente hidrocarburo tal como tolueno, pero sin limitarse a los mismos. Como catalizador, puede emplearse un catalizador ácido tal como ácido fórmico, ácido acético o ácido toluensulfónico. También es eficaz para el avance de la reacción eliminar agua del sistema de reacción por medio del procedimiento de Dean y Stark. Es posible usar agentes deshidratantes tales como tamices moleculares, sulfato de magnesio y sulfato de sodio.

El o-acilbencenotiol que puede usarse en el presente documento puede obtenerse, por ejemplo, a partir de un o-acilfenol tratando el grupo OH con un tiocarbamato de dimetilo para producir un derivado de tiocarbamato que entonces se calienta, mediante lo que se intercambia un átomo de oxígeno por un átomo de azufre.

El ligando anilino puede obtenerse dejando a un compuesto de o-formanilina reaccionar con un compuesto de anilina o un compuesto de amina. El precursor de ligando puede obtenerse dejando a o-acilanilinas incluyendo los compuestos anteriores reaccionar con un compuesto de anilina o un compuesto de amina. De manera más específica, el ligando precursor puede sintetizarse de la manera mencionada anteriormente usando un compuesto de o-formanilina en el que la parte de nitrógeno no tiene ningún sustituyente o una o-acilanilina en la que la parte de nitrógeno no tiene ningún sustituyente y un compuesto de anilina en el que la parte de nitrógeno no tiene ningún sustituyente o un compuesto de amina primaria.

La o-acilanilina que puede usarse en el presente documento puede obtenerse, por ejemplo, reduciendo el grupo ácido carboxílico de un compuesto de ácido o-aminobenzoico. También puede realizarse una reacción de N-alquilación de un compuesto de antranilo para obtener el compuesto de N-alquil-o-acilanilina correspondiente.



Entonces, puede dejarse al precursor de ligando así obtenido reaccionar con un compuesto metálico para sintetizar el compuesto de metal de transición correspondiente. De manera más específica, el compuesto de ligando se disuelve en un disolvente. La solución resultante puede ponerse en contacto con una base para preparar una sal de tiofenóxido o una sal de anilino, si fuera necesario. Después, la solución o la sal se mezcla con un compuesto metálico tal como un haluro metálico o un alquilato metálico a baja temperatura y se agita a una temperatura de -78

ºC a temperatura ambiente o a reflujo durante aproximadamente de 1 a 24 horas para obtener un compuesto de metal de transición.

Los ejemplos de los disolventes usados preferentemente en el presente documento incluyen disolventes polares tales como éter y tetrahidrofurano y disolventes hidrocarbonados tales como tolueno, pero sin limitarse a los mismos. Los ejemplos de las bases usadas preferentemente en el presente documento incluyen sales de litio, tales como n-butil-litio; sales de sodio, tales como hidruro de sodio; y compuestos que contienen nitrógeno, tales como piridina y trietilamina, pero sin limitarse a los mismos.

Dependiendo del compuesto de metal de transición, el compuesto de ligando puede hacerse reaccionar directamente con el compuesto metálico sin producir una sal de tiofenóxido o una sal de anilino, para sintetizar el compuesto de metal de transición correspondiente.

La estructura del compuesto de metal de transición obtenido puede determinarse mediante RMN de ^{1}H a 270 MHz (GSH-270 de Japan Electron Optics Laboratory), FT-IR (FT-IR8200D de SHIMADZU), espectrometría de masas-FD (SX-102A de Japan Electron Optics Laboratory), análisis de contenido en metales (análisis mediante el procedimiento de ICP tras calcinación en seco y solución en ácido nítrico diluido, dispositivo: ICPS-8000 de SHIMADZU) y análisis del contenido en carbono, hidrógeno y nitrógeno (modelo CHNO de Helaus).

Como catalizador de polimerización de olefinas pueden usarse el compuesto (A-2) de metal de transición descrito anteriormente individualmente o en combinación de dos o más clases, o además en combinación con otros compuestos de metal de transición.

Los ejemplos de otros compuestos de metal de transición incluyen los compuestos de metal de transición conocidos que comprenden ligandos que contienen un heteroátomo tal como nitrógeno, oxígeno, azufre, boro o fósforo.

Otros compuestos de metal de transición

Los ejemplos de los compuestos de metal de transición distintos del compuesto (A-2) de metal de transición, que pueden usarse en la invención, incluyen los siguientes compuestos.

(1) Compuesto de imida de metal de transición representado por la siguiente fórmula:

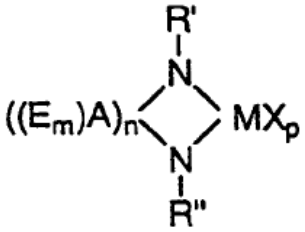
En la fórmula anterior, M es un átomo de metal de transición del grupo 8 al grupo 10 de la tabla periódica, preferentemente níquel, paladio o platino.

R^{21} a R^{24} pueden ser iguales o diferentes y son cada uno un grupo hidrocarburo de 1 a 50 átomos de carbono, un grupo hidrocarburo halogenado de 1 a 50 átomos de carbono, un grupo sililo hidrocarburo-sustituido o un grupo hidrocarburo sustituido con un sustituyente que contiene al menos un elemento seleccionado de nitrógeno, oxígeno, fósforo, azufre y silicio.

Dos o más de los grupos indicados mediante R^{21} a R^{24}, preferentemente grupos adyacentes, están unidos entre sí formando un anillo.

X es un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo hidrocarburo de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo hidrocarburo halogenado de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo que contiene oxígeno, un grupo que contiene azufre, un grupo que contiene silicio o un grupo que contiene nitrógeno. q es un número entero de 0 a 4. Cuando q es 2 o mayor, los diversos grupos X pueden ser iguales o diferentes.

(2) Compuesto de amida de metal de transición representado por la siguiente fórmula:



En la fórmula anterior, M es un átomo de metal de transición del grupo 3 al grupo 6 de la tabla periódica, preferentemente titanio, circonio o hafnio.

R' y R'' pueden ser iguales o diferentes y son cada uno un átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarburo de 1 a 50 átomos de carbono, un grupo hidrocarburo halogenado de 1 a 50 átomos de carbono, un grupo sililo hidrocarburo-sustituido o un sustituyente que tiene al menos un elemento seleccionado de nitrógeno, oxígeno, fósforo, azufre y silicio.

A es un átomo del grupo 13 al grupo 16 de la tabla periódica, específicamente boro, carbono, nitrógeno, oxígeno, silicio, fósforo, azufre, germanio, selenio o estaño, preferentemente carbono o silicio.

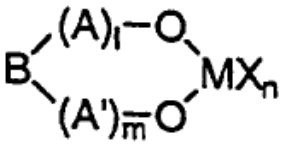
m es un número entero de 0 o 2 y n es un número entero de 1 a 5. Cuando n es 2 o mayor, los diversos A pueden ser iguales o diferentes.

E es un sustituyente que tiene al menos un elemento seleccionado de carbono, hidrógeno, oxígeno, halógeno, nitrógeno, azufre, fósforo, boro y silicio. Cuando m es 2, dos de E pueden ser iguales o diferentes, o pueden estar unidos entre sí formando un anillo.

X es un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo hidrocarburo de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo hidrocarburo halogenado de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo que contiene oxígeno, un grupo que contiene azufre, un grupo que contiene silicio o un grupo que contiene nitrógeno. p es un número entero de 0 a 4. Cuando p es 2 o mayor, los diversos grupos X pueden ser iguales o diferentes.

X es preferentemente un átomo de halógeno, un grupo hidrocarburo de 1 a 20 átomos de carbono o un grupo sulfonato.

(3) Compuesto de difenoxilo de metal de transición representado por la siguiente fórmula:



En la fórmula anterior, M es un átomo de metal de transición del grupo 3 al grupo 11 de la tabla periódica.

l y m son cada uno un número entero de 0 o 1.

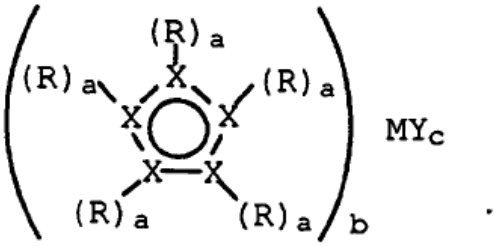
A y A' son cada uno un grupo hidrocarburo de 1 a 50 átomos de carbono, un grupo hidrocarburo halogenado de 1 a 50 átomos de carbono, o un grupo hidrocarburo o un grupo hidrocarburo halogenado de 1 a 50 átomos de carbono teniendo cada uno un sustituyente que contiene oxígeno, azufre o silicio; y A y A' pueden ser iguales o diferentes.

B es un grupo hidrocarburo de 0 a 50 átomos de carbono, un grupo hidrocarburo halogenado de 1 a 50 átomos de carbono, un grupo representado por R^1R^2Z, oxígeno o azufre. R^1 y R^2 son cada uno un grupo hidrocarburo de 1 a 20 átomos de carbono o un grupo hidrocarburo de 1 a 20 átomos de carbono que contiene al menos un heteroátomo y Z es un átomo de carbono, un átomo de nitrógeno, un átomo de azufre, un átomo de fósforo o un átomo de silicio.

n es un número que satisface una valencia de M.

X es un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo hidrocarburo de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo hidrocarburo halogenado de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo que contiene oxígeno, un grupo que contiene azufre, un grupo que contiene silicio o un grupo que contiene nitrógeno. Cuando n es 2 o mayor, los diversos grupos X pueden ser iguales o diferentes o pueden estar unidos entre sí formando un anillo.

(4) Compuesto de metal de transición representado por la siguiente fórmula y que comprende un ligando que tiene una estructura principal de ciclopentadienilo que contiene al menos un heteroátomo:



En la fórmula anterior, M es un átomo de metal de transición del grupo 3 al grupo 11 de la tabla periódica.

X es un átomo del grupo 13, grupo 14 o grupo 15 de la tabla periódica y al menos un X es un elemento distinto de carbono.

Cada R puede ser igual o diferente y es un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo hidrocarburo, un grupo hidrocarburo halogenado, un grupo sililo hidrocarburo-sustituido o un grupo hidrocarburo sustituido con un sustituyente que contiene al menos un elemento seleccionado de nitrógeno, oxígeno, fósforo, azufre y silicio. Dos o más de R pueden estar unidos entre sí formando un anillo.

a es 0 o 1 y b es un número entero de 1 a 4. Cuando b es 2 o mayor, los grupos $[((R)_a)_5\text{-}X_5]$ pueden ser iguales o diferentes y los R pueden formar un puente entre sí.

c es un número que satisface una valencia de M.

Y es un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo hidrocarburo de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo hidrocarburo halogenado de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo que contiene oxígeno, un grupo que contiene azufre, un grupo que contiene silicio o un grupo que contiene nitrógeno. Cuando c es 2 o mayor, los diversos grupos Y pueden ser iguales o diferentes y pueden estar unidos entre sí formando un anillo.

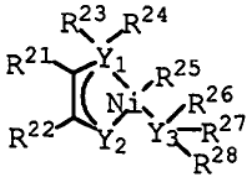
(5) Compuesto de metal de transición representado por la fórmula $PB(Pz)_3MXn$.

En la fórmula anterior, M es un átomo de metal de transición del grupo 3 al grupo 11 de la tabla periódica; R es un átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarburo de 1 a 20 átomos de carbono o un grupo hidrocarburo halogenado de 1 a 20 átomos de carbono; y Pz es un grupo pirazolilo o un grupo pirazolilo sustituido.

n es un número que satisface una valencia de M.

X es un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo hidrocarburo de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo hidrocarburo halogenado de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo que contiene oxígeno, un grupo que contiene azufre, un grupo que contiene silicio o un grupo que contiene nitrógeno. Cuando n es 2 o mayor, los diversos grupos pueden ser iguales o diferentes o pueden estar unidos entre sí formando un anillo.

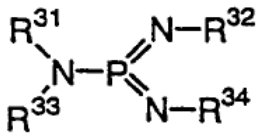
(6) Compuesto de metal de transición representado por la siguiente fórmula:



En la fórmula anterior, Y^1 e Y^3 pueden ser iguales o diferentes y son cada uno un elemento del grupo 15 de la tabla periódica e Y^2 es un elemento del grupo 16 de la tabla periódica.

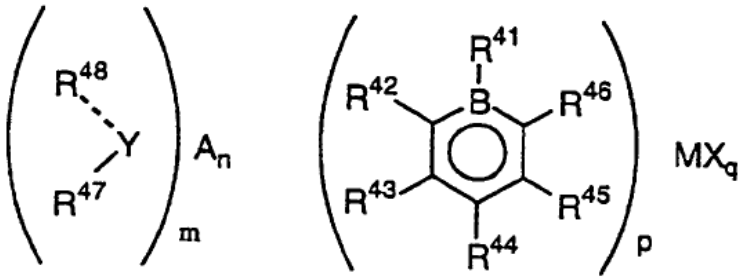
R^{21} a R^{28} pueden ser iguales o diferentes, siendo cada uno un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo hidrocarburo de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo hidrocarburo halogenado de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo que contiene oxígeno, un grupo que contiene azufre o un grupo que contiene silicio y dos o más de los mismos pueden estar unidos entre sí formando un anillo.

(7) Compuesto que comprende un compuesto representado por la siguiente fórmula y un átomo de metal de transición del grupo 8 al grupo 10 de la tabla periódica:



En la fórmula anterior, R^{31} a R^{34} pueden ser iguales o diferentes, siendo cada uno un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo hidrocarburo de 1 a 20 átomos de carbono o un grupo hidrocarburo halogenado de 1 a 20 átomos de carbono y dos o más de los mismos pueden estar unidos entre sí formando un anillo.

(8) Compuesto de metal de transición representado por la siguiente fórmula:



En la fórmula anterior, M es un átomo de metal de transición del grupo 3 al grupo 11 de la tabla periódica.

m es un número entero de 0 a 3, n es un número entero de 0 o 1, p es un número entero de 1 a 3 y q es un número que cumple con una valencia de M.

R^{41} a R^{48} pueden ser iguales o diferentes, siendo cada uno un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo hidrocarburo de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo hidrocarburo halogenado de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo que contiene oxígeno, un grupo que contiene azufre, un grupo que contiene silicio o un grupo que contiene nitrógeno y dos o más de los mismos pueden estar unidos entre sí formando un anillo.

X es un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo hidrocarburo de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo hidrocarburo halogenado de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo que contiene oxígeno, un grupo que contiene azufre, un grupo que contiene silicio o un grupo que contiene nitrógeno. Cuando q es 2 o mayor, los diversos grupos X pueden ser iguales o diferentes o pueden estar unidos entre sí formando un anillo.

Y es un grupo para formar un puente sobre un anillo de boratabenceno y es carbono, silicio o germanio.

A es un elemento del grupo 14, grupo 15 o grupo 16 de la tabla periódica.

(9) Compuesto de metal de transición distinto del compuesto (4) mencionado anteriormente y que contiene un ligando que tiene una estructura principal de ciclopentadienilo.

(10) Compuesto que contiene magnesio, titanio y halógeno como componentes esenciales.

El catalizador de polimerización de olefinas según la invención comprende el compuesto (A-1) o (A-2) de metal de transición y opcionalmente puede comprender además al menos un compuesto (B) seleccionado del grupo constituido por:

(B-1) un compuesto organometálico,

(B-2) un oxi-compuesto de organoaluminio y

(B-3) un compuesto que reacciona con el compuesto (A-1) o (A-2) de metal de transición para formar un par iónico.

A continuación, se describe cada compuesto como componente (B).

(B-1) Compuesto organometálico

Los ejemplos de los compuestos (B-1) organometálicos que se usan opcionalmente en la invención incluyen compuestos organometálicos que contienen metales del grupo 1, grupo 2, grupo 12 y grupo 13 de la tabla periódica, tales como los que se describen a continuación.

(B-1a) Compuesto de organoalumio representado por la siguiente fórmula:

$R^a_mAl(OR^b)_nH_pX_q$

en la que R^a y R^b pueden ser iguales o diferentes y son cada uno un grupo hidrocarburo de 1 a 15 átomos de carbono, preferentemente de 1 a 4 átomos de carbono; X es un átomo de halógeno; y m, n, p y q son números que cumplen las condiciones de $0 < m \leqq 3$, $0 \leqq n < 3$, $0 \leqq p < 3$, $0 \leqq q < 3$ y $m + n + p + q = 3$.

(B-1b) Compuesto de complejo de alquilo que comprende un metal del grupo 1 y aluminio y representado por la siguiente fórmula:

$M^2AlR^a_4$

en la que M^2 es Li, Na o K; y R^a es un grupo hidrocarburo de 1 a 15 átomos de carbono, preferentemente de 1 a 4 átomos de carbono.

(B-1c) Compuesto de dialquilo que contiene un metal del grupo 2 o grupo 12 y representado por la siguiente fórmula:

$R^aR^bM^3$

en la que R^a y R^b pueden ser iguales o diferentes y son cada uno un grupo hidrocarburo de 1 a 15 átomos de carbono, preferentemente de 1 a 4 átomos de carbono; y M^3 es Mg, Zn o Cd.

Los ejemplos de los compuestos (B-1a) de organoaluminio incluyen:

un compuesto de organoaluminio representado por la siguiente fórmula:

$R^a_mAl(OR^b)_{3-m}$

en la que R^a y R^b pueden ser iguales o diferentes y son cada uno un grupo hidrocarburo de 1 a 15 átomos de carbono, preferentemente de 1 a 4 átomos de carbono y m es preferentemente un número que cumple la condición de $1,5 \leqq m \leqq 3$;

un compuesto de organoaluminio representado por la siguiente fórmula:

$R^a_mAlX_{3-m}$

en la que R^a es un grupo hidrocarburo de 1 a 15 átomos de carbono, preferentemente de 1 a 4 átomos de carbono, X es un átomo de halógeno y m es preferentemente un número que cumple la condición de $0 < m < 3$;

un compuesto de organoaluminio representado por la siguiente fórmula:

$R^a_mAlH_{3-m}$

en la que R^a es un grupo hidrocarburo de 1 a 15 átomos de carbono, preferentemente de 1 a 4 átomos de carbono y m es preferentemente un número que cumple la condición de $2 \leqq m < 3$; y

un compuesto de organoaluminio representado por la siguiente fórmula;

$R^a_mAl(OR^b)_nX_q$

en la que R^a y R^b pueden ser iguales o diferentes y son cada uno un grupo hidrocarburo de 1 a 15 átomos de carbono, preferentemente de 1 a 4 átomos de carbono, X es un átomo de halógeno y m, n y q son números que cumplen las condiciones de $0 < m \leqq 3$, $0 \leqq n<3$, $0 \leqq q < 3$ y $m + n + q = 3$.

Los ejemplos particulares de los compuestos (B-1a) de organoaluminio incluyen:

tri-n-alquilaluminios, tales como trimetilaluminio, trietilaluminio, tri-n-butilaluminio, tripropilaluminio, tripentilaluminio, trihexilaluminio, trioctilaluminio y tridecilaluminio;

trialquilaluminios de cadena ramificada, tales como triisopropilaluminio, triisobutilaluminio, tri-sec-butilaluminio, tri-terc-butilaluminio, tri-2-metilbutilaluminio, tri-3-metilbutilaluminio, tri-2-metilpentilaluminio, tri-3-metilpentilaluminio, tri-4-metilpentilaluminio, tri-2-metilhexilaluminio, tri-3-metilhexilaluminio y tri-2-etilhexilaluminio;

tricicloalquilaluminios, tales como triciclohexilaluminio y triciclooctilaluminio;

triarilaluminios, tales como trifenilaluminio y tritolilaluminio;

hidruros de dialquilaluminio, tales como hidruro de diisobutilaluminio e hidruro de diisobutilaluminio;

trialquenilaluminios, por ejemplo, los representados por la fórmula $(i\text{-}C_4H_9)_xAl_y(C_5H_{10})_z$ (en la que x y y z son cada uno un número positivo y $z \geqq 2x$), tales como isoprenilaluminio;

alcóxidos de alquilaluminio, tales como metóxido de isobutilaluminio, etóxido de isobutilaluminio e isopropóxido de isobutilaluminio;

alcóxidos de dialquilaluminio, tales como metóxido de dimetilaluminio, etóxido de dietilaluminio y butóxido de dibutilaluminio;

sesquialcóxidos de alquilaluminio, tales como sesquietóxido de etilaluminio y sesquibutóxido de butilaluminio;

alquilaluminios parcialmente alcoxilados, tales como los que tienen una composición promedio representada por $R^a_{2,5}Al(OR^b)_{0,5}$;

arilóxidos de dialquilaluminio, tales como fenóxido de dietilaluminio, (2,6-di-t-butil-4-metilfenóxido) de dietilaluminio, bis(2,6-di-t-butil-4-metilfenóxido) de etilaluminio, (2,6-di-t-butil-4-metilfenóxido) de diisobutilaluminio y bis(2,6-di-t-butil-4-metilfenóxido) de isobutilaluminio;

haluros de dialquilaluminio, tales como cloruro de dimetilaluminio, cloruro de dietilaluminio, cloruro de dibutilaluminio, bromuro de dietilaluminio y cloruro de diisobutilaluminio;

sesquihaluros de alquilaluminio, tales como sesquicloruro de etilaluminio, sesquicloruro de butilaluminio y sesquibromuro de etilaluminio,

alquilaluminios parcialmente halogenados, tales como dicloruro de etilaluminio, dicloruro de propilaluminio y dibromuro de butilaluminio;

hidruros de dialquilaluminio, tales como hidruro de dietilaluminio e hidruro de dibutilaluminio;

alquilaluminios parcialmente hidrogenados, por ejemplo, dihidruros de alquilaluminio, tales como dihidruro de etilaluminio y dihidruro de propilaluminio; y

alquilaluminios parcialmente alcoxilados y halogenados, tales como etoxicloruro de etilaluminio, butoxicloruro de butilaluminio y etoxibromuro de etilaluminio.

También pueden emplearse compuestos análogos al compuesto (B-1a) de organoaluminio. Por ejemplo, pueden mencionarse compuestos de organoaluminio en los que dos o más compuestos de aluminio se combinan mediante un átomo de nitrógeno, tal como $(C_2H_5)_2AlN(C_2H_5)Al(C_2H_5)_2$.

Los ejemplos de los compuestos (B-1b) incluyen $LiAl(C_2H_5)_4$ y $LiAl(C_7H_{15})_4$.

Otros compuestos, que también pueden emplearse como compuestos (B-1) organometálicos incluyen metil-litio, etil-litio, propil-litio, butil-litio, bromuro de metil-magnesio, cloruro de metil-magnesio, bromuro de etil-magnesio, cloruro de etil-magnesio, bromuro de propil-magnesio, cloruro de propil-magnesio, bromuro de butil-magnesio, cloruro de butil-magnesio, dimetil-magnesio, dietil-magnesio, dibutil-magnesio y butiletil-magnesio.

También pueden emplearse combinaciones de compuestos que pueden producir los compuestos de organoaluminio mencionados anteriormente en el sistema de polimerización, por ejemplo, una combinación de aluminio halogenado y alquil-litio y una combinación de aluminio halogenado y alquil-magnesio.

De los compuestos (B-1) organometálicos son preferibles los compuestos de organoaluminio.

Los compuestos (B-1) organometálicos mencionados anteriormente se usan individualmente o en combinación de dos o más clases.

(B-2) Oxi-compuesto de organoaluminio

El oxi-compuesto (B-2) de organoaluminio que se usa opcionalmente en la invención puede ser un aluminoxano convencional o un oxi-compuesto de organoaluminio insoluble en benceno tal como se ejemplifica en el documento JP 02-078687 A.

El aluminoxano convencional puede prepararse, por ejemplo, mediante los siguientes procedimientos y se obtiene generalmente como solución de disolvente hidrocarburo.

(1) Un compuesto de organoaluminio tal como trialquilaluminio se añade a una suspensión de medio hidrocarburo de un compuesto que contiene agua de adsorción o una sal que contiene agua de cristalización, por ejemplo, cloruro de magnesio hidratado, sulfato de cobre hidratado, sulfato de aluminio hidratado, sulfato de níquel hidratado o cloruro hidratado ceroso, para dejar al compuesto de organoaluminio reaccionar con el agua de adsorción o el agua de cristalización.

(2) El agua, hielo o vapor de agua se dejar actuar directamente sobre un compuesto de organoaluminio tal como trialquilaluminio en un medio tal como benceno, tolueno, éter etílico o tetrahidrofurano.

(3) Un óxido de organoestaño tal como óxido de dimetilestaño u óxido de dibutilestaño se deja reaccionar con un compuesto de organoaluminio tal como trialquilaluminio en un medio tal como decano, benceno o tolueno.

El aluminoxano puede contener una pequeña cantidad de un componente organometálico. Además, es posible que el disolvente o el compuesto de organoaluminio sin reaccionar se elimine mediante destilación de la solución recuperada de aluminoxano y el resto vuelva a disolverse en un disolvente o se suspenda en un disolvente débil para el aluminoxano.

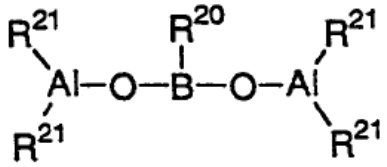
Los ejemplos de los compuestos de organoaluminio usados para preparar el aluminoxano incluyen los mismos compuestos de organoaluminio que se describieron anteriormente con respecto al compuesto (B-1a) de organoaluminio. De estos, son preferibles los trialquilaluminios y tricicloalquilaluminios. Es particularmente preferible el trimetilaluminio.

Los compuestos de organoaluminio se usan individualmente o en combinación de dos o más clases.

Los ejemplos de los disolventes usados para preparar el aluminoxano incluyen hidrocarburos aromáticos, tales como benceno, tolueno, xileno, cumeno y cimeno; hidrocarburos alifáticos, tales como pentano, hexano, heptano, octano, decano, dodecano, hexadecano y octadecano; hidrocarburos alicíclicos, tales como ciclopentano, ciclohexano, ciclooctano y metilciclopentano; fracciones de petróleo, tales como gasolina, queroseno y gasóleo; y productos halogenados de estos hidrocarburos aromáticos, alifáticos y alicíclicos (por ejemplo, productos clorados o bromados de los mismos). También pueden emplearse éteres tales como éter etílico y tetrahidrofurano. De los disolventes, son particularmente preferibles los hidrocarburos aromáticos y los hidrocarburos alifáticos.

El oxi-compuesto de organoaluminio insoluble en benceno para su uso en la invención es preferentemente un oxi-compuesto de organoaluminio que contiene un componente de Al que es soluble en benceno a 60 ºC, en una cantidad de habitualmente no más del 10 %, preferentemente no más del 5 %, en particular preferentemente no más del 2 %, en cuanto al átomo de Al. Es decir, el oxi-compuesto de organoaluminio insoluble en benceno es preferentemente insoluble o ligeramente soluble en benceno.

El oxi-compuesto de organoaluminio para su uso en la invención es, por ejemplo, un oxi-compuesto de organoaluminio que contiene boro y está representado por la siguiente fórmula (IV):



(IV)

en la que R^{20} es un grupo hidrocarburo de 1 a 10 átomos de carbono; y cada R^{21} puede ser igual o diferente y es un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno o un grupo hidrocarburo de 1 a 10 átomos de carbono.

El compuesto de organoaluminio que contiene boro y representado por la fórmula (IV) puede prepararse dejando a un ácido alquilborónico representado por la siguiente fórmula (V):

$$R^{20}\text{-B-(OH)}_2 \qquad \text{(V)}$$

en la que R^{20} es el mismo grupo descrito anteriormente, reaccionar con un compuesto de organoaluminio en un disolvente inerte a una temperatura de -80 ºC a temperatura ambiente durante de 1 minuto a 24 horas en una atmósfera de gas inerte.

Los ejemplos de los ácidos alquilbóricos representados por la fórmula (V) incluyen ácido metilborónico, ácido etilborónico, ácido isopropilborónico, ácido n-propilborónico, ácido n-butilborónico, ácido isobutilborónico, ácido n-hexilborónico, ácido ciclohexilborónico, ácido fenilborónico, ácido 3,5-difluorofenilborónico, ácido pentafluorofenilborónico y ácido 3,5-bis(trifluorometil)fenilborónico. De estos, son preferibles el ácido metilborónico, ácido n-butilborónico, ácido isobutilborónico, ácido 3,5-difluorofenilborónico y ácido pentafluorofenilborónico.

Estos ácidos alquilborónicos se usan individualmente o en combinación de dos o más clases.

Los ejemplos de los compuestos de organoaluminio que se van a hacer reaccionar con el ácido alquilborónico incluyen los mismos compuestos de organoaluminio que se describen anteriormente con respecto al compuesto (B-1a) de organoaluminio. De estos, son preferibles los trialquilaluminios y tricicloalquilaluminios. Son particularmente preferibles el trimetilaluminio, trietilaluminio y triisobutilaluminio. Estos compuestos de organoaluminio se usan individualmente o en combinación de dos o más clases.

Los oxi-compuestos (B-2) de organoaluminio mencionados anteriormente se usan individualmente o en combinación de dos o más clases.

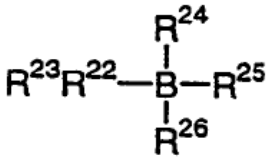
(B-3) Compuesto que reacciona con el compuesto de metal de transición para formar un par iónico

El compuesto (B-3) que reacciona con un compuesto de metal de transición para formar un par iónico (denominado en lo sucesivo en el presente documento "compuesto iónico ionizante"), que se usa opcionalmente en la invención, es un compuesto que reacciona con el compuesto (A-1) o (A-2) de metal de transición mencionado anteriormente para formar un par iónico, de modo que cualquier compuesto que forme un par iónico mediante el contacto con el compuesto (A-1) o (A-2) de metal de transición puede emplearse como el compuesto (B-3).

Los ejemplos de tales compuestos incluyen los ácidos de Lewis, compuestos iónicos, compuestos de borano y compuestos de carborano descritos en los documentos JP H01-501950 A, JP H01-502036 A, JP 03-179005 A, JP 03-179006 A, JP 03-207703 A y JP 03-207704 A y US 5.321.106 A. También pueden emplearse un heteropolicompuesto y un isopolicompuesto.

Los ácidos de Lewis son, por ejemplo, compuestos representados por BR_3 (R es flúor o un grupo fenilo que puede tener un sustituyente tal como flúor, metilo o trifluorometilo). Los ejemplos de tales compuestos incluyen trifluoroboro, trifenilboro, tris(4-fluorofenil)boro, tris(3,5-difluorofenil)boro, tris(4-fluorometilfenil)boro, tris(pentafluorofenil)boro, tris(p-tolil)boro, tris(o-tolil)boro y tris(3,5-dimetilfenil)boro.

Los compuestos iónicos son, por ejemplo, compuestos representados por la siguiente fórmula (VI):



(VI)

En la fórmula anterior, R^{22} es H^+, un catión carbonio, un catión oxonio, un catión amonio, un catión fosfonio, un catión cicloheptiltrienilo o un catión ferrocenio que tiene un metal de transición, o similares.

R^{23} a R^{26} pueden ser iguales o diferentes y son cada uno un grupo orgánico, preferentemente un grupo arilo o un grupo arilo sustituido.

Los ejemplos de los cationes carbonio incluyen cationes carbonio tri-sustituidos, tales como catión trifenilcarbonio, catión tri(metilfenil)carbonio y catión tri(dimetilfenil)carbonio.

Los ejemplos de los cationes amonio incluyen cationes trialquilamonio, tales como catión trimetilamonio, catión trietilamonio, catión tripropilamonio, catión tributilamonio y catión tri(n-butil)amonio; cationes N,N-dialquilanilinio, tal como catión N,N-dimetilanilinio, catión N,N-dietilanilinio y catión N,N-2,4,6-pentametilanilinio; y cationes dialquilamonio, tales como catión di(isopropil)amonio y catión diciclohexilamonio.

Los ejemplos de los cationes fosfonio incluyen cationes triarilfosfonio, tales como catión trifenilfosfonio, catión tri(metilfenil)fosfonio y catión tri(dimetilfenil)fosfonio.

R^{22} es preferentemente catión carbonio o catión amonio, en particular preferentemente catión trifenilcarbonio, catión N,N-dimetilanilinio o catión N,N-dietilanilinio.

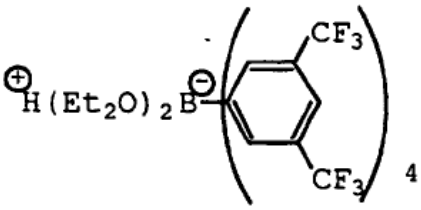
También puede emplearse como compuesto iónico una sal de amonio trialquil-sustituido, una sal de N,N-dialquilanilinio, una sal de dialquilamonio o una sal de triarilfosfonio.

Los ejemplos de las sales de amonio trialquil-sustituido incluyen trietilamoniotetra(fenil)boro, tripropilamoniotetra(fenil)boro, tri(n-butil)amoniotetra(fenil)boro, trimetilamoniotetra(p-tolil)boro, trimetilamoniotetra(o-tolil)boro, tri(n-butil)amoniotetra(pentafluorofenil)boro, tripropilamoniotetra(o,p-dimetilfenil)boro, tri(n-butil)amoniotetra(m,m-dimetilfenil)boro, tri(n-butil)amoniotetra(p-trifluorometilfenil)boro, tri(n-butil)amoniotetra(3,5-ditrifluorometilfenil)boro y tri(n-butil)amoniotetra(o-tolil)boro.

Los ejemplos de las sales de N,N-dialquilanilinio incluyen N,N-dimetilaniliniotetra(fenil)boro, N,N-dietilaniliniotetra(fenil)boro y N,N-2,4,6-pentametilaniliniotetra(fenil)boro.

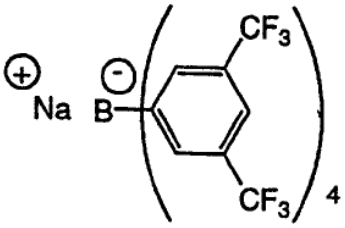
Los ejemplos de las sales de dialquilamonio incluyen di(1-propil)amoniotetra(pentafluorofenil)boro y diciclohexilamoniotetra(fenil)boro.

Pueden emplearse además como compuestos iónicos el tetraquis(pentafluorofenil)borato de trifenilcarbenio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetra(pentafluorofenil)borato de ferrocenio, complejo de trifenilcarbeniopentafenilciclopentadienilo, complejo de N,N-dietilaniliniopentafenilciclopentadienilo y un compuesto de boro representado por la fórmula (VII):



(VII)

en la que Et es un grupo etilo, o la fórmula (VIII):



(VIII)

Los ejemplos de los compuestos de borano incluyen:

decaborano (14);

sales de aniones, tales como nonaborato de bis[tri(n-butil)amonio], decaborato de bis[tri(n-butil)amonio], undecaborato de bis[tri(n-butil)amonio], dodecaborato de bis[tri(n-butil)amonio], decaclorodecaborato de bis[tri(n-butil)amonio) y dodecaclorododecaborato de bis[tri(n-butil)amonio]; y

sales de aniones de borano metálico, tales como bis(dodecahidridododecaborato)cobaltato(III) de tri(n-butil)amonio y bis-(dodecahidridododecaborato)niquelato(III) de bis[tri(n-butil)amonio].

Los ejemplos de los compuestos de carborano incluyen:

sales de aniones, tales como 4-carbanonaborano(14), 1,3-dicarbanonaborano(13), 6,9-dicarbadecaborano(14), dodecahidrido-1-fenil-1,3-dicarbanonaborano, dodecahidrido-1-metil-1,3-dicarbanonaborano, undecahidrido-1,3-dimetil-1,3-dicarbanonaborano, 7,8-dicarbaundecaborano(13), 2,7-dicarbaundecaborano(13), undecahidrido-7,8-dimetil-7,8-dicarbaundecaborano, dodecahidrido-11-metil-2,7-dicarbaundecaborano, 1-carbadecaborato de tri(n-butil)amonio, 1-carbaundecaborato de tri(n-butil)amonio, 1-carbadodecaborato de tri(n-butil)amonio, 1-trimetilsilil-1-carbadecaborato de tri(n-butil)amonio, bromo-1-carbadodecaborato de tri(n-butil)amonio, 6-carbadecaborato(14) de tri(n-butil)amonio, 6-carbadecaborato(12) de tri(n-butil)amonio, 7-carbaundecaborato(13) de tri(n-butil)amonio, 7,8-dicarbaundecaborato(12) de tri(n-butil)amonio, 2,9-dicarbaundecaborato(12) de tri(n-butil)amonio, dodecahidrido-8-metil-7,9-dicarbaundecaborato de tri(n-butil)amonio, undecahidrido-8-etil-7,9-dicarbaundecaborato de tri(n-butil)amonio, undecahidrido-8-butil-7,9-dicarbaundecaborato de tri(n-butil)amonio, undecahidrido-8-alil-7,9-dicarbaundecaborato de tri(n-butil)amonio, undecahidrido-9-trimetilsilil-7,8-dicarbaundecaborato de tri(n-butil)amonio y undecahidrido-4,6-dibromo-7-carbaundecaborato de tri(n-butil)amonio; y

sales de aniones de carborano metálico, tales como bis(nonahidrido-1,3-dicarbanonaborato)cobaltato(III) de tri(n-butil)amonio, bis(undecahidrido-7,8-dicarbaundecaborato)ferrato(III) de tri(n-butil)amonio, bis(undecahidrido-7,8-dicarbaundecaborato)cobaltato(III) de tri(n-butil)amonio, bis(undecahidrido-7,8-dicarbaundecaborato)niquelato(III) de tri(n-butil)amonio, bis(undecahidrido-7,8-dicarbaundecaborato)cuprato(III) de tri(n-butil)amonio, bis(undecahidrido-7,8-dicarbaundecaborato)aurato(III) de tri(n-butil)amonio, bis(nonahidrido-7,8-dimetil-7,8-dicarbaundecaborato)ferrato(III) de tri(n-butil)amonio, bis(nonahidrido-7,8-dimetil-7,8-dicarbaundecaborato)cromato(III) de tri(n-butil)amonio, bis(tribromooctahidrido-7,8-dicarbaundecaborato)cobaltato(III) de tri(n-butil)amonio, bis(undecahidrido-7-carbaundecaborato)cromato(III) de tris[tri(n-butil)amonio], bis(undecahidrido-7-carbaundecaborato)manganato(IV) de bis[tri(n-butil)amonio], bis(undecahidrido-7-carbaundecaborato)cobaltato(III) de bis[tri(n-butil)amonio] y bis(undecahidrido-7-carbaundecaborato)niquelato(IV) de bis [tri(n-butil)amonio].

El heteropolicompuesto comprende un átomo de silicio, fósforo, titanio, germanio, arsénico o estaño y uno o más átomos seleccionados de vanadio, niobio, molibdeno y tungsteno. Los ejemplos de tales compuestos incluyen ácido fosfovanádico, ácido germanovanádico, ácido arsenovanádico, ácido fosfonióbico, ácido germanonióbico, ácido silicomolíbdico, ácido fosfomolíbdico, ácido titaniomolíbdico, ácido germanomolíbdico, ácido arsenomolíbdico, ácido estannomolíbdico, ácido fosfotúngstico, ácido germanotúngstico, ácido estannotúngstico, ácido fosfomolibdovanádico, ácido fosfotungstovanádico, ácido germanotungstovanádico, ácido fosfomolibdotungstovanádico, ácido germanomolibdotungstovanádico, ácido fosfomolibdotúngstico, ácido fosfomolibdonióbico, sales metálicas de estos ácidos, específicamente, sales de estos ácidos, por ejemplo con

metales del grupo 1 o 2 de la tabla periódica tales como litio, sodio, potasio, rubidio, cesio, berilio, magnesio, calcio, estroncio y bario, sales orgánicas de los ácidos anteriores tales como sal de trifeniletilo, e isopolicompuestos, pero sin limitarse a los mismos.

Estos heteropolicompuestos e isopolicompuestos pueden usarse individualmente o en combinación de dos o más clases.

Los compuestos (B-3) iónicos ionizantes mencionados anteriormente pueden usarse individualmente o en combinación de dos o más clases.

Cuando el compuesto (A-2) de metal de transición se usa como catalizador, puede obtenerse un polímero de olefina que tiene un alto peso molecular con una alta actividad de polimerización. Si el oxi-compuesto (B-2) de organoaluminio tal como metilaluminoxano se usa como componente cocatalizador en combinación, el catalizador muestra una actividad de polimerización extremadamente alta para las olefinas. Si el compuesto (B-3) iónico ionizante tal como tetraquis(pentafluorofenil)borato de trifenilcarbonio se usa como componente cocatalizador, puede obtenerse un polímero de olefina que tiene un peso molecular extremadamente alto con una actividad excelente.

En el catalizador de polimerización de olefinas de la invención, el soporte (C) descrito a continuación puede usarse opcionalmente, además del compuesto (A-1) o (A-2) de metal de transición mencionado anteriormente y al menos un compuesto (B) seleccionado del compuesto (B-1) organometálico, el oxi-compuesto (B-2) de organoaluminio y el compuesto (B-3) iónico ionizante.

(C) Soporte

El soporte (C) usado opcionalmente en la invención es un compuesto inorgánico u orgánico en forma de sólido granular o particulado. Son preferibles como compuestos inorgánicos, óxidos porosos, cloruros inorgánicos, arcilla, minerales de arcilla o compuestos interlaminares de intercambio iónico.

Los ejemplos de los óxidos porosos incluyen SiO_2, Al_2O_3, MgO, ZrO, TiO_2, B_2O_3, CaO, ZnO, BaO, ThO_2 y compuestos complejos o mezclas que contienen estos óxidos, tales como zeolita natural o sintética, SiO_2-MgO, SiO_2-Al_2O_3, SiO_2-TiO_2, SiO_2-, V_2O_5, SiO_2-Cr_2O_3 y SiO_2-TiO_2-MgO. De estos, son preferibles compuestos que contienen SiO_2 y/o Al_2O_3 como componente principal.

Los óxidos inorgánicos pueden contener pequeñas cantidades de componentes de carbonato, sulfato, nitrato y óxido, tales como Na_2CO_3, K_2CO_3, $CaCO_3$, $MgCO_3$, Na_2SO_4, $Al_2(SO_4)_3$, $BaSO_4$, KNO_3, $Mg(NO_3)_2$, $Al(NO_3)_3$, Na_2O, K_2O y Li_2O.

Aunque los óxidos porosos difieren en sus propiedades dependiendo del tipo y el procedimiento de preparación de los mismos, el soporte usado preferentemente en la invención tiene un diámetro de partícula de 10 μm a 300 μm, preferentemente de 20 μm a 200 μm, un área superficial específica de 50 m^2/g a 1.000 m^2/g, preferentemente de 100 m^2/g a 700 m^2/g y un volumen de poro de 0,3 cm^3/g a 3,0 cm^3/g. Si es necesario, el soporte puede calcinarse a 100 ºC a 1.000 ºC, preferentemente de 150 ºC a 700 ºC, antes de su uso.

Los ejemplos de los cloruros inorgánicos que pueden emplearse en la invención incluyen $MgCl_2$, $MgBr_2$, $MnCl_2$ y $MnBr_2$. El cloruro inorgánico puede usarse como tal, o puede usarse tras pulverizarse mediante, por ejemplo, un molino de bolas o un molino oscilante. El cloruro inorgánico también puede usarse como partículas finas de un obtenido disolviendo el cloruro inorgánico en un disolvente tal como alcohol y entonces precipitando usando un agente precipitante.

La arcilla que puede emplearse como soporte en la invención generalmente está compuesta principalmente de minerales de arcilla. Los compuestos interlaminares de intercambio iónico que pueden emplearse como soporte en la invención son compuestos que tienen una estructura cristalina en la que los planos formados mediante enlace iónico o similar están laminados en paralelo entre sí con una fuerza de enlace débil y los iones contenidos en los mismos son intercambiables. La mayoría de los minerales de arcilla son compuestos interlaminares de intercambio iónico. La arcilla, los minerales de arcilla y los compuestos interlaminares de intercambio iónico que pueden emplearse en la invención no se limitan a los naturales sino que incluyen los sintéticos.

Los ejemplos de tal arcilla, minerales de arcilla y compuestos interlaminares de intercambio iónico incluyen arcilla, minerales de arcilla y compuestos cristalinos iónicos que tienen estructuras cristalinas interlaminares tales como del tipo empaquetado hexagonal compacto, del tipo antimonio, del tipo $CdCl_2$ y del tipo CdI_2.

Los ejemplos particulares de la arcilla y los minerales de arcilla incluyen caolín, bentonita, arcilla kibushi, arcilla gairome, alófana, hisingerita, pirofillita, mica, montmorillonita, vermiculita, clorita, paligorskita, caolinita, nacrita, dickita y haloisita. Los ejemplos particulares de los compuestos estratificados de intercambio iónico incluyen sales de ácidos cristalinas de metales polivalentes, tales como α-$Zr(HAsO_4)_2 \cdot H_2O$, α-$Zr(HPO_4)_2$, α-$Zr(KPO_4)_2 \cdot 3H_2O$, α-$Ti(HPO_4)_2$, α-$Ti(HAsO_4)_2 \cdot H_2O$, α-$Sn(HPO_4)_2 \cdot H_2O$, γ-$Zr(HPO_4)_2$, γ-$Ti(HPO_4)_2$ y γ-$Ti(NH_4PO_4)_2 \cdot H_2O$.

La arcilla, los minerales de arcilla y los compuestos interlaminares de intercambio iónico son preferentemente

aquellos que tienen un volumen de poro, según se mide en poros que tienen un radio no inferior a 20 Å mediante un procedimiento de penetración de mercurio, no inferior a 0,1 cc/g y son en particular preferentemente aquellos que tienen un volumen de poro de 0,3 cc/g a 5 cc/g. El volumen de poro se mide en los poros que tienen un radio de 20 a 3×10^4 Å mediante un procedimiento de penetración de mercurio usando un porosímetro de mercurio.

Si se usa como soporte un compuesto que tiene un volumen de poro, según se mide en poros que tienen un radio no inferior a 20 Å, inferior a 0,1 cc/g, tiende a ser difícil de obtener una actividad de polimerización alta.

También es preferible que la arcilla y los minerales de arcilla que van a usarse en la invención se sometan a tratamientos químicos. Pueden emplearse cualquiera de los tratamientos de superficie, por ejemplo, para eliminar impurezas unidas a la superficie y para influir en la estructura cristalina de la arcilla. Los ejemplos de tales tratamientos químicos incluyen tratamiento ácido, tratamiento alcalino, tratamiento salino y tratamiento con sustancias orgánicas. El tratamiento con ácidos no solo puede contribuir a impurezas de la superficie sino también a eluir cationes tales como Al, Fe y Mg presentes en la estructura cristalina para aumentar el área superficial. El tratamiento alcalino puede destruir la estructura cristalina de la arcilla para provocar un cambio en la estructura de la arcilla. El tratamiento salino y el tratamiento con sustancias orgánicas pueden producir, por ejemplo, materiales compuestos iónicos, materiales compuestos moleculares o derivados orgánicos para cambiar el área superficial o la distancia entre las capas.

El compuesto interlaminar de intercambio iónico para su uso en la invención puede ser un compuesto interlaminar en el que los iones intercambiables entre las capas se han intercambiado con otros iones grandes y voluminosos utilizando propiedades de intercambio iónico para aumentar la distancia entre las capas. El ion voluminoso desempeña un papel similar a un pilar para soportar la estructura en capas y generalmente se denomina “pilar”. La introducción de otras sustancias entra las capas de un compuesto interlaminar se denomina “intercalación”. Los ejemplos de los compuestos huésped que van a intercalarse incluyen compuestos inorgánicos catiónicos, tales como $TiCl_4$ y $ZrCl_4$; alcóxidos metálicos, tales como $Ti(OR)_4$, $Zr(OR)_4$, $PO(OR)_3$ y $B(OR)_3$ (R es un grupo hidrocarburo); e iones de hidróxido metálico, tales como $[Al_{13}O_4(OH)_{24}]^{7+}$, $[Zr_4(OH)_{14}]^{2+}$ y $[Fe_3O(OCOCH_3)_6]^+$.

Los compuestos mencionados anteriormente pueden usarse individualmente o en combinación de dos o más clases.

La intercalación de los compuestos puede llevarse a cabo en presencia de polímeros obtenidos mediante hidrólisis de alcóxidos metálicos tales como $Si(OR)_4$, $Al(OR)_3$ y $Ge(OR)_4$ (R es un grupo hidrocarburo) o en presencia de compuestos inorgánicos coloidales tales como SiO_2. Los ejemplos de los pilares incluyen óxidos producidos mediante intercalación de los iones de hidróxido metálico mencionados anteriormente entre capas, seguido por la deshidratación con calentamiento.

La arcilla, los minerales de arcilla y los compuestos interlaminares de intercambio iónico mencionados anteriormente pueden usarse como tales, o pueden usarse tras someterse a un tratamiento de molino de bolas, tamizado o similares. Además, pueden usarse tras someterse a adsorción de agua o deshidratación con calentamiento. La arcilla, los minerales de arcilla y los compuestos estratificados de intercambio iónico pueden usarse individualmente o en combinación de dos o más clases.

De los materiales mencionados anteriormente, son preferibles arcilla y minerales de arcilla y son particularmente preferibles montmorillonita, vermiculita, hectorita, tenorita y mica sintética.

El compuesto orgánico es, por ejemplo, un compuesto sólido granular o particulado que tiene un diámetro de partícula de 10 μm a 300 μm. Los ejemplos de tales compuestos incluyen (co)polímeros producidos usando una α-olefina de 2 a 14 átomos de carbono tal como etileno, propileno, 1-buteno o 4-metil-1-penteno como ingrediente principal, (co)polímeros producidos usando vinilciclohexano o estireno como ingrediente principal y productos modificados de los mismos.

El catalizador de polimerización de olefinas de la invención puede comprender adicionalmente el compuesto (D) orgánico específico descrito anteriormente, si fuera necesario, además del compuesto (A-2) de metal de transición y comprende al menos un compuesto (B) seleccionado del compuesto (B-1) organometálico, el oxi-compuesto (B-2) de organoaluminio y el compuesto (B-3) iónico ionizante y puede comprender el soporte (C) opcionalmente usado.

(D) Componente de compuesto orgánico

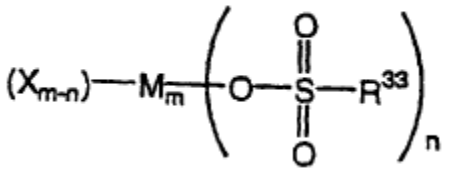
En la presente invención, el componente (D) de compuesto orgánico se usa opcionalmente para mejorar la capacidad de polimerización y las propiedades del polímero resultante. Los ejemplos de los compuestos orgánicos incluyen alcoholes, compuestos fenólicos, ácidos carboxílicos, compuestos de fósforo y sulfonatos, pero sin limitarse a los mismos.

Como alcoholes y compuestos fenólicos, se emplean generalmente los representados por R^{31}-OH (R^{31} es un grupo hidrocarburo de 1 a 50 átomos de carbono o un grupo hidrocarburo halogenado de 1 a 50 átomos de carbono). Los alcoholes preferibles son aquellos en los que R^{31} es un grupo hidrocarburo halogenado. Los compuestos fenólicos preferibles son preferentemente aquellos en los que las posiciones α,α' con respecto al grupo hidroxilo están sustituidas con grupos hidrocarbonatos de 1 a 20 átomos de carbono.

Como ácidos carboxílicos, se emplean generalmente los representados por R^{32}-COOH (R^{32} es un grupo hidrocarburo de 1 a 50 átomos de carbono o un grupo hidrocarburo halogenado de 1 a 50 átomos de carbono, preferentemente un grupo hidrocarburo halogenado de 1 a 50 átomos de carbono).

Como compuestos de fósforo, se emplean preferentemente ácidos fosfóricos que tienen un enlace P-O-H, fosfatos que tienen un enlace P-OR o enlace P=O y compuestos de óxido de fosfina.

Los sulfonatos usados en la invención son los representados por la siguiente fórmula (IX):



(IX)

En la fórmula anterior, M es un elemento del grupo 1 al grupo 14 de la tabla periódica.

R^{33} es hidrógeno, un grupo hidrocarburo de 1 a 20 átomos de carbono o un grupo hidrocarburo halogenado de 1 a 20 átomos de carbono.

X es un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo hidrocarburo de 1 a 20 átomos de carbono o un grupo hidrocarburo halogenado de 1 a 20 átomos de carbono. m es un número entero de 1 a 7 y $1 \leqq n \leqq 7$.

En cada una de la figura 1 y la figura 2, se muestra un procedimiento para preparar el catalizador de polimerización de olefinas de la invención.

A continuación, se describe el procedimiento para la polimerización de olefinas.

El procedimiento para la polimerización de olefinas según la invención comprende (co)polimerizar una olefina en presencia del catalizador descrito anteriormente.

En la polimerización, puede seleccionarse cualquier procedimiento de uso y alimentación y cualquier orden de alimentación de los componentes y algunos ejemplos se facilitan a continuación.

(1) Se suministra el compuesto (A-2) de metal de transición (denominado simplemente en lo sucesivo en el presente documento “componente (A)”) y al menos un compuesto (B) seleccionado del compuesto (B-1) organometálico, el oxi-compuesto (B-2) de organoaluminio y el compuesto (B-3) iónico ionizante (denominado simplemente en lo sucesivo en el presente documento “componente (B)”) al reactor de polimerización en un orden arbitrario.

(2) Se suministra un catalizador obtenido poniendo en contacto previamente el componente (A) con el componente (B) al reactor de polimerización.

(3) Se suministran un componente catalizador obtenido poniendo en contacto previamente el componente (A) con el componente (B) y el componente (B) al reactor de polimerización en un orden arbitrario. En este caso, los componentes (B) pueden ser iguales o diferentes.

(4) Se suministran un componente catalizador en el que el componente (A) está soportado en el soporte (C) y el componente (B) al reactor de polimerización en un orden arbitrario.

(5) Se suministran un catalizador en el que el componente (A) y el componente (B) están soportados en el soporte (C) al reactor de polimerización.

(6) Se suministran un componente catalizador en el que el componente (A) y el componente (B) están soportados en el soporte (C) y el componente (B) al reactor de polimerización en un orden arbitrario. En este caso, los componentes (B) pueden ser iguales o diferentes.

(7) Se suministran un componente catalizador en el que el componente (B) está soportado en el soporte (C) y el componente (A) al reactor de polimerización en un orden arbitrario.

(8) Se suministran un componente catalizador en el que el componente (B) está soportado en el soporte (C), el componente (A) y el componente (B) al reactor de polimerización en un orden arbitrario. En este caso, los componentes (B) pueden ser iguales o diferentes.

(9) Se suministran un componente en el que el componente (A) está soportado en el soporte (C) y un componente en el que el componente (B) está soportado en el soporte (C) al reactor de polimerización en un orden arbitrario.

(10) Se suministran un componente en el que el componente (A) está soportado en el soporte (C), un componente en el que el componente (B) está soportado en el soporte (C) y el componente (B) al reactor de polimerización en un orden arbitrario. En este caso, los componentes (B) pueden ser iguales o diferentes.

(11) Se suministran el componente (A), el componente (B) y el componente (D) de compuesto orgánico al reactor de polimerización en un orden arbitrario.

(12) Se suministran un componente obtenido poniendo en contacto previamente el componente (B) con el componente (D) y el componente (A) al reactor de polimerización en un orden arbitrario.

(13) Se suministran un componente en el que el componente (B) y el componente (D) están soportados en el soporte (C) y el componente (A) al reactor de polimerización en un orden arbitrario.

(14) Se suministran un componente catalizador obtenido poniendo en contacto previamente el componente (A) con el componente (B) y el componente (D) al reactor de polimerización en un orden arbitrario.

(15) Se suministran un componente catalizador obtenido poniendo en contacto previamente el componente (A) con el componente (B), el componente (B) y el componente (D) al reactor de polimerización en un orden arbitrario.

(16) Se suministran un componente catalizador obtenido poniendo en contacto previamente el componente (A) con el componente (B) y un componente obtenido poniendo en contacto previamente el componente (B) con el componente (D) al reactor de polimerización en un orden arbitrario.

(17) Se suministran un componente en el que el componente (A) está soportado en el soporte (C), el componente (B) y el componente (D) al reactor de polimerización en un orden arbitrario.

(18) Se suministran un componente en el que el componente (A) está soportado en el soporte (C) y un componente obtenido poniendo en contacto previamente el componente (B) con el componente (D) al reactor de polimerización en un orden arbitrario.

(19) Se suministra un componente catalizador obtenido poniendo en contacto previamente el componente (A), el componente (B) y el componente (D) entre sí al reactor de polimerización.

(20) Se suministran un componente catalizador obtenido poniendo en contacto previamente el componente (A), el componente (B) y el componente (D) entre sí y el componente (B) al reactor de polimerización en un orden arbitrario. En este caso, los componentes (B) pueden ser iguales o diferentes.

(21) Se suministra un catalizador en el que el componente (A), el componente (B) y el componente (D) están soportados en el soporte (C) al reactor de polimerización.

(22) Se suministran un componente catalizador en el que el componente (A), el componente (B) y el componente (D) están soportados en el soporte (C) y el componente (B) al reactor de polimerización en un orden arbitrario. En este caso, los componentes (B) pueden ser iguales o diferentes.

Una olefina puede prepolimerizarse sobre un componente catalizador sólido en el que el componente (A) y el componente (B) están soportados en el soporte (C).

En el procedimiento para la polimerización de olefinas según la invención, una olefina se polimeriza o copolimeriza en presencia del catalizador de polimerización de olefinas descrito anteriormente para obtener un polímero de olefina.

En la presente invención, la polimerización puede llevarse a cabo como cualquier polimerización en fase líquida, tal como polimerización en solución o polimerización en suspensión y polimerización en fase de gas.

Los ejemplos de medios hidrocarburos inertes para su uso en la polimerización en fase líquida incluyen hidrocarburos alifáticos, tales como propano, butano, pentano, hexano, heptano, octano, decano, dodecano y queroseno; hidrocarburos alicíclicos, tales como ciclopentano, ciclohexano y metilciclopentano; hidrocarburos aromáticos, tales como benceno, tolueno y xileno; hidrocarburos halogenados, tales como cloruro de etileno, clorobenceno y diclorometano; y mezclas de estos hidrocarburos. La propia olefina puede usarse como disolvente.

En la polimerización de una olefina usando el catalizador de polimerización de olefinas pueden usarse el componente (A) en una cantidad de normalmente 10^{-12} moles a 10^{-2} moles, preferentemente de 10^{-10} moles a 10^{-3} moles, basándose en 1 litro del volumen de reacción. En la presente invención, aunque se use el componente (A) en una concentración relativamente baja, puede polimerizarse una olefina con una alta actividad de polimerización.

El componente (B-1) puede usarse en una cantidad tal que la proporción molar del componente (B-1) con respecto al átomo (M) de metal de transición en el componente (A) ((B-1)/(M)) llega a ser normalmente de 0,01 a 100.000, preferentemente de 0,05 a 50.000.

El componente (B-2) puede usarse en tal cantidad que la proporción molar del átomo de aluminio en el componente (B-2) con respecto al átomo (M) de metal de transición en el componente (A) ((B-2)/(M)) pasa a ser normalmente de 10 a 500.000, preferentemente de 20 a 100.000.

El componente (B-3) puede usarse en una cantidad tal que la proporción molar del componente (B-3) con respecto al átomo (M) de metal de transición en el componente (A) ((B-3)/(M)) pasa a ser normalmente de 1 a 10, preferentemente de 1 a 5.

El componente (D) puede usarse con respecto al componente (B) en una cantidad tal que para el componente (B-1) la proporción molar de (D)/(B-1) pasa a ser normalmente de 0,01 a 10, preferentemente de 0,1 a 5; para el componente (B-2) la proporción molar del componente (D) con respecto al átomo de aluminio en el componente (B-2) ((D)/(B-2)) pasa a ser normalmente de 0,001 a 2, preferentemente de 0,005 a 1; y para el componente (B-3) la proporción molar de (D)/(B-3) pasa a ser normalmente de 0,01 a 10, preferentemente de 0,1 a 5.

En la polimerización de olefinas usando el catalizador de polimerización de olefinas, la temperatura de polimerización puede estar en el intervalo de normalmente -50 ºC a 200 ºC, preferentemente de 0 ºC a 170 ºC. La presión de polimerización puede estar normalmente en el intervalo de presión atmosférica a 100 kg/cm^2, preferentemente de presión atmosférica a 50 kg/cm^2. La reacción de polimerización puede llevarse a cabo mediante cualquier procedimiento continuo, semicontinuo y discontinuo. La polimerización también puede llevarse a cabo en dos o más fases en condiciones de reacción diferentes.

El peso molecular del polímero resultante puede regularse dejando al hidrógeno estar presente en el sistema de polimerización o cambiando la temperatura de polimerización. El peso molecular también puede regularse cambiando el tipo del componente (B).

Los ejemplos de las olefinas que pueden polimerizarse mediante el uso del catalizador de polimerización de olefinas incluyen:

α-olefinas de 2 a 20 átomos de carbono, tales como etileno, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 3-metil-1-buteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 3-metil-1-penteno, 1-octeno, 1-deceno, 1-dodeceno, 1-tetradeceno, 1-hexadeceno, 1-octadeceno y 1-eicoseno;

cicloolefinas de 3 a 20 átomos de carbono, tales como ciclopenteno, ciclohepteno, norborneno, 5-metil-2-norborneno, tetraciclododeceno y 2-metil-1,4,5,8-dimetano-1,2,3,4,4a,5,8,8a-octahidronaftaleno;

monómeros polares, por ejemplo, ácidos carboxílicos insaturados incluyendo ácidos carboxílicos α,β-insaturados, tales como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido fumárico, anhídrido maleico, ácido itacónico, anhídrido itacónico y ácido biciclo[2,2,1]-5-hepten-2,3-dicarboxílico; sales metálicas de estos ácidos, tales como sales de sodio, sales de potasio, sales de litio, sales de cinc, sales de magnesio y sales de calcio; ésteres carboxílicos insaturados incluyendo ésteres carboxílicos α,β-insaturados, tales como acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de n-propilo, acrilato de isopropilo, acrilato de n-butilo, acrilato de isobutilo, acrilato de terc-butilo, acrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de n-propilo, metacrilato de isopropilo, metacrilato de n-butilo y metacrilato de isobutilo; ésteres vinílicos, tales como acetato de vinilo, propionato de vinilo, caproato de vinilo, caprato de vinilo, laurato de vinilo, estearato de vinilo y trifluoroacetato de vinilo; y ésteres glicidílicos insaturados, tales como acrilato de glicidilo, metacrilato de glicidilo e itaconato de monoglicidilo.

También pueden emplearse vinilciclohexano, dienos y polienos.

Los dienos y los polienos son compuestos cíclicos o de cadena que tienen de 4 a 30 átomos de carbono, preferentemente de 4 a 20 átomos de carbono y que tienen dos o más dobles enlaces. Los ejemplos de tales compuestos incluyen butadieno, isopreno, 4-metil-1,3-pentadieno, 1,3-pentadieno, 1,4-pentadieno, 1,5-hexadieno, 1,4-hexadieno, 1,3-hexadieno, 1,3-octadieno, 1,4-octadieno, 1,5-octadieno, 1,6-octadieno, 1,7-octadieno, etilidennorborneno, vinilnorborneno y diciclopentadieno; 7-metil-1,6-octadieno, 4-etiliden-8-metil-1,7-nonadieno y 5,9-dimetil-1,4,8-decatrieno; compuestos vinilaromáticos incluyendo mono- o polialquilestirenos, tales como estireno, o-metilestireno, m-metilestireno, p-metilestireno, o,p-dimetilestireno, o-etilestireno, m-etilestireno y p-etilestireno; grupos funcionales que contienen derivados de estireno, tales como metoxiestireno, etoxiestireno, ácido vinilbenzoico, vinilbenzoato de metilo, acetato de vinilbencilo, hidroxiestireno, o-cloroestireno, p-cloroestireno y divinilbenceno; y además,

3-fenilpropileno, 4-fenilpropileno y α-metilestireno.

El catalizador de polimerización de olefinas de la invención muestra una alta actividad de polimerización y mediante el uso del catalizador, puede obtenerse un polímero que tiene una distribución de peso molecular limitada. Cuando dos o más clases de olefinas se copolimerizan, puede obtenerse un copolímero de olefina que tiene una distribución de composición limitada.

El catalizador de polimerización de olefinas de la invención también puede usarse para la copolimerización de una α-olefina y un monómero polar. Los ejemplos de las α-olefinas que pueden emplearse en el presente documento

incluyen las mismas α-olefinas de cadena lineal o ramificada de 2 a 30 átomos de carbono, preferentemente de 2 a 20 átomos de carbono, tal como se describen anteriormente. Los ejemplos de los monómeros polares que pueden emplearse en el presente documento incluyen los mismos monómeros que se describen anteriormente.

El catalizador de polimerización de olefinas de la invención también puede usarse para la copolimerización de una α-olefina y un dieno conjugado.

Los ejemplos de las α-olefinas que pueden emplearse en el presente documento incluyen las mismas α-olefinas de cadena lineal o ramificada de 2 a 30 átomos de carbono, preferentemente de 2 a 20 átomos de carbono, tal como se describen anteriormente. De estas, son preferibles el etileno, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno y 1-octeno. Son particularmente preferibles el etileno y propileno. Estas α-olefinas pueden usarse individualmente o en combinación de dos o más clases.

Los ejemplos de los dienos conjugados incluyen dienos conjugados alifáticos de 4 a 30 átomos de carbono, preferentemente de 4 a 20 átomos de carbono, tales como 1,3-butadieno, isopreno, cloropreno, 1,3-ciclohexadieno, 1,3-pentadieno, 4-metil-1,3-pentadieno, 1,3-hexadieno y 1,3-octadieno. Estos dienos conjugados pueden usarse individualmente o en combinación de dos o más clases.

Según la invención, también puede usarse un dieno o polieno no conjugado en la copolimerización de la α-olefina y el dieno conjugado. Los ejemplos de los dienos y polienos no conjugados incluyen 1,4-pentadieno, 1,5-hexadieno, 1,4-hexadieno, 1,4-octadieno, 1,5-octadieno, 1,6-octadieno, 1,7-octadieno, etilidennorborneno, vinilnorborneno, diciclopentadieno, 7-metil-1,6-octadieno, 4-etiliden-8-metil-1,7-nonadieno y 5,9-dimetil-1,4,8-decatrieno.

Ejemplo

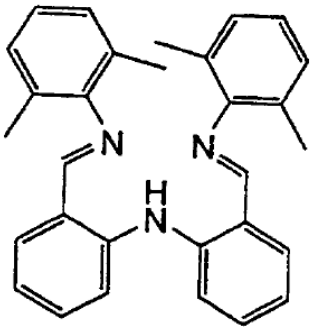
La presente invención se describe adicionalmente con referencia a los siguientes ejemplos, pero debe interpretarse que la invención no está de ningún modo limitada por estos ejemplos.

Las estructuras de los compuestos obtenidos en los ejemplos de síntesis se determinaron mediante RMN de ^{1}H a 270 MHz (Modelo GSH-270 de Japan Electron Optics Laboratory), FT-IR (Modelo FTIR-8200D de SHIMADZU), espectrometría de masas-FD (modelo SX-102A Japan Electron Optics Laboratory), análisis de contenido en metales (análisis mediante el procedimiento de ICP tras calcinación en seco y solución en ácido nítrico diluido, dispositivo: Modelo ICPS-8000 de SHIMADZU) y análisis elemental determinando carbono, hidrógeno y nitrógeno (Modelo CHNO de Helaus). La viscosidad intrínseca (η) se midió en decalina a 135 ºC.

Ejemplo de síntesis 1

Síntesis del compuesto representado por la fórmula (L6)

En un reactor de 500 ml meticulosamente secado y purgado con argón se introdujeron 2,3 g (8,94 mmol) de ácido 2,2'-iminodibenzoico y 50 ml de THF y se enfriaron hasta -20 ºC. A esa temperatura se añadieron gota a gota 90 ml de una solución de THF (0,3 M) de hidruro de bis(1-metilpiperazina-4-il)aluminio con agitación. Entonces, se aumentó la temperatura del sistema y se llevó a cabo la reacción durante 24 horas a reflujo. Se dejó reposar la solución de reacción durante el enfriamiento hasta temperatura ambiente. A la solución, se le añadieron 100 ml de éter dietílico y se añadieron lentamente además 150 ml de agua con enfriamiento con hielo. Se concentró la fase de aceite obtenida mediante separación de fases y se sometió a aislamiento por medio de cromatografía en columna de gel de sílice obteniendo 673 mg de 2,2'-iminodibenzaldehído. En un reactor de 100 ml meticulosamente secado y purgado con argón se introdujeron 650 mg (2,89 mmol) del 2,2'-iminodibenzaldehído, 699 mg (5,77 mmol) de 2,6-dimetilanilina, 50 ml de metanol deshidratado y 0,2 ml de ácido acético y se hicieron reaccionar a temperatura ambiente durante 12 horas. De la solución de reacción se eliminó el disolvente mediante destilación y se sometió el resto a aislamiento por medio de cromatografía en columna de gel de sílice obteniendo 237 mg (rendimiento: 6,1 %) de un compuesto representado por la siguiente fórmula (L6).

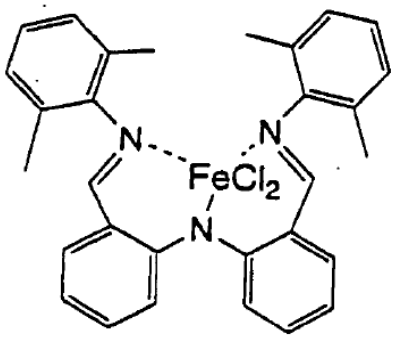


(L6)

RMN de ^1H ($CDCl_3$, δ): 2,21 (s, 12H), 4,96 (s, 1H), 6,37-7,74 (m, 14H), 8,21 (2H)

Síntesis del compuesto representado por la fórmula (d-6)

En un reactor de 30 ml meticulosamente secado y purgado con argón se introdujeron 200 mg (0,46 mmol) del compuesto representado por la fórmula (L6) y 20 ml de THF y se enfriaron hasta -78 ºC y se agitaron. A la mezcla resultante, se le añadieron gota a gota 2,9 ml de una solución de n-butil-litio-hexano-THF (0,16 M) y se calentaron muy lentamente hasta temperatura ambiente y se agitaron durante 1 hora preparando una solución de sal de litio. En un reactor de 30 ml meticulosamente secado y purgado con argón se introdujeron 58,7 mg (0,46 mmol) de cloruro ferroso y 20 ml de THF y se agitaron a temperatura ambiente durante 2 horas y se enfriaron hasta -78 ºC. Después, se añadió gota a gota la solución de sal de litio preparada anteriormente. Tras completar la adición gota a gota se calentó lentamente la solución de reacción hasta temperatura ambiente y se agitó la solución a esa temperatura durante 3 horas. Después, se filtró la solución a través de un filtro de vidrio. Se concentró el filtrado dando 5 ml de un concentrado y se añadieron al mismo 5 ml de n-pentano. Se filtró el precipitado resultante, después se lavó con 10 ml de n-pentano y se secó a presión reducida obteniendo 203 mg (rendimiento: al 85 %) de un compuesto representado por la siguiente fórmula (d-6).



(d-6)

Espectrometría de masas-FD: (M^+) 521

Ejemplo 1 (ejemplo de referencia)

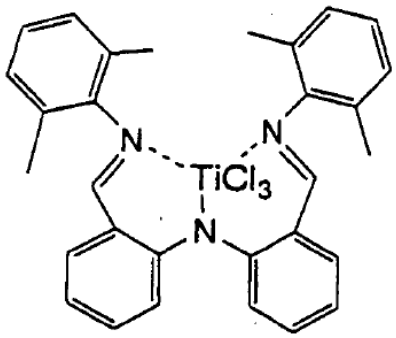
En un autoclave para vidrio de 500 ml meticulosamente purgado con nitrógeno se introdujeron 250 ml de tolueno y se saturaron la fase líquida y la fase gaseosa con 100 l/h de etileno. Después de eso, se añadieron 1,1875 mmol (en cuanto al átomo de aluminio) de metilaluminoxano y entonces se añadieron 0,005 mmol del compuesto representado por la fórmula (d-6) iniciando la polimerización. Se llevó a cabo la reacción a 25 ºC durante 30 minutos en una atmósfera de gas de etileno a presión habitual. Después, se añadió una pequeña cantidad de isobutanol terminando la polimerización. Tras completar la polimerización, se introdujo la mezcla de reacción en una gran cantidad de metanol precipitando una cantidad total de un polímero. Después, se añadió ácido clorhídrico y se filtró la mezcla a través de un filtro de vidrio. Se secó a vacío el polímero resultante a 80 ºC durante 10 horas obteniendo 0,01 g de polietileno. La actividad de polimerización era de 4 kg/mol de Fe·h.

Ejemplo de síntesis 2

Síntesis del compuesto representado por la fórmula (a-6)

En un reactor de 30 ml meticulosamente secado y purgado con argón se introdujeron 100 mg (0,23 mmol) del compuesto representado por la fórmula (L6) y 20 ml de THF y se enfriaron hasta -78 ºC y se agitaron. A la mezcla resultante se le añadieron gota a gota 1,5 ml de una solución de n-butil-litio-hexano-THF (0,16 M) y se calentaron lentamente hasta temperatura ambiente y se agitaron durante 1 hora preparando una solución de sal de litio. En un reactor de 30 ml meticulosamente secado y purgado con argón se introdujeron 43,6 mg (0,23 mmol) de tetracloruro de titanio y 20 ml de THF y se agitaron a temperatura ambiente durante 2 horas y se enfriaron hasta -78 ºC. Después, se añadió gota a gota la solución de sal de litio preparada anteriormente. Tras completar la adición gota a gota, se calentó lentamente la solución de reacción hasta temperatura ambiente y se agitó la solución a esa temperatura durante 3 horas. Después, se filtró la solución a través de un filtro de vidrio. Se concentró el filtrado dando 5 ml de un concentrado y se añadieron al mismo 5 ml de n-pentano. Se filtró el precipitado resultante, después se lavó con 10 ml de n-pentano y se secó a presión reducida obteniendo 83 mg (rendimiento: 62 %) de un compuesto representado por la siguiente fórmula (a-6).

Espectrometría de masas-FD: (M^+) 584



(a-6)

Ejemplo 2

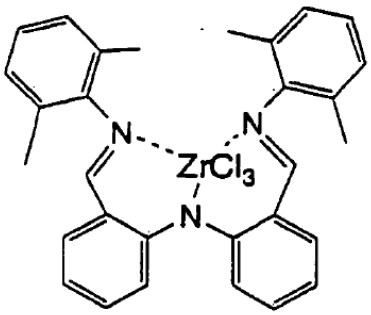
En un autoclave para vidrio de 500 ml meticulosamente purgado con nitrógeno, se introdujeron 250 ml de tolueno y se saturaron la fase líquida y la fase gaseosa con 100 l/h de etileno. Después de eso, se añadieron 1,1875 mmol (en cuanto al átomo de aluminio) de metilaluminoxano y después se añadieron 0,005 mmol del compuesto representado por la fórmula (a-6) iniciando la polimerización. Se llevó a cabo la reacción a 25 ºC durante 30 minutos en una atmósfera de gas de etileno a presión habitual. Después, se añadió una pequeña cantidad de isobutanol terminando la polimerización. Tras completar la polimerización, se introdujo la mezcla de reacción en una gran cantidad de metanol precipitando una cantidad total de un polímero. Después, se añadió ácido clorhídrico y se filtró la mezcla a través de un filtro de vidrio. Se secó a vacío el polímero resultante a 80 ºC durante 10 horas obteniendo 0,05 g de polietileno. La actividad de polimerización era de 21 kg/mol de Ti·h.

Ejemplo de síntesis 3

Síntesis del compuesto representado por la fórmula (b-6)

En un reactor de 30 ml meticulosamente secado y purgado con argón se introdujeron 200 mg (0,23 mmol) del compuesto representado por la fórmula (L6) y 20 ml de THF y se enfriaron hasta -78 ºC y se agitaron. A la mezcla resultante se le añadieron gota a gota 1,5 ml de una solución de n-butil-litio-hexano-THF (0,16 M) y se calentaron lentamente hasta temperatura ambiente y se agitaron durante 1 hora preparando una solución de sal de litio. En un reactor de 30 ml meticulosamente secado y purgado con argón, se introdujeron 53,6 mg (0,23 mmol) de tetracloruro de circonio y 20 ml de THF y se agitaron a temperatura ambiente durante 2 horas y se enfriaron hasta -78 ºC. Después, se añadió gota a gota la solución de sal de litio preparada anteriormente. Tras completar la adición gota a gota se calentó lentamente la solución de reacción hasta temperatura ambiente y se agitó la solución a esa temperatura durante 3 horas. Después, se filtró la solución a través de un filtro de vidrio. Se concentró el filtrado dando 5 ml de un concentrado y se añadieron al mismo 5 ml de n-pentano. Se filtró el precipitado resultante, después se lavó con 10 ml de n-pentano y se secó a presión reducida obteniendo 53 mg (rendimiento: 37 %) de un compuesto representado por la siguiente fórmula (b-6).

Espectrometría de masas-FD: (M^+) 626



(b-6)

Ejemplo 3

En un autoclave para vidrio de 500 ml meticulosamente purgado con nitrógeno se introdujeron 250 ml de tolueno y se saturaron la fase líquida y la fase gaseosa con 100 l/h de etileno. Después de eso, se añadieron 1,1875 mmol (en cuanto al átomo de aluminio) de metilaluminoxano y después se añadieron 0,005 mmol del compuesto representado por la fórmula (d-6) iniciando la polimerización. Se llevó a cabo la reacción a 25 ºC durante 30 minutos en una atmósfera de gas de etileno a presión atmosférica. Después, se añadió una pequeña cantidad de isobutanol terminando la polimerización. Tras completar la polimerización se introdujo el producto de reacción en una gran cantidad de metanol precipitando una cantidad total de un polímero. Después, se añadió ácido clorhídrico y se filtró

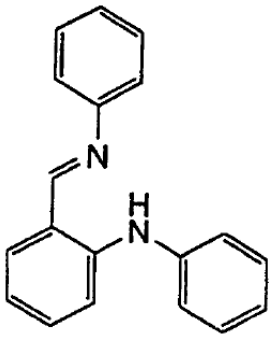
la mezcla a través de un filtro de vidrio. Se secó a vacío el polímero resultante a 80 ºC durante 10 horas obteniéndose 0,12 g de polietileno. La actividad de polimerización era de 42 kg/mol de Zr·h.

Ejemplo de síntesis 4

Síntesis del compuesto representado por la fórmula (L7)

En argón, se añadió gota a gota una solución de 2,0 g (16,8 mmol) de antranilo en 10 ml de THF a temperatura ambiente a 100 ml de una solución en THF de cloruro de fenilcinc preparada a partir de 36 ml (33,8 mmol) de una solución de fenil-litio (0,94 mmol/ml) y 4,63 g (34 mmol) de cloruro de cinc. Tras agitar durante 12 horas, se añadieron 5 ml de ácido clorhídrico 6 N y después 50 ml de una solución acuosa de Na_2CO_3 al 10 % terminando la reacción. Se llevaron a cabo la separación de la fase orgánica, la eliminación del disolvente mediante destilación y la purificación en columna obteniendo 2,20 g (11,2 mmol, rendimiento: 67 %) del compuesto de formilo correspondiente como cristales amarillos.

Se disolvieron 0,79 g (4,0 mmol) del compuesto de formilo obtenido anteriormente en 1,0 g (10,0 mmol) de ciclohexilamina y se agitó la solución a temperatura ambiente durante 12 horas. Se secó a vacío el líquido de la mezcla eliminando el exceso de ciclohexilamina, mediante lo que se obtuvieron 1,13 g (4,0 mmol, rendimiento: 100 %) de un compuesto representado por la siguiente fórmula (L7) como un aceite amarillo.

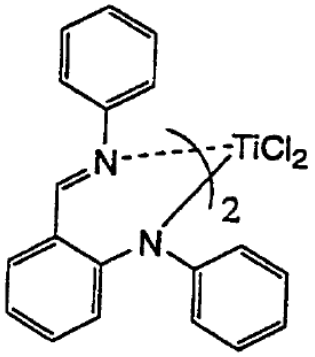


(L7)

RMN de ^1H ($CDCl_3$): 1,2-2,0 (m, 10H), 3,19 (dt, 1H), 6,7-7,4 (m, 9H), 8,43 (s, 1H), 11,47 (sa, 1H)

Síntesis del compuesto representado por la fórmula (a-7)

En un reactor de 100 ml meticulosamente secado y purgado con argón, se introdujeron 0,56 g (2,0 mmol) del compuesto representado por la fórmula (L7) y 10 ml de éter dietílico y se enfriaron hasta -78 ºC y se agitaron. A la mezcla resultante, se le añadieron gota a gota 1,24 ml de n-butil-litio (solución en hexano 1,61 N, 2,0 mmol) a lo largo de un periodo de 5 minutos y se calentaron lentamente hasta temperatura ambiente preparando una solución de sal de litio. Se añadió la solución gota a gota a una mezcla de 2,0 ml de una solución de decano-tetracloruro de titanio 0,5 N y éter dietílico, habiéndose enfriado dicha mezcla hasta -78 ºC. Se calentó lentamente la solución hasta temperatura ambiente y se agitó durante 12 horas. Después, se filtró la solución de reacción y se lavó con cloruro de metileno. Se eliminó el disolvente mediante destilación del filtrado. Se sometió el sólido resultante a reprecipitación con éter dietílico/hexano obteniendo 0,21 g (rendimiento: 31 %) de un compuesto representado por la siguiente fórmula (a-7) como un polvo de color marrón rojizo.



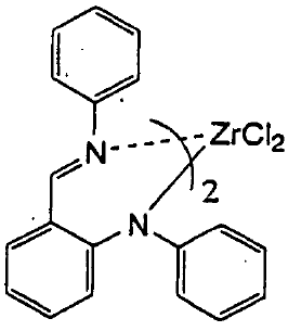
(a-7)

RMN de ^1H ($CDCl_3$): 0,9-2,4 (m, 20H), 3,3-3,6 (m, 2H), 6,8-7,8 (m, 18H), 8,60 (sa, 2H)

Ejemplo de síntesis 5

Síntesis del compuesto representado por la fórmula (b-7)

En un reactor de 100 ml meticulosamente secado y purgado con argón, se introdujeron 0,56 g (2,0 mmol) del compuesto representado por la fórmula (L7) y 5 ml de éter dietílico y se enfriaron hasta -78 ºC y se agitaron. A la mezcla resultante se le añadieron gota a gota 1,24 ml de n-butil-litio (solución en hexano 1,61 N, 2,0 mmol) a lo largo de un periodo de 5 minutos y se calentaron lentamente hasta temperatura ambiente preparando una solución de sal de litio. Se añadió la solución gota a gota a una solución en THF de 0,38 g (1,0 mmol) de un complejo de tetracloruro de circonio/2THF, habiéndose enfriado dicha solución en THF hasta -78 ºC. Se calentó lentamente la solución resultante hasta temperatura ambiente y se agitó durante 12 horas. Después, se eliminó el disolvente mediante destilación y se lavó el sólido resultante con cloruro de metileno y se filtró. Se eliminó el disolvente mediante destilación del filtrado y volvió a suspenderse el sólido resultante en hexano obteniendo 0,37 g (rendimiento: 52 %) de un compuesto representado por la siguiente fórmula (b-7) como un polvo naranja.



(b-7)

RMN de ^{1}H ($CDCl_3$): 1,0-2,0 (m, 20H), 3,7-3,98 (m, 2H), 6,8-7,5 (m, 18H), 8,1-8,3 (m, 2H)

EM-DF (M^+): 716

Ejemplo 4

En un autoclave para vidrio de 500 ml meticulosamente purgado con nitrógeno, se introdujeron 250 ml de tolueno y se saturaron la fase líquida y la fase gaseosa con etileno. Después de eso, se añadieron 1,25 mmol (en cuanto al átomo de aluminio) de metilaluminoxano y después se añadieron 0,005 mmol del compuesto representado por la fórmula (a-7) iniciando la polimerización. Se llevó a cabo la reacción a 25 ºC durante 30 minutos en una atmósfera de gas de etileno a presión atmosférica. Tras completarse la polimerización, se introdujo la mezcla de reacción en una gran cantidad de metanol precipitando una cantidad total de un polímero. Después, se añadió ácido clorhídrico y se filtró la mezcla a través de un filtro de vidrio. Se secó a vacío el polímero resultante a 80 ºC durante 10 horas obteniendo 0,09 g de polietileno (PE).

La actividad de polimerización era de 40 kg/mol de Ti·h y la viscosidad intrínseca (η) del polietileno era de 11,0 dl/g.

Ejemplo 5

En un autoclave para vidrio de 500 ml meticulosamente purgado con nitrógeno se introdujeron 250 ml de tolueno y se saturaron la fase líquida y la fase gaseosa con etileno. Después de eso, se añadieron 0,25 mmol de triisobutilaluminio y después se añadieron 0,005 mmol del compuesto representado por la fórmula (a-7) y 0,006 mmol de tetraquis(pentafluorofenil)borato de trifenilcarbenio iniciando la polimerización. Se llevó a cabo la reacción a 25 ºC durante 15 minutos en una atmósfera de gas de etileno a presión atmosférica. Después de que se completó la polimerización, se introdujo la mezcla de reacción en una gran cantidad de metanol precipitando una cantidad total de un polímero. Después, se añadió ácido clorhídrico y se filtró la mezcla a través de un filtro de vidrio. Se secó a vacío el polímero resultante a 80 ºC durante 10 horas obteniendo 0,15 g de polietileno (PE).

La actividad de polimerización era de 120 kg/mol de Ti·h y la viscosidad intrínseca (η) del polietileno era de 30,2 dl/g.

Ejemplo 6

En un autoclave para vidrio de 500 ml meticulosamente purgado con nitrógeno, se introdujeron 250 ml de tolueno y se saturaron la fase líquida y la fase gaseosa con etileno. Después de eso, se añadieron 1,25 mmol (en cuanto al átomo de aluminio) de metilaluminoxano y entonces se añadieron 0,005 mmol del compuesto representado por la fórmula (b-7) iniciando la polimerización. Se llevó a cabo la reacción a 25 ºC durante 30 minutos en una atmósfera de gas de etileno a presión atmosférica. Tras completar la polimerización, se introdujo la mezcla de reacción en una gran cantidad de metanol precipitando una cantidad total de un polímero. Después, se añadió ácido clorhídrico y se filtró la mezcla a través de un filtro de vidrio. Se secó a vacío el polímero resultante a 80 ºC durante 10 horas

obteniendo 0,08 g de polietileno (PE).

La actividad de polimerización era de 30 kg/mol de Zr·h y la viscosidad intrínseca (η) del polietileno era de 16,9 dl/g.

Ejemplo 7

En un autoclave para vidrio de 500 ml meticulosamente purgado con nitrógeno se introdujeron 250 ml de tolueno y se saturaron la fase líquida y la fase gaseosa con etileno. Después de eso, se añadieron 0,25 mmol de triisobutilaluminio y luego se añadieron 0,005 mmol del compuesto representado por la fórmula (b-7) y 0,006 mmol de tetraquis(pentafluorofenil)borato de trifenilcarbenio iniciando la polimerización.

Se llevó a cabo la reacción a 25 ºC durante 20 minutos en una atmósfera de gas de etileno a presión atmosférica. Tras completar la polimerización se introdujo la mezcla de reacción en una gran cantidad de metanol precipitando una cantidad total de un polímero. Después, se añadió ácido clorhídrico y se filtró la mezcla a través de un filtro de vidrio. Se secó a vacío el polímero resultante a 80 ºC durante 10 horas obteniendo 0,33 g de polietileno (PE).

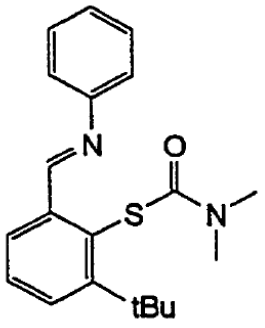
La actividad de polimerización era de 200 kg/mol de Zr·h y la viscosidad intrínseca (η) del polietileno era de 9,44 dl/g.

Ejemplo de síntesis 6

Síntesis del compuesto representado por la fórmula (L8)

En un reactor de 50 ml purgado con nitrógeno, se introdujeron 1,32 g (al 60 % en aceite, 33,0 mmol) de hidruro de sodio y 10 ml de DMF y se añadió lentamente gota a gota una solución de 5,63 g (30,0 mmol) de 3-t-butilsalicilaldehído en 5 ml de DMF con enfriamiento con hielo. Se agitó la mezcla a temperatura ambiente durante 30 minutos y después se añadió gota a gota una solución en DMF de 4,82 g (39,0 mmol) de cloruro de dimetiltiocarbamoílo. Se agitó la mezcla resultante a temperatura ambiente durante la noche, después se trató con agua y se sometió a purificación en columna obteniendo 5,39 g de un sólido amarillo.

En nitrógeno, se trataron con calor 4,50 g del sólido amarillo a 130 ºC, mediante lo que se produjo la reacción de intercambio del átomo de oxígeno por el átomo de azufre. Se sometió el sólido resultante a purificación en columna y se disolvió en 30 ml de etanol. Se hizo reaccionar la solución con 0,90 g (9,68 mmol) de anilina a temperatura ambiente durante 5,5 horas en presencia de 0,1 ml de ácido acético y después se sometió a purificación en columna obteniendo 0,21 g (0,62 mmol, rendimiento: 13 %) de un compuesto representado por la siguiente fórmula (L8) como cristales blancos.

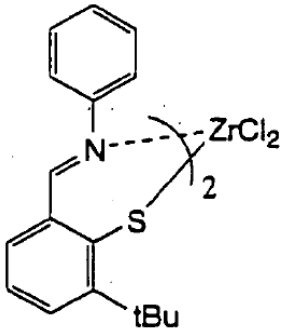


(L8)

RMN de ^{1}H ($CDCl_3$,): 1,40 (s, 9H), 3,01 (s, 3H), 3,22 (s, 3H), 6,6-8,0 (m, 8H), 8,38 (s. 1H)

Síntesis del compuesto representado por la fórmula (b-8)

En un reactor de 100 ml meticulosamente secado y purgado con argón se disolvieron 0,04 g (0,11 mmol) de un complejo de tetracloruro de circonio/2THF en 5 ml de THF y se enfrió la solución hasta -78 ºC. A la solución se le añadió gota a gota una solución de 0,11 g (0,22 mmol) del compuesto representado por la fórmula (L8) en 5 ml de THF y se calentaron hasta temperatura ambiente y se agitaron durante 4 días. Tras eliminar el disolvente mediante destilación se lavó el sólido resultante con cloruro de metileno y se filtró. A partir del filtrado, se eliminó el disolvente mediante destilación y volvió a suspenderse el sólido resultante en hexano obteniendo un compuesto representado por la siguiente fórmula (b-8) como un polvo amarillo.



(b-8)

EM-DF (M^+): 698

Ejemplo 8

En un autoclave para vidrio de 500 ml meticulosamente purgado con nitrógeno se introdujeron 250 ml de tolueno y se saturaron la fase líquida y la fase gaseosa con etileno. Después de eso, se añadieron 1,25 mmol (en cuanto al átomo de aluminio) de metilaluminoxano y entonces se añadieron 0,005 mmol del compuesto representado por la fórmula (b-8) iniciando la polimerización. Se llevó a cabo la reacción a 25 ºC durante 30 minutos en una atmósfera de gas de etileno a presión atmosférica. Tras completarse la polimerización se introdujo la mezcla de reacción en una gran cantidad de metanol precipitando una cantidad total de un polímero. Después, se añadió ácido clorhídrico y se filtró la mezcla a través de un filtro de vidrio. Se secó a vacío el polímero resultante a 80 ºC durante 10 horas obteniendo 0,35 g de polietileno.

La actividad de polimerización era de 140 kg/mol de Zr·h y la viscosidad intrínseca (η) del polietileno era de 4,2 dl/g.

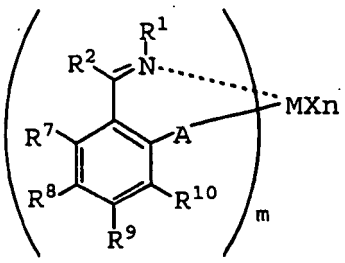
Ejemplo 9

En un autoclave para vidrio de 500 ml meticulosamente purgado con nitrógeno, se introdujeron 250 ml de tolueno y se saturaron la fase líquida y la fase gaseosa con etileno. Después de eso, se añadieron 0,25 mmol de triisobutilaluminio y después se añadieron 0,005 mmol del compuesto representado por la fórmula (b-8) y 0,006 mmol de tetraquis(pentafluorofenil)borato de trifenilcarbenio iniciando la polimerización. Se llevó a cabo la reacción a 25 ºC durante 1 hora en una atmósfera de gas de etileno a presión atmosférica. Tras completarse la polimerización, se introdujo la mezcla de reacción en una gran cantidad de metanol precipitando una cantidad total de un polímero. Entonces, se añadió ácido clorhídrico y se filtró la mezcla a través de un filtro de vidrio. Se secó a vacío el polímero resultante a 80 ºC durante 10 horas obteniendo 0,30 g de polietileno (PE).

La actividad de polimerización era de 60 kg/mol de Zr·h y la viscosidad intrínseca (η) del polietileno era de 9,2 dl/g.

REIVINDICACIONES

1. Un catalizador de polimerización de olefinas que comprende un compuesto (A-2) de metal de transición representado por la siguiente fórmula (II-b):



(II-b)

en la que M es un átomo de metal de transición seleccionado del grupo constituido por titanio, circonio y hafnio,

m es un número entero de 1 a 6,

A es un átomo de oxígeno, un átomo de azufre, un átomo de selenio o un átomo de nitrógeno que tiene un sustituyente R^6,

R^1, R^2 y R^6 a R^{10} pueden ser iguales o diferentes, siendo cada uno un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo hidrocarburo, un grupo residual de compuesto heterocíclico, un grupo que contiene oxígeno, un grupo que contiene nitrógeno, un grupo que contiene boro, un grupo que contiene azufre, un grupo que contiene fósforo, un grupo que contiene silicio, un grupo que contiene germanio o un grupo que contiene estaño, dos o más de ellos pueden estar unidos entre sí formando un anillo y cuando m es 2 o mayor, los R^1, R^2, R^6, R^7, R^8, R^9 o R^{10} pueden ser iguales o diferentes y un grupo de R^1, R^2 y R^6 a R^{10} pueden ser iguales o diferentes y un grupo de R^1, R^2 y R^6 a R^{10} contenido en un ligando y un grupo de R^1, R^2 y R^6 a R^{10} contenido en otros ligandos pueden estar unidos,

cuando m es 1, A es un átomo de azufre, un átomo de selenio o un átomo de nitrógeno que tiene un sustituyente R^6 y

cuando m es 2 o mayor, los A pueden ser iguales o diferentes, siendo cada uno un átomo de oxígeno, un átomo de azufre, un átomo de selenio o un átomo de nitrógeno que tiene un sustituyente R^6 y al menos un A es un átomo de azufre, un átomo de selenio o un átomo de nitrógeno que tiene un sustituyente R^6,

n es un número tal que que la suma de n + m satisfaga la valencia de M y

X es un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo hidrocarburo, un grupo que contiene oxígeno, un grupo que contiene azufre, un grupo que contiene nitrógeno, un grupo que contiene boro, un grupo que contiene aluminio, un grupo que contiene fósforo, un grupo que contiene halógeno, un grupo residual de compuesto heterocíclico, un grupo que contiene silicio, un grupo que contiene germanio o un grupo que contiene estaño y cuando n es 2 o mayor, los X pueden ser iguales o diferentes y los X pueden estar unidos entre sí formando un anillo;

y comprendiendo adicionalmente un compuesto (B) seleccionado del grupo constituido por:

(B-1) un compuesto organometálico,

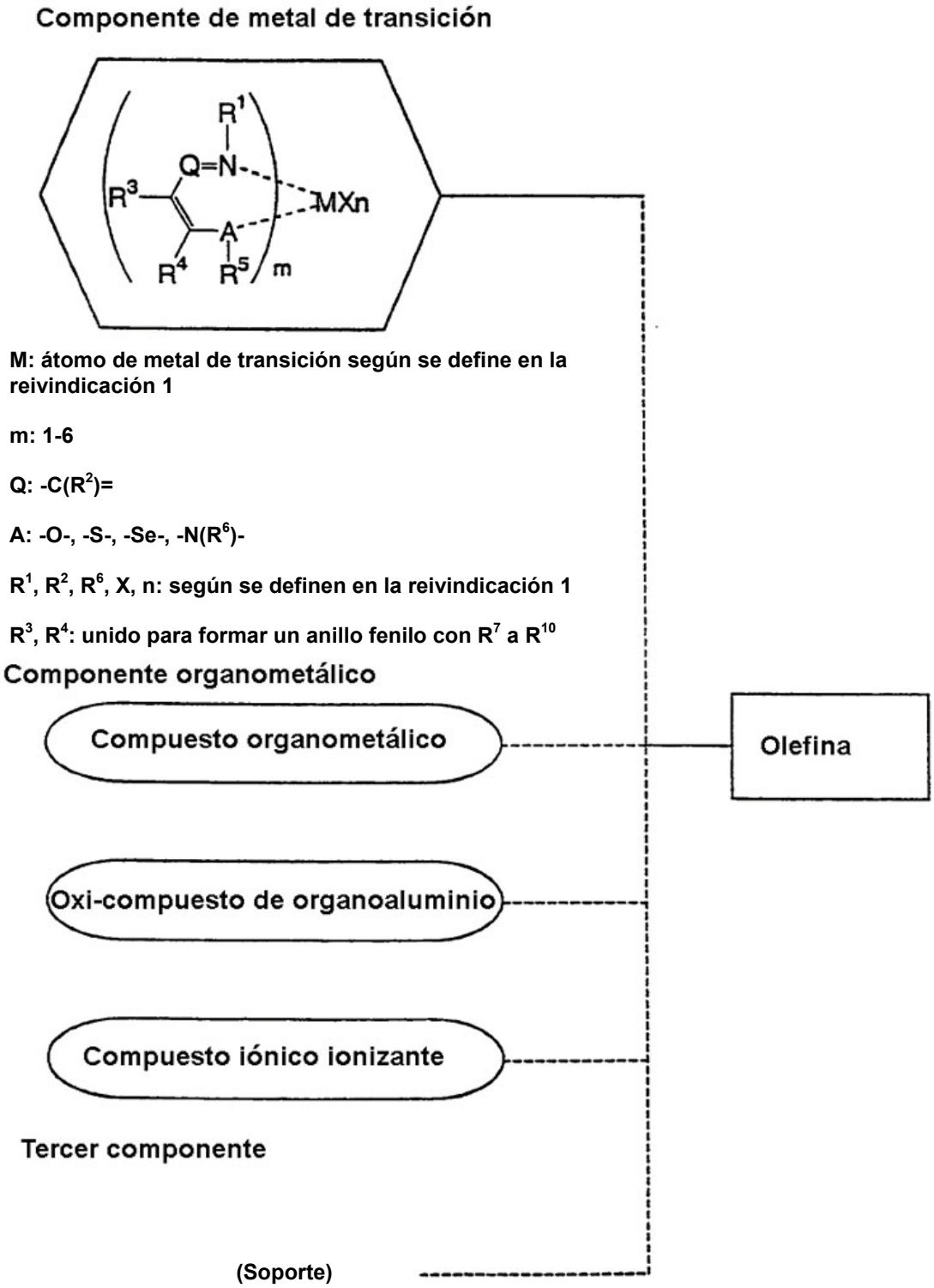
(B-2) un oxi-compuesto de organoaluminio y

(B-3) un compuesto que reacciona con el compuesto (A-2) de metal de transición para formar un par iónico.

2. El catalizador de polimerización de olefinas según la reivindicación 1, que comprende además un soporte (C).

3. Un procedimiento para la polimerización de olefinas, que comprende polimerizar o copolimerizar una olefina en presencia del catalizador de polimerización de olefinas según la reivindicación 1 o 2.

Fig. 1


Componente de metal de transición
R1
Q=N
R3
MXn
A
R4
R5
m
M: átomo de metal de transición según se define en la reivindicación 1
m: 1-6
Q: -C(R2)=
A: -O-, -S-, -Se-, -N(R6)-
R1, R2, R6, X, n: según se definen en la reivindicación 1
R3, R4: unido para formar un anillo fenilo con R7 a R10
Componente organometálico
Compuesto organometálico
Olefina
Oxi-compuesto de organoaluminio
Compuesto iónico ionizante
Tercer componente
(Soporte)