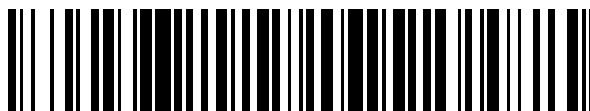


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 427 120**

51 Int. Cl.:

C08F 4/6592 (2006.01)

C08F 10/00 (2006.01)

C07D 209/08 (2006.01)

C07D 215/12 (2006.01)

C07F 17/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.03.2007 E 07715601 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.04.2013 EP 1999165**

54 Título: **Complejo de metal de transición, composición catalizadora que lo comprende y polímero de olefina que utiliza la composición catalizadora**

30 Prioridad:

24.03.2006 KR 20060026992

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

28.10.2013

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**LEE, CHOONG-HOON;
LEE, EUN-JUNG;
JUNG, SEUNGWHAN;
LEE, BORAM;
LEE, JUNG-A y
LEE, BUN-YEOUL**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 427 120 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

Complejo de metal de transición, composición catalizadora que lo comprende y polímero de olefina que utiliza la composición catalizadora.

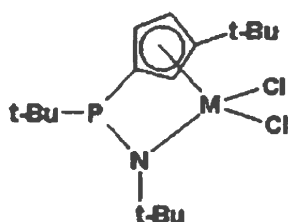
SECTOR TÉCNICO

- 5 La presente invención se refiere a un nuevo complejo de metal de transición en el que se coordina un ligando monociclopentadienilo en el que se introduce un grupo amido, una composición de catalizador que incluye el mismo, y un polímero de olefina que utiliza la composición de catalizador, y de forma más particular, a un complejo de metal de transición nuevo que contiene un puente fenileno, una composición de catalizador que contiene el mismo, y un polímero de olefina que utiliza dicha composición de catalizador.

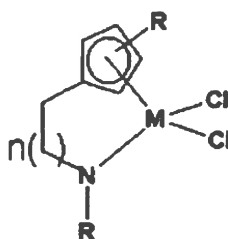
10 TECNICA ANTERIOR

- A principios de la década de 1990, Dow Chemical Co desarrolló $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_4\text{C}_5)(\text{N}t\text{Bu})\text{TiCl}_2$ (Catalizador de geometría restringida, en adelante denominado CGC) (Patente US nº 5.064.802). El CGC muestra unas propiedades excelentes en la reacción de copolimerización de etileno y α -olefina en comparación con los catalizadores metalocenos convencionales. Por ejemplo, (1) el CGC puede utilizarse para formar polímeros de alto peso molecular debido a su elevada reactividad a temperaturas de polimerización elevadas, y (2) el CGC puede utilizarse para la copolimerización de α -olefinas de alto impedimento estérico, tales como el 1-hexeno y el 1-octeno. Debido a la gran cantidad de propiedades útiles, además de las anteriormente descritas, obtenidas de la utilización del CGC, la investigación sobre la síntesis de derivados del CGC como catalizadores de la polimerización ha aumentado de forma substancial tanto en el ámbito académico como en el industrial.

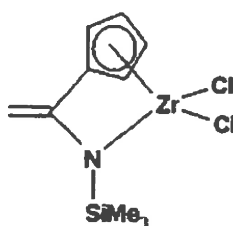
- 20 Por ejemplo, se han llevado a cabo la síntesis de complejos de metal que contienen otros puentes diferentes al puente de silicio y que contienen un sustituyente de nitrógeno, y la polimerización utilizando estos complejos de metal. Como ejemplos de dichos compuestos de metal se incluyen los complejos 1 a 4 (Chem. Rev. 2003, 103, 283).



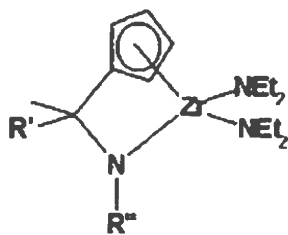
(1)



(2)



(3)

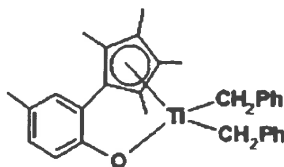


(4)

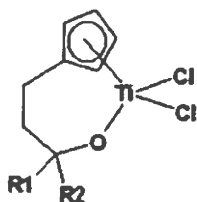
Los complejos 1 a 4 contienen respectivamente un puente de fósforo, un puente de etileno o propileno, un puente de metilideno y un puente de metileno en lugar del puente de silicio de la estructura del CGC. Sin embargo, estos complejos muestran una actividad baja o una capacidad de copolimerización pobre cuando se polimeriza etileno o se copolimerizan etileno y α -olefina, en comparación con el CGC.

5

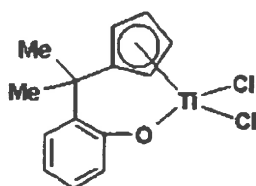
Además, el ligando amino en el CGC puede ser sustituido por un ligando óxido. Algunos de estos complejos se han utilizado para la copolimerización. Como ejemplos de dichos complejos se incluyen las fórmulas siguientes:



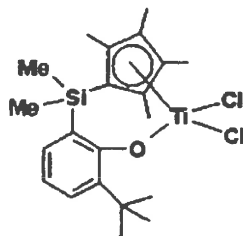
(5)



(6)



(7)



(8)

10 En el complejo 5, desarrollado por T.J. Marks y otros, se enlaza mediante un puente un derivado ciclopentadieno (Cp) con un ligando óxido mediante un grupo orto-fenileno (Organometallics 1997, 16, 5958). Mu y otros sugirieron un complejo con el mismo puente y la polimerización utilizando dicho complejo (Organometallics 2004, 23, 540). Rothwell y otros (Chem. Commun. 2003, 1034) han desarrollado un complejo en el cual se enlaza mediante un puente un ligando indenilo a un ligando óxido mediante un grupo orto-fenileno. En el complejo 6, desarrollado por

Whitby y otros, se enlaza mediante un puente un derivado ciclopentadienilo con un ligando óxido mediante tres átomos de carbono (Organometallics 1999, 18, 348). Se ha notificado que el complejo 6 muestra reactividad en la polimerización sidiotáctica de poliestileno. Hessen y otros (Organometallics 1998, 17, 1652) han desarrollado complejos similares al complejo 6. El complejo 7, desarrollado por Rau y otros, muestra reactividad cuando se utiliza para la polimerización del etileno y la copolimerización de etileno/1-hexeno a temperatura y presión elevadas (210°C, 150 Mpa) (J. Organomet. Chem. 2000, 608, 71). El complejo 8, de estructura similar al complejo 7 y desarrollado por Sumitomo Co. (Patente US nº 6.548.686), puede utilizarse para la polimerización a temperaturas y presiones elevadas.

Sin embargo, solamente algunos de estos catalizadores descritos en el párrafo anterior se utilizan a nivel comercial. Por lo tanto, sigue existiendo la necesidad de desarrollar un catalizador que induzca un rendimiento de polimerización elevado.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCIÓN

Solución técnica

La presente invención da a conocer un nuevo complejo de metal de transición que posee un puente de fenileno.

La presente invención también da a conocer un nuevo compuesto orgánico basado en aminas.

La presente invención también da a conocer una composición de catalizador que incluye el complejo de metal de transición.

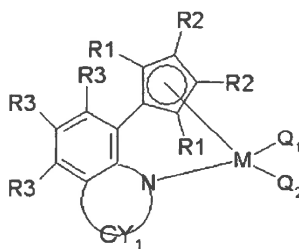
La presente invención también da a conocer un método para la preparación de la composición de catalizador.

La presente invención también da a conocer un método para la preparación de un polímero de olefina utilizando la composición de catalizador.

La presente invención también da a conocer un polímero de olefina preparado utilizando el método.

Según un aspecto de la presente invención, se da a conocer un complejo de metal de transición representado por la fórmula 1 siguiente.

Fórmula 1



En la que, R₁ y R₂ son ambos de forma independiente un átomo de hidrógeno; un radical alquilo C₁₋₂₀, arilo C₆₋₂₀, o sililo; un radical alquenilo C₂₋₂₀, alquilarilo C₇₋₂₀, o arilalquilo C₇₋₂₀; o un radical metaloide del grupo 14 sustituido con un hidrocarbilo C₁₋₂₀, de manera que R₁ y R₂ pueden conectarse entre sí mediante un radical alquilideno que contiene un radical alquilo C₁₋₂₀ o arilo para formar un anillo;

cada uno de los R₃ es de forma independiente un átomo de hidrógeno, o un radical halógeno; o un radical alquilo C₁₋₂₀, arilo C₆₋₂₀, alcoxi C₁₋₂₀ o ariloxi C₆₋₂₀ o amido, de manera que pueden conectarse entre sí al menos dos R₃ formando un anillo alifático o aromático;

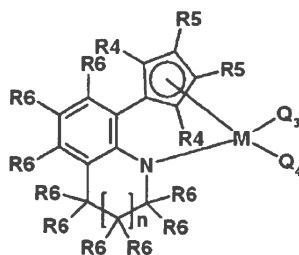
CY₁ es un anillo alifático o aromático sustituido o no sustituido;

M es un metal de transición del grupo 4; y

Q₁ y Q₂ son ambos de forma independiente un radical halógeno, un radical alquilamido C₁₋₂₀ o arilamido C₆₋₂₀; un radical alquilo C₁₋₂₀, alquenilo C₂₋₂₀, arilo C₆₋₂₀, alquilarilo C₇₋₂₀ o arilalquilo C₇₋₂₀; o un radical alquilideno C₁₋₂₀.

El complejo de metal de transición representado por la fórmula 1 puede representarse por la fórmula 2 siguiente.

Fórmula 2



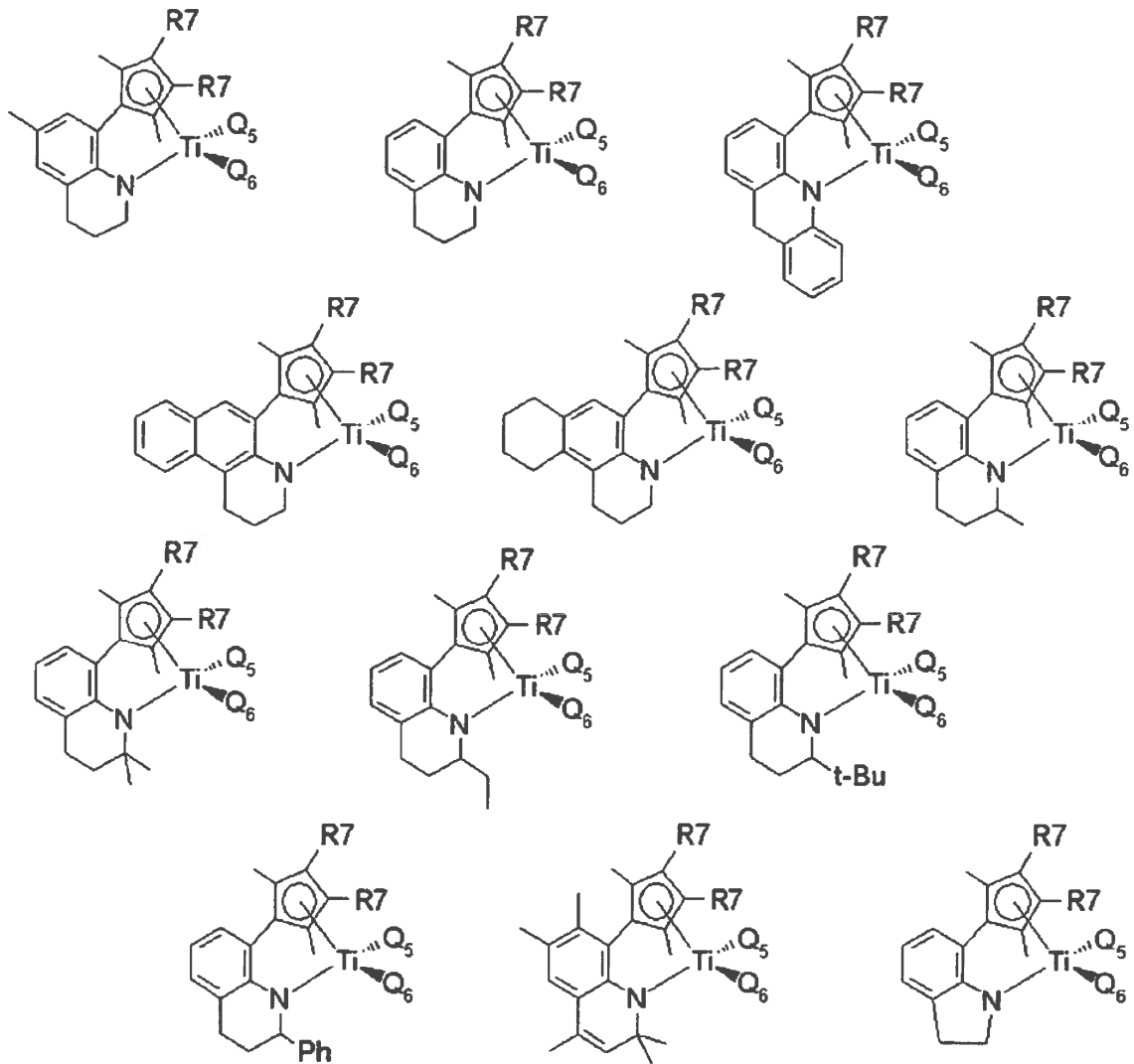
En la que, R_4 y R_5 son ambos de forma independiente un átomo de hidrógeno; o un radical alquilo C_{1-20} , arilo C_{6-20} , o sililo

- 5 cada uno de los R_6 es de forma independiente un átomo de hidrógeno; o un radical alquilo C_{1-20} , arilo C_{6-20} ; un radical alquenilo C_{7-20} , alquilarilo C_{2-20} o arilalquilo C_{7-20} ; o un radical alcoxilo C_{1-20} o ariloxilo C_{6-20} o amido, de manera que pueden conectarse entre sí al menos dos R_6 formando un anillo alifático o aromático;

Q_3 y Q_4 son ambos de forma independiente un radical halógeno, un radical alquilamido C_{1-20} o arilamido C_{6-20} ; o un radical alquilo C_{1-20} ; n es un número entero tal como 0 ó 1; y

- 10 M es un metal de transición del grupo 4.

El complejo de metal de transición representado por la fórmula 1 puede representarse por cualquiera de las fórmulas siguientes.

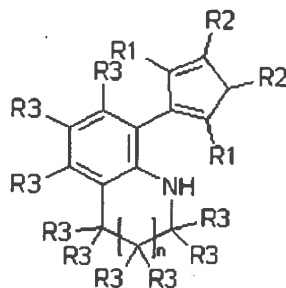


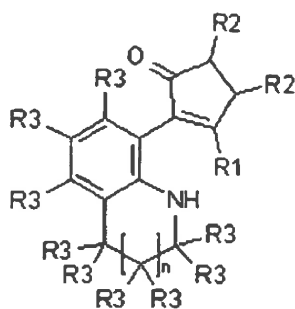
En las que, cada uno de los R₇ son de forma independiente un átomo de hidrógeno o un radical metilo, y

- 5 Q₅ y Q₆ son ambos de forma independiente un radical metilo, dimetilamido o cloruro.

Según otro aspecto de la presente invención, se da a conocer un compuesto basado en aminas representado por las fórmulas 3 y 4 siguientes.

Fórmula 3, Fórmula 4

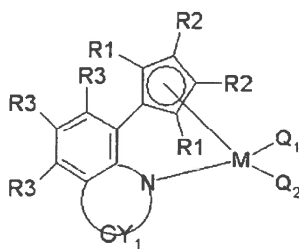




En las que, R_1 , R_2 y R_3 son tal como se ha descrito anteriormente. Y n es un número entero tal como 0 ó 1.

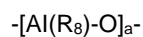
- 5 Según otro aspecto de la presente invención, se da a conocer una composición de catalizador que incluye: un complejo de metal de transición representado por la fórmula 1, y al menos un compuesto cocatalizador seleccionado del grupo formado por los compuestos representados por las fórmulas 5, 6 y 7 siguientes.

Fórmula 1



En la que CY_1 , R_1 , R_2 , R_3 , Q_1 y Q_2 son tal como se ha descrito anteriormente.

- 10 Fórmula 5



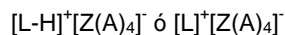
En la que, cada uno de los R_8 es de forma independiente un radical halógeno; un radical hidrocarbilo C_{1-20} ; y un radical hidrocarbilo C_{1-20} sustituido con un átomo halógeno, o a es un número entero igual o mayor a 2.

Fórmula 6

- 15 $D(R_8)_3$

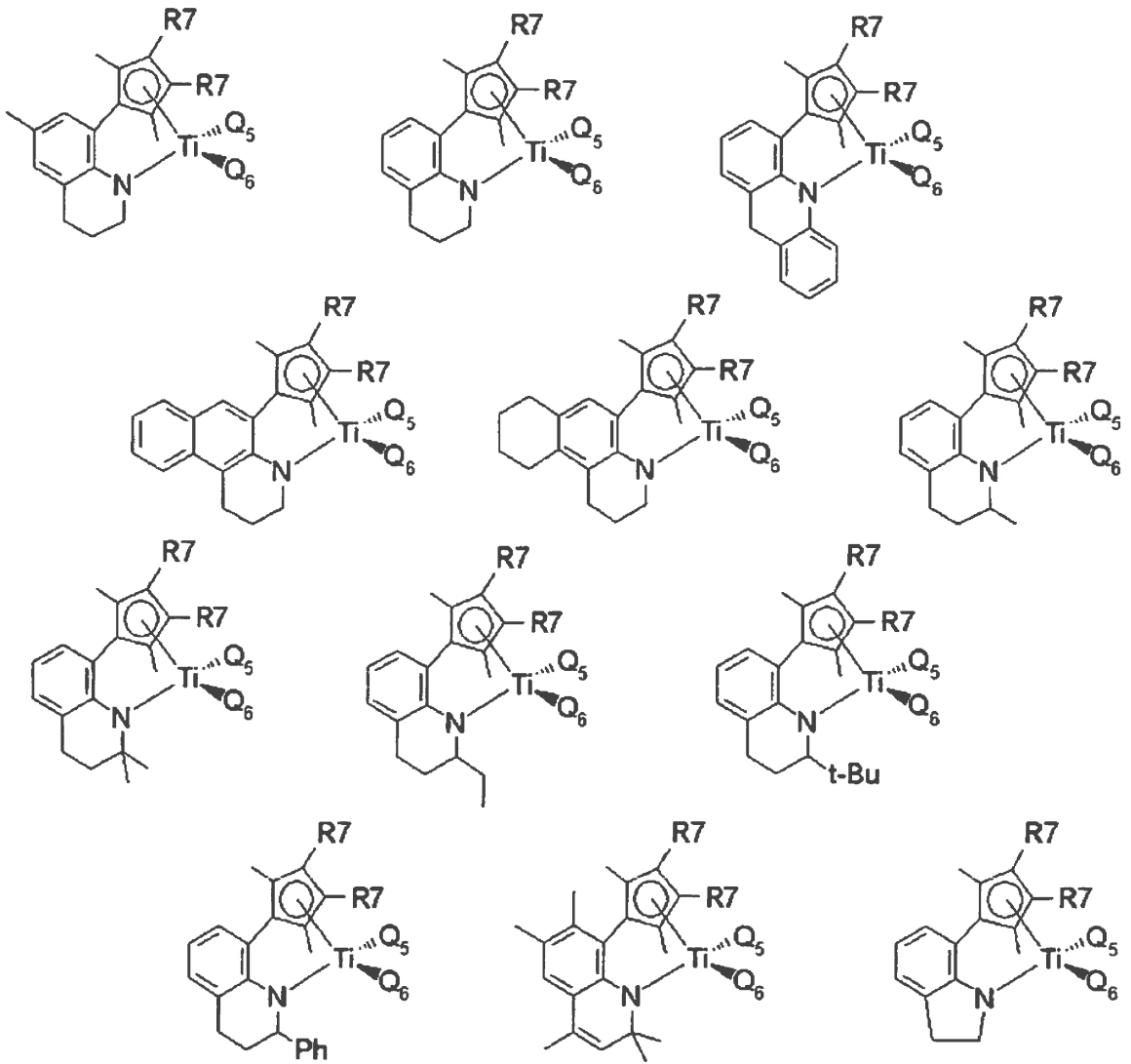
En la que D es aluminio o boro y R_8 tal como se ha descrito anteriormente.

Fórmula 7



- 20 En la que L un ácido de Lewis neutro o catiónico; H un átomo de hidrógeno; Z un átomo del grupo 13; y cada uno de los residuos A es de forma independiente un radical arilo C_{6-20} o alquilo C_{1-20} en el cual al menos un átomo de hidrógeno está sustituido con un átomo halógeno o un radical hidrocarbilo C_{1-20} , alcoxi C_{1-20} o fenoxi.

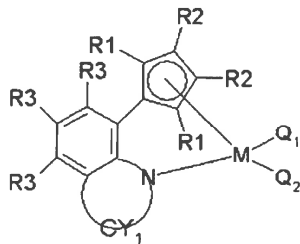
El complejo de metal de transición representado por la fórmula 1 de la composición de catalizador puede ser cualquiera de los compuestos representados por las fórmulas siguientes.



En las que, R₇, Q₅ y Q₆ son tal como se ha descrito anteriormente.

- 5 Según otro aspecto de la presente invención se da a conocer un método para la preparación de una composición de catalizador que incluye: poner en contacto el complejo de metal de transición de la fórmula 1 siguiente con un compuesto representado por las siguientes fórmulas 5 ó 6 obteniendo una mezcla; y añadir a la mezcla un compuesto representado por la fórmula 7.

Fórmula 1

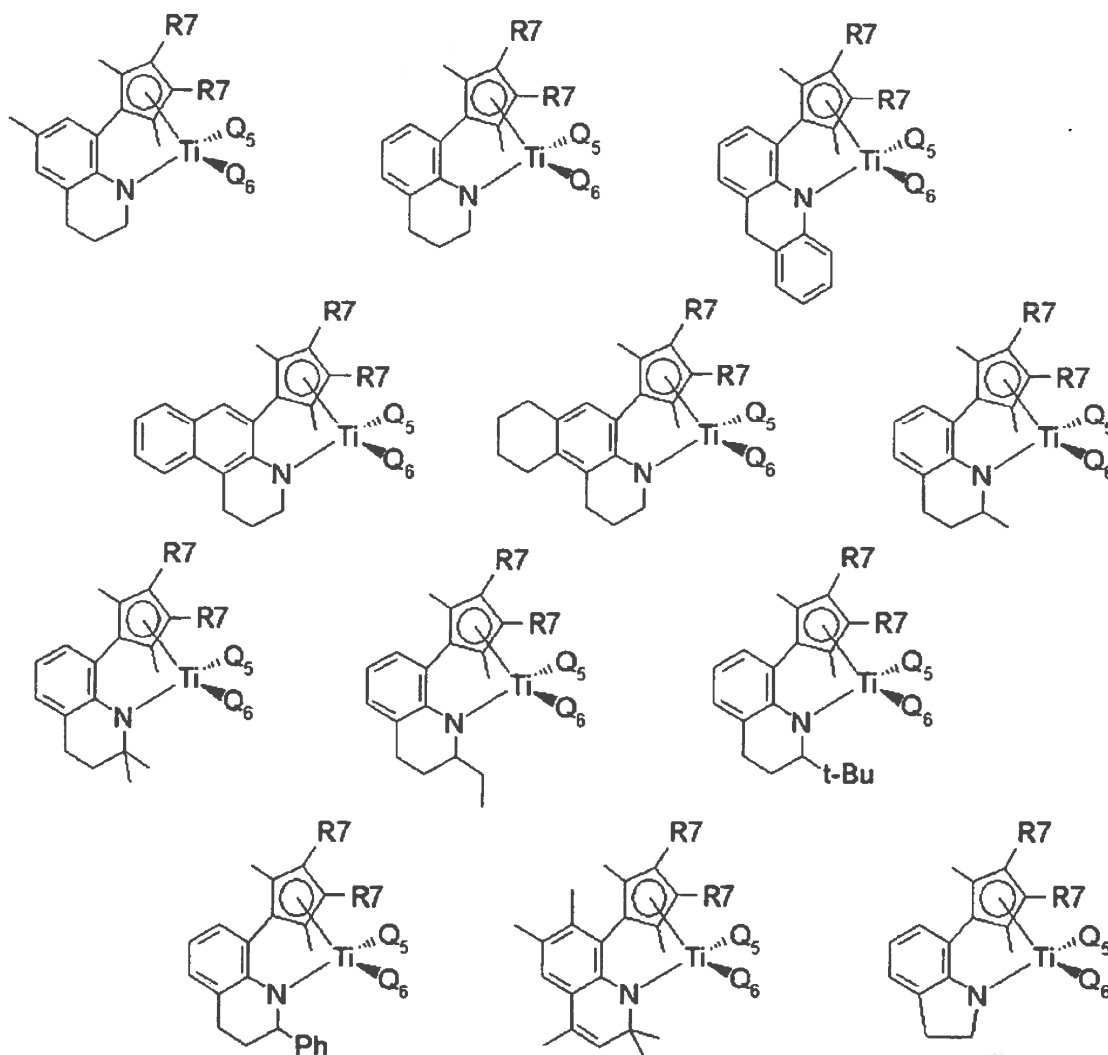


Fórmula 5 Fórmula 6 Fórmula 7



En la que, CY1, R₁, R₂, R₃, R₈, Q₁, Q₂, a, D, L, H, Z y A son tal como se han descrito anteriormente.

El complejo de metal de transición representado por la fórmula 1 en el método de preparación de la composición de catalizador puede ser uno de los compuestos representados por las fórmulas siguientes.



En las que, R₇, Q₅ y Q₆, son tal como se han descrito anteriormente.

La relación molar entre el compuesto de metal de transición y el compuesto representado por las fórmulas 5 ó 6 puede estar entre 1:2 y 1:5.000, y la relación molar entre el compuesto de metal de transición y el compuesto representado por la fórmulas 7 puede estar entre 1:1 y 1:25.

Según otro aspecto de la presente invención, se da a conocer un método para la síntesis de polímeros de olefina, en el cual la composición de catalizador se pone en contacto con un monómero.

El monómero puede ser al menos un monómero seleccionado del grupo formado por etileno, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-deceno, 1-undeceno 1-dodeceno, 1-tetradeceno, 1-hexadeceno y 1-eicoseno.

Según otro aspecto de la presente invención, se da a conocer un polímero de olefina sintetizado utilizando el método de síntesis de polímeros de olefina.

El monómero utilizado para la síntesis del polímero de olefina puede incluir: etileno, al menos un monómero seleccionado del grupo formado por propileno, 1-buteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, y 1-octeno.

5 Según una realización de la presente invención, el complejo de metal de transición posee un grupo amido conectado mediante un puente fenileno, de manera que se aproxima un monómero limitado estéricamente al complejo de metal de transición y la estructura de anillo pentagonal del complejo de metal de transición se mantiene de forma estable en comparación con un complejo de metal de transición convencional que posee un puente de silicio y un ligando óxido. Al utilizar la composición de catalizador que incluye el complejo de metal de transición según una realización de la presente invención, puede obtenerse un copolímero de poliolefina de una densidad muy baja inferior a 0,910 g/cm³.

10 Efectos ventajosos

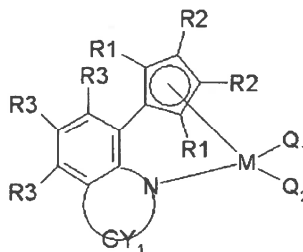
Un complejo de metal de transición de la presente invención posee una estructura en anillo pentagonal que posee un grupo amido conectado mediante un puente fenileno en la cual se forma un enlace estable en la zona próxima al sitio del metal, y por lo tanto, un monómero limitado estéricamente puede aproximarse con facilidad al complejo de metal de transición. Mediante la utilización de una composición de catalizador que incluya el complejo de metal de transición según la presente invención, pueden producirse un copolímero de poliolefina de baja densidad lineal que posea un peso molecular elevado y un copolímero de poliolefina de muy baja densidad que posea una densidad igual o inferior a 0,910 g/cm³, en una polimerización de monómeros que poseen una limitación estérica elevada. Además, la reactividad del monómero de olefina que posee una limitación estérica elevada es excelente.

Mejor modo de llevar a cabo la invención

20 A continuación, se describirá la presente invención en detalle describiendo las realizaciones de la misma.

Según una realización de la presente invención un complejo de metal de transición puede representarse por la fórmula 1 siguiente.

Fórmula 1



25 En la que, R₁ y R₂ son ambos de forma independiente un átomo de hidrógeno; un radical alquilo C₁₋₂₀, arilo C₆₋₂₀, o sililo; un radical alquenoilo C₂₋₂₀, alquilarilo C₇₋₂₀, o arilalquilo C₇₋₂₀; o un radical metaloide del grupo 14 sustituido con un hidrocarbilo C₁₋₂₀, de manera que R₁ y R₂ pueden conectarse entre sí mediante un radical alquilideno que contiene un radical alquilo o arilo C₁₋₂₀ para formar un anillo;

30 cada uno de los residuos R₃ es de forma independiente un átomo de hidrógeno, un radical halógeno; o un radical alquilo C₁₋₂₀, arilo C₆₋₂₀, alcoxi C₁₋₂₀ o ariloxi C₆₋₂₀ o amido, de manera que pueden conectarse entre sí al menos dos residuos R₃ formando un anillo alifático o aromático;

CY₁ es un anillo alifático o aromático sustituido o no sustituido;

M es un metal de transición del grupo 4; y

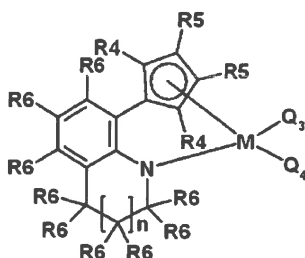
35 Q₁ y Q₂ son ambos de forma independiente un radical halógeno, un radical alquilamido C₁₋₂₀ o arilamido C₆₋₂₀; un radical alquilo C₁₋₂₀, alquenoilo C₂₋₂₀, arilo C₆₋₂₀, alquilarilo C₇₋₂₀ o arilalquilo C₇₋₂₀; y un radical alquilideno C₁₋₂₀.

40 Según esta realización de la presente invención un sitio metal del complejo de metal de transición representado por la fórmula 1 está conectado a un ligando ciclopentadienilo que está conectado a un puente fenileno en el cual se introduce un grupo amido en forma de anillo. Por lo tanto, de forma inherente a su estructura el ángulo de la estructura Cp-M-N tiende a ser estrecho, y tiende a mantenerse un ángulo ancho en la estructura Q₁-M-Q₂ a la cual se aproxima el monómero. Además, en comparación con la estructura CGC que incluye un puente de silicio, el complejo de metal de transición representado por la fórmula 1 posee un anillo fuerte y estable en el cual Cp, el

puente de fenileno, el nitrógeno, y un sitio metal forma una estructura pentagonal. Es decir, puede obtenerse una estructura de complejo más segura dado que el átomo de nitrógeno en el grupo amido está conectado de forma cíclica al puente de fenileno mediante dos enlaces. Por lo tanto, cuando el compuesto complejo que es activado por un cocatalizador tal como el metilaluminoxano o $B(C_6F_5)_3$, se aplica a la síntesis de poliolefinas, puede obtenerse una poliolefina que posee una actividad elevada, un peso molecular elevado y un grado elevado de copolimerización incluso a temperaturas de reacción elevadas. En concreto, también puede prepararse un copolímero de poliolefina de muy baja densidad con una densidad igual o inferior a $0,910 \text{ g/cm}^3$, así como de entre $0,910$ y $0,930 \text{ g/cm}^3$, dado que la estructura del catalizador puede contener una mayor cantidad de α -olefina. Pueden incluirse diversos sustituyentes en un anillo ciclopentadienilo y en un anillo a base de quinolina. Por lo tanto, pueden controlarse las estructuras y propiedades de la poliolefina, ya que pueden controlarse fácilmente los ambientes electrónico y estérico en la proximidad del metal. El complejo de metal de transición según esta realización de la presente invención puede utilizarse para preparar un catalizador utilizado para polimerizar monómeros de olefina. Sin embargo, el uso del complejo de metal de transición no queda limitado al mismo.

El complejo de metal de transición representado por la fórmula 1 puede representarse por la fórmula 2. El compuesto representado por la fórmula 2 puede controlar los ambientes electrónico y estérico en la proximidad del metal.

Fórmula 2



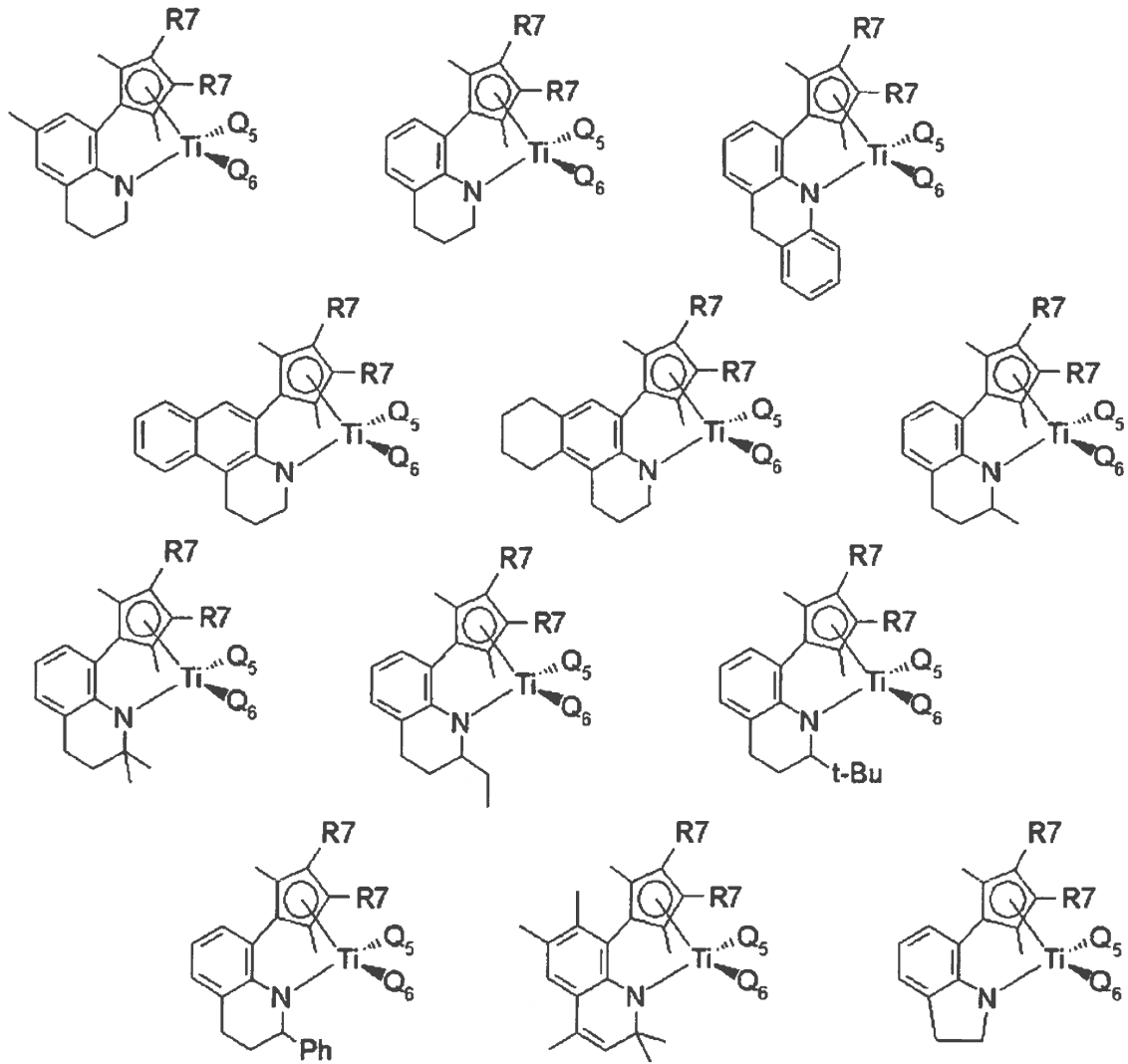
En la que, R_4 y R_5 son ambos de forma independiente un átomo de hidrógeno; y un radical alquilo C_{1-20} , arilo C_{6-20} , o sililo

cada uno de los residuos R_6 es de forma independiente un átomo de hidrógeno; o un radical alquilo C_{1-20} , arilo C_{6-20} ; un radical alqueno C_{7-20} o alquilarilo C_{2-20} o arilalquilo C_{7-20} ; y un radical alcoxilo C_{1-20} , ariloxilo C_{6-20} o amido, de manera que pueden conectarse entre sí al menos dos residuos R_6 formando un anillo alifático o aromático;

Q_3 y Q_4 son ambos de forma independiente un radical halógeno; un radical alquilamido C_{1-20} o arilamido C_{6-20} ; y un radical alquilo C_{1-20} ; n es un número entero como 0 ó 1; y

M es un metal de transición del grupo 4.

El complejo de metal de transición representado por las fórmulas 1 ó 2 puede ser cualquiera de los compuestos representados por las fórmulas siguientes. Estos compuestos pueden controlar los ambientes electrónico y estérico en la proximidad del metal.

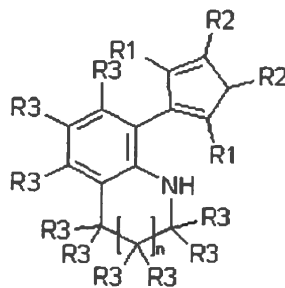


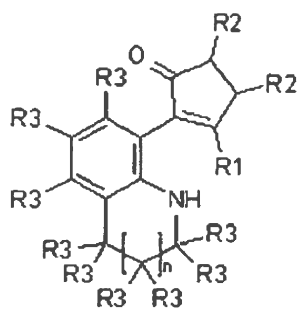
En las que, cada uno de los R₇ son de forma independiente un átomo de hidrógeno o un radical metilo y

Q₅ y Q₆ son ambos de forma independiente un radical metilo, dimetilamido o cloruro.

5 Según otro aspecto de la presente invención, se da a conocer un compuesto basado en aminas representado por las fórmulas 3 y 4 siguientes como ligando del complejo de metal de transición de las fórmulas 1 ó 2.

Fórmula 3, Fórmula 4





En las que, R_1 , R_2 y R_3 son tal como se ha descrito anteriormente.

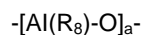
Y n es un número entero tal como 0 ó 1.

5 Cuando estos ligandos se coordinan con el metal, se forma un puente fenileno, y el nitrógeno y el ciclopentadieno se coordinan con el metal. Estos compuestos pueden ser utilizados como ligandos del complejo de metal de transición. Sin embargo, el uso de los compuestos no se limita a éste. Es decir los compuestos pueden ser utilizados en cualquier aplicación.

10 Según una realización de la presente invención, se da a conocer una composición de catalizador que incluye: un complejo de metal de transición representado por las fórmulas 1 ó 2; y al menos un compuesto cocatalizador seleccionado del grupo formado por los compuestos representados por las fórmulas 5, 6 y 7 siguientes.

La composición de catalizador puede ser utilizada para la homopolimerización o la copolimerización de olefina.

Fórmula 5



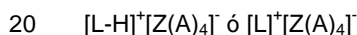
15 En la que, cada uno de los R_8 es de forma independiente un radical halógeno; un radical hidrocarbilo C_{1-20} ; y un radical hidrocarbilo C_{1-20} sustituido con un átomo halógeno, y a es un número entero igual o mayor a 2.

Fórmula 6



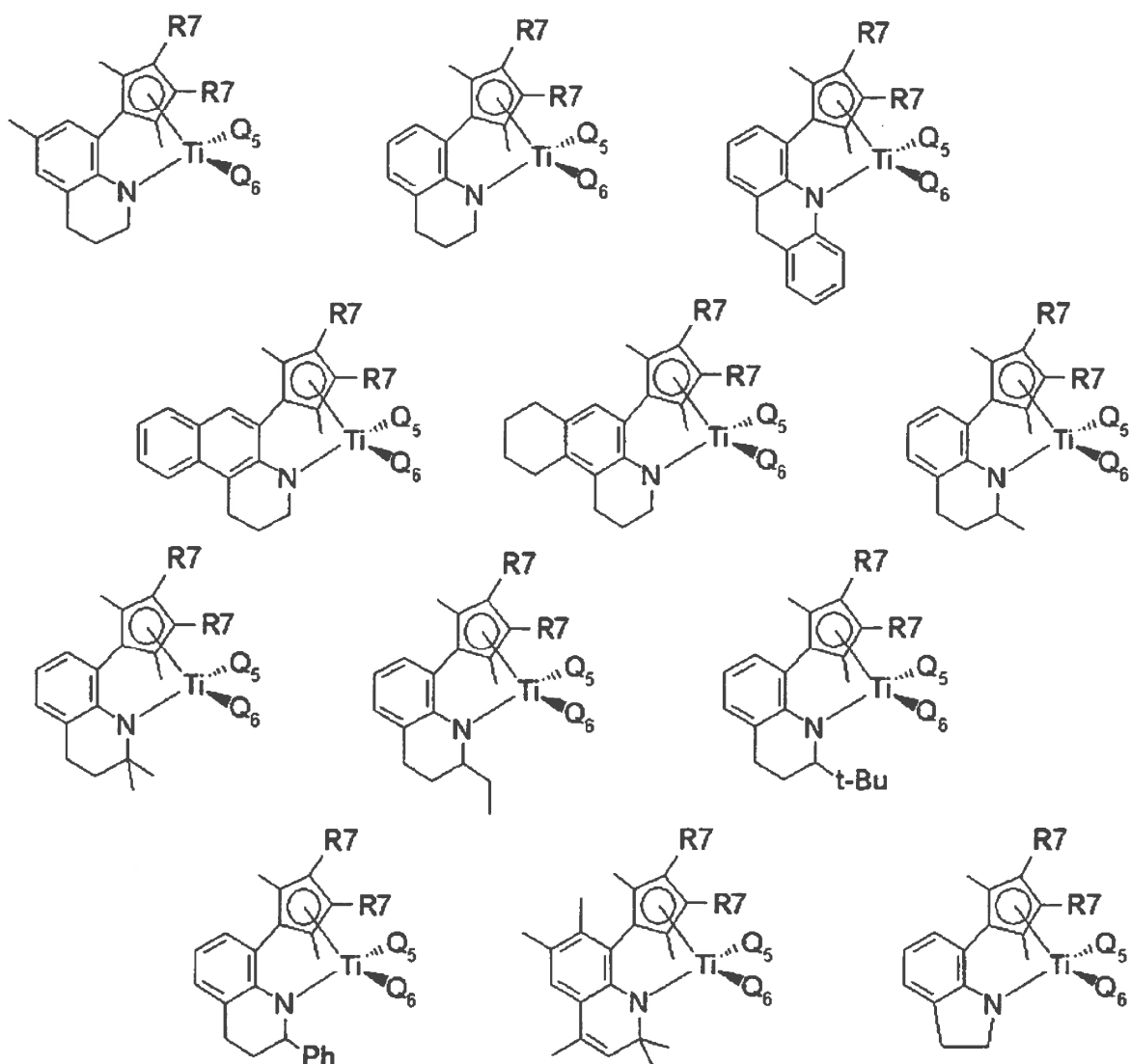
En la que D es aluminio o boro y R_8 tal como se ha descrito anteriormente.

Fórmula 7



En la que, L un ácido de Lewis neutro o catiónico; H un átomo de hidrógeno; Z un átomo del grupo 13; y cada uno de los residuos A es de forma independiente un radical arilo C_{6-20} o alquilo C_{1-20} , en el cual al menos un átomo de hidrógeno está sustituido con un átomo halógeno o un radical hidrocarbilo C_{1-20} , alcoxi C_{1-20} o fenoxi.

25 El complejo de metal de transición representado por la fórmula 1 de la composición de catalizador puede ser cualquiera de los compuestos representados por las fórmulas siguientes.



En las que, cada uno de los R₇ es de forma independiente un átomo de hidrógeno o un radical metal, y Q₅ y Q₆ son ambos de forma independiente un radical metilo, dimetilamido o cloruro.

5 Según una realización de la presente invención, un método para la preparación de una composición de catalizador incluye: poner en contacto el complejo de metal de transición de la fórmula 1 siguiente con un compuesto representado por la fórmula 5 ó 6 obteniendo una mezcla; y añadir a la mezcla un compuesto representado por la fórmula 7.

10 Según otra realización de la presente invención, un método para la preparación de una composición de catalizador incluye: poner en contacto el complejo de metal de transición de la fórmula 1 siguiente con un compuesto representado por la fórmula 7.

En el primer método, la relación molar entre el complejo de metal de transición y el compuesto representado por la fórmula 5 ó 6 puede estar entre 1:2 y 1:5.000, más preferentemente entre 1:10 y 1:1.000 y de forma más preferente entre 1:20 y 1:500.

15 Por otro lado, la relación molar entre el complejo de metal de transición y el compuesto representado por la fórmula 7 puede estar entre 1:1 y 1:25, más preferentemente entre 1:1 y 1:10, y de forma más preferente entre 1:1 y 1:5.

Cuando la relación molar entre el complejo de metal de transición y el compuesto representado por la fórmula 5 ó 6 es inferior a 1:2, el compuesto metal se alquila de forma insuficiente dado que la cantidad de agente alquilante es demasiado pequeña. Por otro lado, cuando la relación molar entre el complejo de metal de transición y el compuesto representado por la fórmula 5 ó 6 es superior a 1:5.000, el compuesto metal se alquila, pero el exceso de agente

alquilante puede reaccionar con el activador de la fórmula 7, de manera que el metal alquilado está menos activado. Cuando la relación molar entre el complejo de metal de transición y el compuesto representado por la fórmula 7 es inferior a 1:1, la cantidad de activador es relativamente pequeña, de manera que el compuesto metal está menos activado. Por otro lado, cuando la relación molar entre el complejo de metal de transición y el compuesto representado por la fórmula 7 es superior a 1:25, el compuesto metal puede estar completamente activado pero resta un exceso de activador, es decir, el proceso de preparación de la composición de catalizador es caro, y la pureza del polímero obtenido es pobre.

En el segundo método, la relación molar entre el complejo de metal de transición y el compuesto representado por la fórmula 7 puede estar entre 1:10 y 1:10.000, más preferentemente entre 1:100 y 1:5.000, y de forma más preferente entre 1:500 y 1:2.000. Cuando la relación molar entre el complejo de metal de transición y el compuesto representado por la fórmula 7 es inferior a 1:10, el compuesto metal se alquila de forma insuficiente ya que la cantidad de agente alquilante es relativamente pequeña. Por otro lado, cuando la relación molar entre el complejo de metal de transición y el compuesto representado por la fórmula 7 es superior a 1:10.000, el compuesto metal puede estar completamente activado pero resta un exceso de activador, es decir, el proceso de preparación de la composición de catalizador es caro, y la pureza del polímero obtenido es pobre.

El disolvente utilizado en la preparación de la composición de catalizador activado puede ser un disolvente hidrocarburo tal como el pentano, el hexano o el heptano, o un disolvente aromático tal como el benceno y el tolueno, pero sin carácter limitante pudiendo utilizarse cualquier disolvente utilizado en la técnica.

Además, el complejo de metal de transición representado por la fórmula 1 ó 2 y el cocatalizador pueden cargarse en sílice o alúmina.

El compuesto representado por la fórmula 5 puede ser un alquilaluminoxano, más preferentemente uno entre metilaluminoxano, etilaluminoxano, isobutilaluminoxano, y butilaluminoxano y de forma más preferente metilaluminoxano.

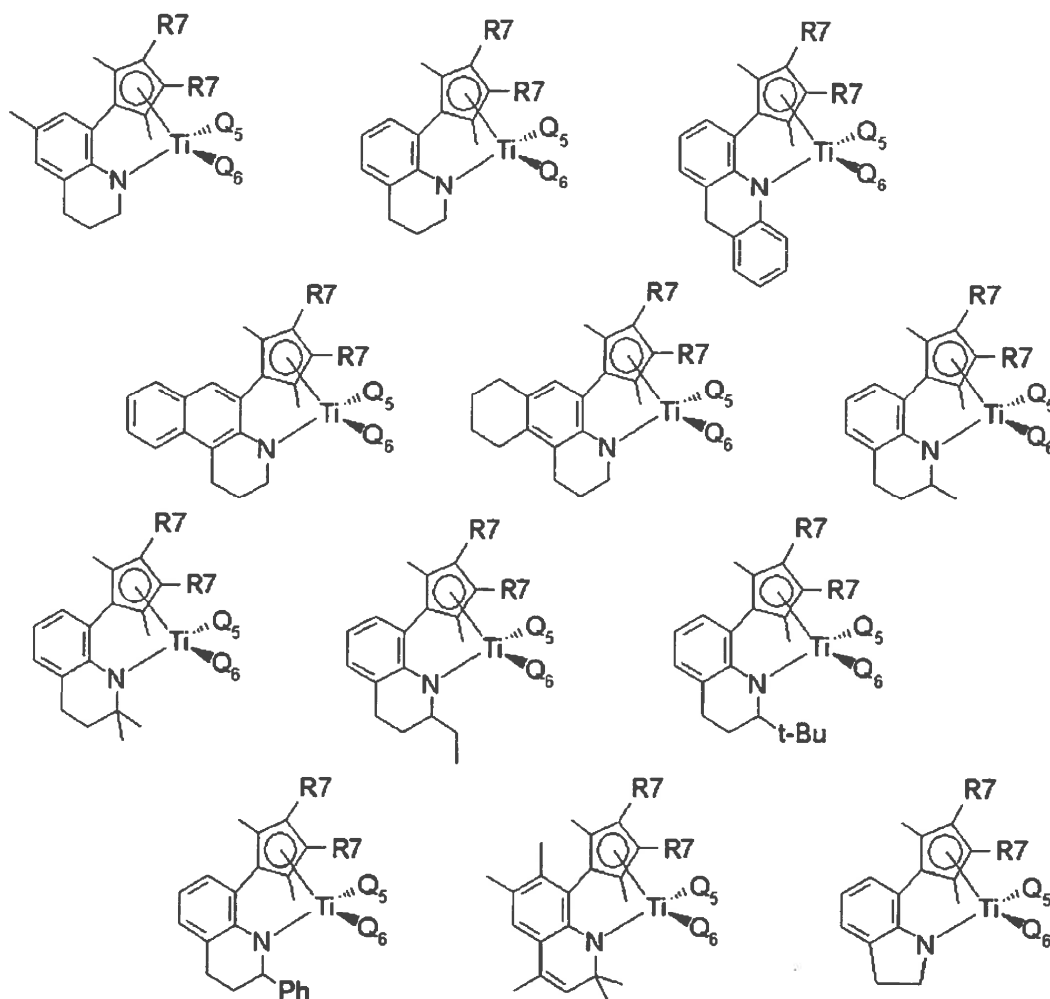
El compuesto representado por la fórmula 6 puede ser uno de trimetilaluminio, trietilaluminio, triisobutilaluminio, tripropilaluminio, tributilaluminio, dimetilcloroaluminio, triisopropilaluminio, tri-s-butilaluminio, triciclopentil-aluminio, tripentilaluminio, triisopentilaluminio, trihexilaluminio, trioctilaluminio, etildimetilaluminio, metildietilaluminio, trifenilaluminio, tri-p-tolilaluminio, metóxido de dimetilaluminio, metóxido de dimetilaluminio, más preferentemente trimetilaluminio, trietilaluminio o triisobutilaluminio.

Ejemplos del compuesto representado por la fórmula 7 pueden incluir trietilamoniotetrafenilboro, tributilamoniotetrafenilboro, trimetilamoniotetrafenilboro, tripropilamoniotetrafenilboro, trimetilamoniotetra(p-tolil)boro, trimetilamoniotetra(o,p-dimetilfenil)boro, tributil-amoniotetra(p-trifluorometilfenil)boro, trimetilamoniotetra(p-trifluorometilfenil)boro, tributilamoniotetrapentafluorofenilboro, N,N-dietilaniliniotetrafenilboro, N,N-dietilaniliniotetrafenilboro, N,N-dietilaniliniotetrapentafluorofenilboro, dietilamoniotetrapentafluorofenilboro, trifenilfosfoniotetrafenilboro, trimetilfosfoniotetrafenilboro, trietilamoniotetrafenilaluminio, tributilamoniotetrafenilaluminio, trimetilamoniotetrafenilaluminio, tripropilamoniotetrafenilaluminio, trimetilamoniotetra(p-tolil)aluminio, tripropilamoniotetra(p-tolil)aluminio, trietilamoniotetra(o,p-dimetilfenil)aluminio, tributilamoniotetra(p-trifluorometilfenil)aluminio, trimetilamoniotetra(p-trifluorometilfenil)aluminio, tributilamoniotetrapentafluorofenilaluminio, N,N-dietilaniliniotetrafenilaluminio, N,N-dietilaniliniotetrapentafluorofenilaluminio, dietilamoniotetrapentatetrafenilaluminio, trifenilfosfoniotetrafenilaluminio, trimetilfosfoniotetrafenilaluminio, trietilamoniotetrafenilaluminio, tributilamoniotetrafenilaluminio, trimetilamoniotetrafenilboro, tripropilamoniotetrafenilboro, trimetilamoniotetra(p-tolil)boro, tripropilamoniotetra(p-tolil)boro, trietilamoniotetra(o,p-dimetilfenil)boro, trimetilamoniotetra(o,p-dimetilfenil)boro, tributilamoniotetra(p-trifluorometilfenil)boro, trimetilamoniotetra(p-trifluorometilfenil)boro, tributilamoniotetrapentafluorofenilboro, N,N-dietilaniliniotetrafenilboro, N,N-dietilaniliniotetrafenilboro, N,N-dietilaniliniotetrapentafluorofenilboro, dietilamoniotetrapentafluorofenilboro, trifenilfosfoniotetrafenilboro, trifenilcarboniotetra(p-trifluorometilfenil)boro y trifenilcarboniotetrapentafluorofenilboro.

De acuerdo con una realización de la presente invención, se proporciona un método de síntesis de un polímero de olefina utilizando la composición de catalizador.

En el método, la composición de catalizador que incluye un complejo de metal de transición representado por la fórmula 1 ó 2 y, como mínimo, un compuesto seleccionado del grupo consiste en compuestos representados por las fórmulas 5, 6 y 7 es llevado a establecer contacto con un monómero basado en olefina para preparar un homopolímero o copolímero de poliolefina.

El complejo de metal de transición que se utiliza en el método de preparación de homopolímero o copolímero puede ser representado por una de las siguientes fórmulas.



A continuación, cada uno de los R₇ son independientemente un átomo de hidrógeno o un radical metilo, y

Q₅ y Q₆ son cada uno independientemente un radical metilo, dimetilamida o cloruro.

- 5 Un proceso de polimerización utilizando la composición de catalizador puede ser un proceso de solución, pero cuando la composición de catalizador es utilizada junto con un soporte inorgánico, tal como sílice, el proceso de polimerización puede también ser un proceso en suspensión o en fase gaseosa.

- 10 En el método, la composición de catalizador puede ser disuelta o diluida en un disolvente adecuado para polimerización de olefina, antes de ser utilizado. Ejemplos del disolvente pueden incluir un disolvente de hidrocarburo alifático C₅₋₁₂ tal como pentano, hexano, heptano, nonano, decano y derivados de los mismos; un disolvente de hidrocarburo aromático tal como tolueno o benceno; y un disolvente de hidrocarburo sustituido con un átomo de cloruro tal como diclorometano o clorobenceno. El disolvente puede ser tratado con una pequeña cantidad de alquilaluminio para eliminar una pequeña cantidad de agua y aire que empobrecen la composición de catalizador, o se puede utilizar un catalizador adicional.

- 15 Ejemplos de monómeros basados en olefina, los cuales son polimerizados utilizando los complejos de metal y el cocatalizador pueden incluir α -olefina y una olefina cíclica. Un monómero basado en olefina dieno o un monómero basado en olefina trieno que tienen, como mínimo, dos enlaces dobles pueden ser polimerizados. Ejemplos de monómero basado en olefina o un monómero basado en olefina trieno pueden incluir etileno, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-deceno, 1-undeceno, 1-dodeceno, 1-tetradeceno, 1-hexadeceno y 1-eicoseno, norbomeno, norbomadieno, etiliden norbomeno, fenilnorbomeno, vinil norbomeno, dicitlopentadieno, 1,4-butadieno, 1,5-pentadieno, 1,6-hexadieno, estireno, α -metilestireno, divinilbenceno y 3-clorometil estireno. Más de dos de los monómeros pueden ser mezclados y copolimerizados.
- 20

En particular, la composición de catalizador de acuerdo con una realización de la presente invención es utilizado para copolimerizar etileno y 1-octeno con un importante impedimento estérico a una temperatura de reacción elevada de 90°C o más para obtener así un copolímero que tiene un peso molecular elevado pero que tiene una densidad muy baja menor a 0,910 g/cm³.

- 5 De acuerdo con una realización de la presente invención, se da a conocer un polímero de olefina preparado utilizando un método de síntesis de una olefina

El polímero de olefina puede ser un homopolímero o un copolímero. Cuando el polímero de olefina es un copolímero de etileno y un comonómero, el monómero puede ser, como mínimo, un copolímero seleccionado del grupo que consiste en etileno, propileno, 1-buteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno y 1-octeno.

- 10 La presente invención se describirá en mayor detalle haciendo referencia a los ejemplos siguientes.

Síntesis de ligandos y complejos de metal de transición

- 15 Reactivos orgánicos y disolventes se obtuvieron de Aldrich Co., Inc. y Merck Co., Inc. y se purificaron utilizando un método estándar. Cada proceso para la síntesis se realizó mientras se aislaba del aire y de la humedad para mejorar la reproducibilidad de los experimentos. La estructura de los compuestos producidos se identificaron en los siguientes ejemplos utilizando una resonancia magnética nuclear (RMN) de 400 MHz y un espectrómetro de rayos X.

Ejemplo 1

5-bromo-7-metil-1,2,3,4-tetrahydroquinolina

- 20 Se disolvieron 1,16 g (7,90 mmol) de 6-metil-1,2,3,4-tetrahydroquinolina en 4 ml de tetracloruro de carbono y la solución fue enfriada a -20°C. Se añadieron lentamente 1,41 g (7,90 mmol) de N-bromosuccinimida en estado sólido a la solución y la mezcla resultante se hizo reaccionar a temperatura ambiente durante 5 horas. El producto se filtró utilizando una cromatografía de columna con un disolvente MC/hexano (v:v = 1:1) y se obtuvo 0,71 g de aceite amarillo pálido (40%).

- 25 ¹H RMN (C₆D₆): δ 1,42-1,52 (m, 2H, CH₂), 2,00 (s, 3H, CH₃), 2,39 (t, J = 6,4 Hz, 2H, CH₂), 2,75 (dt, J = 2,8, 8,4 Hz, 2H, N-CH₂), 4,04 (br s, 1H, NH), 6,51 (s, 1H, C₆H₂), 7,09 (s, 1H, C₆H₂) ppm. ¹³C{¹H} RMN (C₆D₆): δ 20,06, 22,04, 27,60, 41,91, 108,84, 122,59, 126,16, 129,48, 130,67, 139,79 ppm. Análisis calculado (C₁₀H₁₂BrN): C, 53,12; H, 5,35; N, 6,19 %. Encontrado: C, 53,30; H, 5,13; N, 6,51%.

Ejemplo 2

5-(3,4-dimetil-2-ciclopenten-1-ona)-7-metil-1,2,3,4-tetrahydroquinolina

- 30 Se mezcló 1,27 g (8,26 mmol) de 2-(dihidroxiboril)-3,4-dimetil-2-ciclopenten-1-ona, 1,25 g (11,8 mmol) de Na₂CO₃, 0,182 g (0,157 mmol) de Pd (PPh₃)₄, (Ph: grupo fenilo) y 7,87 mmol de 5-bromo-7-metil-1,2,3,4-tetrahydroquinolina. Se añadieron a la mezcla 21 ml de dimetiléter (DME) desgasificado y 7 ml de agua destilada. La mezcla resultante fue calentada a 95°C toda la noche. La mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente, y se extrajo dos veces aproximadamente con 50 ml de acetato de etilo. El producto fue filtrado utilizando una cromatografía de columna con un disolvente hexano/acetato de etilo (v:v = 2:1), y se obtuvo un producto sólido amarillo pálido (90%).

- 35 ¹H RMN (C₆D₆): δ 0,77 (d, J = 7,2 Hz, 3H, CH₃), 1,59-1,70 (m, 2H, CH₂CH₂CH₂), 1,65 (s, 3H, CH₃), 1,84 (dd, J = 2,4, 18,4 Hz, 1H, OCCH₂), 2,21 (s, 3H, CH₃), 2,20-2,30 (m, 1H, CH), 2,44 (dd, J = 6,4, 18,4 Hz, 1H, OCCH₂), 2,60 (br t, J = 6 Hz, 2H, CH₂), 2,97 (br t, J = 5,6 Hz, 2H, N-CH₂), 4,06 (s, 1H, NH), 6,66 (s, 1H, CH, C₆H₂), 6,74 (s, 1H, C₆H₂) ppm. ¹³C{¹H} RMN (C₆D₆): δ 15,83, 19,06, 20,58, 22,51, 27,92, 37,52, 42,48, 43,55 ppm. Análisis calculado (C₁₇H₂₁NO): C, 79,96; H, 8,29; N, 5,49 %. Encontrado: C, 80,17; H, 8,44; N, 5,75 %.

Ejemplo 3

5-(2,3,5-trimetil-1,3-ciclopentadienil)-7-metil-1,2,3,4-tetrahydroquinolina

- 45 Se mezclaron 21,4 mmol de anhídrido La (OTf)₃, (Tf: triflato), con 24 ml de tetrahydrofurano (THF) y la mezcla se enfrió -78°C. Se añadieron a la mezcla 13,4 ml (21,4 mmol) de MeLi, (Me: metilo), y se hizo reaccionar durante aproximadamente 1 hora. 7,13 mmol de 5-(3,4-dimetil-2-ciclopenten-1-ona)-7-metil-1,2,3,4-tetrahydroquinolina se añadieron a la mezcla y se hizo reaccionar a -78°C durante 2 horas. La mezcla resultante se extrajo utilizando agua y acetato. La capa orgánica obtenida se añadió a 20 ml (2N) de HCl y la mezcla fue agitada durante 2 minutos. La mezcla resultante se neutralizó con 20 ml de solución de agua NaHCO₃ y se secó con MgSO₄. El producto se filtró

utilizando una cromatografía de columna con un disolvente hexano/acetato de etilo (v:v = 10:1), y se obtuvo un producto sólido amarillo pálido (40%).

¹H RMN (C₆D₆): δ 1,66-1,71 (m, 2H, CH₂CH₂CH₂), 1,80 (s, 3H, CH₃), 1,89 (s, 3H, CH₃), 1,90 (s, 3H, CH₃), 2,24 (s, 3H, CH₃), 2,64 (br t, J = 6,4 Hz, 2H, CH₂), 2,74 (d, J = 2 Hz, 2H, CH₂), 2,86-2,92 (m, 2H, N-CH₂), 3,62 (br s, 1H, NH), 6,75 (s, 1H, C₆H₂), 6,77 (s, 1H, C₆H₂) ppm. ¹³C{¹H} RMN (C₆D₆): δ 11,85, 13,61, 14,39, 20,74, 22,86, 27,70, 42,20, 48,88, 120,81, 122,01, 124,78, 128,68, 129,36, 132,87, 136,36, 136,65, 140,75, 141,15 ppm.

Ejemplo 4

Compuesto de (((7-Metil-1,2,3,4-tetrahidroquinolin-8-il)trimetilciclopentadienil-eta5,kapa-N]titanio bis (dimetilamida))

Se disolvieron 0,696 mmol de ligando de 5-(2,3,5-trimetil-1,3-ciclopentadienil)-7-metil-1,2,3,4-tetrahidroquinolina y 0,156 g (0,696 mmol) de Ti (NMe₂)₄ en 2 ml de tolueno. La mezcla se hizo reaccionar a 80°C durante dos días. Después de eliminar los disolventes, se obtuvo un producto sólido rojo (100%). El compuesto de titanio obtenido se identificó a través de espectroscopio ¹H-RMN.

¹H RMN (C₆D₆): δ 1,69-1,74 (m, 2H, CH₂CH₂CH₂), 1,86 (s, 3H, CH₃), 1,88 (s, 3H, CH₃), 1,92 (s, 3H, CH₃), 2,31 (s, 3H, CH₃), 2,57 (t, J = 5,6 Hz, 2H, CH₂), 2,95 (s, 6H, NCH₃), 3,27 (s, 6H, NCH₃), 4,02 (ddd, J = 5,2, 7,2, 12,0 Hz, 1H, NCH₂), 4,24 (dt, J = 5,2, 12,4 Hz, 1H, NCH₂), 5,78 (s, 1H, Cp-H), 6,77 (s, 1H, C₆H₂), 6,91 (s, 1H, C₆H₂) ppm.

Ejemplo 5

Compuesto de (((7-Metil-1,2,3,4-tetrahidroquinolin-8-il)trimetilciclopentadienil-eta5,kapa-N]titanio dicloruro)

Se añadieron 2 ml de tolueno al compuesto bis (dimetilamido)titanio que se obtuvo en ejemplo 4. 0,269 g (2,09 mmol) de Me₂SiCl₂ se añadieron a la mezcla a temperatura ambiente y la mezcla se hizo reaccionar durante aproximadamente 4 horas. El producto obtenido fue recristalizado en hexano a -30°C y se obtuvo 0,183 g de un producto sólido rojo puro (66%).

¹H RMN (C₆D₆): δ 1,36-1,44 (m, 2H, CH₂CH₂CH₂), 1,76 (s, 3H, CH₃), 1,85 (s, 3H, CH₃), 2,07 (s, 3H, CH₃), 2,18 (s, 3H, CH₃), 2,12 (t, J = 4Hz, 2H, CH₂), 4,50-4,70 (m, 2H, N-CH₂), 6,02 (s, 1H, Cp-H), 6,59 (s, 1H, C₆H₂), 6,78 (s, 1H, C₆H₂) ppm. ¹³C{¹H} RMN (C₆D₆): 12,76, 14,87, 15,06, 21,14, 22,39, 26,32, 54,18, 117,49, 120,40, 126,98, 129,53, 130,96, 131,05, 133,19, 143,22, 143,60, 160,82 ppm. Análisis calculado (C₁₈H₂₁Cl₂NTi): C, 58,41; H, 5,72; N, 3,78%. Encontrado: C, 58,19; H, 5,93; N, 3,89 %.

Ejemplo 6

5-(tetrametil-1,3-ciclopentadienil)-1,2,3,4-tetrahidroquinolina

Se disolvieron 957 mg (7,185 mmol) de 1,2,3,4-tetrahidroquinolina en 10 ml de THF, y se agitó a -78°C durante 30 minutos. Se añadieron al mismo 2,87 ml (7,185 mmol) de nBuLi utilizando una jeringa bajo una atmósfera de nitrógeno (suspensión amarilla). La mezcla se agitó suficientemente durante 3 horas, y se aumentó la temperatura a -20°C para eliminar el gas. La temperatura fue enfriada de nuevo a -78°C y se inyectó CO₂ a la mezcla (El color de la mezcla se volvió blanco incoloro). La temperatura fue aumentada a -20°C y el CO₂ restante se eliminó en vacío durante 1 hora. A continuación, se añadieron 5,07 ml (8,622 mmol) de tert-butillitio (BuLi) a la mezcla (El color de la mezcla se volvió rojo). Mientras tanto la temperatura se mantuvo a -20°C, la mezcla fue agitada suficientemente durante 2 horas, y 26,1 ml (8,622 mmol) de solución 0,33 M CeCl₃ 2LiCl se disolvieron en THF y se añadió 1,182 g (8,622 mmol) de tetrametil ciclopentenona a la mezcla bajo un atmósfera de nitrógeno. Mientras la temperatura se aumentaba gradualmente hasta temperatura ambiente, se eliminaron los disolventes por aireación. A continuación, la mezcla fue triturada utilizando pentano bajo un atmósfera de nitrógeno y se filtró para obtener un polvo cristalino blanco (41%).

¹H RMN (C₆D₆): δ 1,00 (d, J = 6,4 Hz, 3H, Cp-CH₃), 1,66-1,74 (m, 2H, quinolin-CH₂), 2,64 (t, J = 6,0 Hz, 2H, quinolin-CH₂), 2,78-2,98 (m, 2H, quinolin-CH₂), 3,05 (br s, 1H, Cp-H), 3,76 (br s, 1H, N-H), 6,76 (t, J = 7,2 Hz, 1H, quinolin-CH), 6,91 (d, J = 5,6 Hz, 1H, quinolin-CH), 6,93 (d, J = 7,2 Hz, 1H, quinolin-CH) ppm.

Ejemplo 7

Compuesto ((((1,2,3,4-tetrahidroquinolin-8-il)tetrametilciclopentadienil-eta5,kapa-N]titaniodimetilo)

Se añadieron en éter gradualmente 220 mg (0,792 mmol) de 2,5 M n-butillitio (n-BuLi) a una solución fría (-30°C) de 100 mg (0,396 mmol) del compuesto obtenido en el ejemplo 6 disuelto mientras se agitaba. La temperatura de la

mezcla fue aumentada a temperatura ambiente. La mezcla resultante se hizo reaccionar durante 6 horas, se filtró y se lavó varias veces con éter. Después se evaporó el éter en vacío para obtener 90 mg de un producto sólido amarillo pálido (compuesto de sal de dilitio). Se identificó que 0,43 equivalentes de éter fueron coordinados (77%) a través de espectroscopio ^1H RMN y ^{13}C RMN.

- 5 ^1H RMN (C_6D_6): δ 2,03 (br s, 2H, Quinolin- CH_2), 2,16 (br s, 12H, Cp- CH_3), 3,14 (br s, 2H, Quinolin- CH_2), 3,85 (br s, 2H, Quinolin- CH_2), 6,33 (t, $J = 6,4$ Hz, 1H, Quinolin-CH), 6,95 (d, $J = 0,8$ Hz, Quinolin-CH), 7,32 (br s, 1H, Quinolin-CH) ppm.

10 Se mezclaron 66 mg (0,235 mmol) de $\text{TiCl}_4 \cdot \text{DME}$ con éter a -30°C y la mezcla se colocó en un refrigerador durante aproximadamente 1 hora. Después, se añadieron gradualmente 3 ml (0,470 mmol) de 1,4 M metilítio (MeLi) a la mezcla mientras se agitaba. Después de agitación durante 15 minutos, se añadieron a la mezcla 70 mg (0,235 mmol) de compuesto de sal de dilitio. La mezcla se hizo reaccionar durante 3 horas mientras se agitaba a temperatura ambiente. A continuación, el disolvente se evaporó en vacío y la mezcla se disolvió en pentano y se filtró. El pentano se evaporó bajo vacío en la mezcla resultante, y por lo tanto se obtuvieron 52 mg de complejo de titanio marrón oscuro (67%).

- 15 ^1H RMN (C_6D_6): δ 7,00 (d, $J = 7,6$ Hz, 1H), 9,92 (d, $J = 7,6$ Hz, 1H), 6,83 (t, $J = 7,6$ Hz, 1H), 4,53 (m, 2H), 2,47 (t, $J = 6,4$ Hz, 2H), 2,05 (s, 6H), 1,66 (s, 6H), 1,76-1,65 (m, 2H), 0,58 (s, 6H).

Ejemplo 8

5-indenil-1,2,3,4-tetrahidroquinolina

20 Se obtuvo aceite amarillo de la misma forma que en el ejemplo 6, excepto que se utilizó indenona en vez de tetrametil ciclopentenona y el producto se filtró utilizando una cromatografía de columna con un disolvente hexano/acetato de etilo (v:v = 20:1) (Rendimiento: 49%).

- 25 ^1H RMN (C_6D_6): δ 1,58-1,64 (m, 2H, quin- CH_2), 2,63 (t, $J = 6,8$ Hz, 2H, quin- CH_2), 2,72-2,77 (m, 2H, quin- CH_2), 3,17 (d, $J = 2,4$ Hz, 2H, indenil- CH_2), 3,85 (br s, 1H, N-H), 6,35 (t, $J = 2,0$ Hz, 1H, indenil-CH), 6,76 (t, $J = 7,6$ Hz, 1H, quin-CH), 6,98 (d, $J = 7,2$ Hz, 1H, quin-CH), 7,17 (td, $J = 1,6, 7,2$ Hz, 1H, quin-CH), 7,20 (td, $J = 1,6, 7,2$ Hz, 2H, indenil-CH), 7,34 (d, $J = 7,2$ Hz, 1H, indenil-CH), 7,45 (dd, $J = 1,2, 6,8$ Hz, 1H, indenil-CH) ppm. ^{13}C RMN (C_6D_6): δ 12,12, 23,08, 27,30, 48,84, 51,01, 119,70, 119,96, 120,95, 126,99, 128,73, 131,67, 136,21 ppm.

Ejemplo 9

[(1,2,3,4-tetrahidroquinolin-8-il)indenil- η^5 , κ^5 -N] titanio dimetil

30 Se obtuvo un compuesto de sal de dilitio de la misma forma que en el ejemplo 7 utilizando 5-indenil-1,2,3,4-tetrahidroquinolina (Rendimiento: 95%).

- ^1H RMN (C_6D_6): δ 2,02 (t, $J = 4,8$ Hz, 2H, quin- CH_2), 3,15 (t, $J = 5,6$ Hz, 2H, quin- CH_2), 3,94 (br s, 2H, quin- CH_2), 6,31 (t, $J = 7,2$ Hz, 1H, indenil-CH), 6,76-6,83 (m, 2H, quin-CH), 6,99 (t, $J = 7,2, 2,0$ Hz, 2H, quin-CH), 7,48 (d, $J = 7,2$ Hz, 2H, indenil-CH), 8,02 (t, $J = 8,0$ Hz, 2H, indenil-CH) ppm.

35 Se preparó un compuesto de titanio utilizando el compuesto de sal de dilitio obtenido de la misma forma que en el ejemplo 7 (Rendimiento: 47%).

- 40 ^1H RMN (C_6D_6): δ -0,01 (s, 3H, Ti- CH_3), 0,85 (s, 3H, Ti- CH_3), 1,56-1,68 (m, 2H, quin- CH_2), 2,43 (t, $J = 6,4$ Hz, 2H, quin- CH_2), 6,30 (d, $J = 3,6$ Hz, 1H, indenil-CH), 6,61 (d, $J = 3,6$ Hz, 1H, indenil-CH), 6,70 (ddd, $J = 0,8, 6,8, 8,4$ Hz, 1H, indenil-CH), 6,85 (t, $J = 7,6$ Hz, 1H, quin-CH), 6,95 (tt, $J = 0,8, 6,8$ Hz, 1H, quin-CH), 7,01 (tdd, $J = 0,8, 6,8, 8,4$ Hz, 2H, indenil-CH), 7,13-7,17 (m, 1H, quin-CH), 7,48 (d, $J = 8,4$ Hz, 1H, indenil-CH) ppm. ^{13}C RMN (C_6D_6): δ 22,83, 27,16, 49,35, 55,12, 58,75, 103,36, 119,63, 120,30, 123,18, 125,26, 125,60, 127,18, 127,36, 127,83, 129,13, 129,56, 135,10, 161,74 ppm.

Ejemplo 10

5-fluorenil-1,2,3,4-tetrahidroquinolina

45 Se obtuvo un compuesto sólido amarillo de la misma forma que en ejemplo 6, excepto que se utilizó fluorenona en vez de tetrametil ciclopentenona y el producto se filtró utilizando una cromatografía de columna con un disolvente hexano/acetato de etilo (v:v = 20:1) y se recrystalizó en dietil éter (Rendimiento: 56%).

¹H RMN (C₆D₆): δ 1,20 (t, *J* = 7,6 Hz, 2H, quin-CH₂), 1,71 (s, 1H, xx), 2,29 (s, 2H, quin-CH₂), 2,38 (t, *J* = 6,0 Hz, 2H, quin-CH₂), 2,64 (s, 1H, quin-CH₂), 2,72 (s, 2H, quin-CH), 2,30 (s, 1H, N-H), 3,82 (s, 0,5H, N-H), 4,81 (s, 1H, quin-CH), 6,42 (d, *J* = 2 7,2 Hz, 2H, quin-CH), 6,81 (t, *J* = 7,2 Hz, 1H, quin-CH), 6,94 (dd, *J* = 1,2, 7,2 Hz, 1H, quin-CH), 7,10 (d, *J* = 7,6 Hz, 2H, fluorenil-CH), 7,23 (t, *J* = 7,2 Hz, 2H, fluorenil-CH), 7,32 (d, *J* = 7,6 Hz, 2H, fluorenil-CH), 7,42 (d, *J* = 6,8 Hz, 1H, quin-CH), 7,67 (d, *J* = 7,2 Hz, 2H, fluorenil-CH) ppm.

Ejemplo 11

[(1,2,3,4-Tetrahydroquinolin-8-il)fluorenil-eta5,kapa-N] titanio dimetilo

Se obtuvo un compuesto de sal de dilitio de la misma forma que en el ejemplo 7 utilizando 5-fluorenil-1,2,3,4-tetrahydroquinolina (Rendimiento: 94%).

¹H RMN (C₆D₆): δ 2,17 (s, 2H, quin-CH₂), 3,29-2,26 (m, 2H, quin-CH₂), 4,11 (br s, 2H, quin-CH₂), 6,31 (t, *J* = 7,2 Hz, 1H, quin-CH), 6,91 (t, *J* = 7,6 Hz, 2H, fluorenil-CH), 6,99 (d, *J* = 7,2 Hz, 1H, quin-CH), 7,12 (t, *J* = 6,8 Hz, 2H, fluorenil-CH), 7,58 (d, *J* = 1,2, 7,6 Hz, 1H, quin-CH), 8,15 (d, *J* = 8,0 Hz, 2H, fluorenil-CH), 8,57 (d, *J* = 8,0 Hz, 2H, fluorenil-CH) ppm.

Se preparó un compuesto de titanio utilizando un compuesto de sal de dilitio obtenido de la misma manera que en el ejemplo 7 (Rendimiento: 47%).

¹H RMN (C₆D₆): δ 0,14 (s, 6H, Ti-CH₃), 1,56-1,68 (m, 2H, quin-CH₂), 2,48 (t, *J* = 6,4 Hz, 2H, quin-CH₂), 4,18-4,30 (m, 2H, quin-CH₂), 6,88-6,96 (m, 3H, CH), 7,04 (d, *J* = 7,6 Hz, 1H, quin-CH), 7,10 (ddd, *J* = 1,2, 6,8, 8,4 Hz, 2H, fluorenil-CH), 7,17 (dd, *J* = 0,8, 8,4 Hz, 2H, fluorenil-CH), 7,28 (d, *J* = 7,2 Hz, 1H, quin-CH), 7,94 (dd, *J* = 0,8, 8,4 Hz, 2H, fluorenil-CH) ppm. ¹³C RMN (C₆D₆): δ 14,54, 22,76, 27,26, 48,58, 59,65, 111,21, 118,69, 118,98 120,17, 123,34, 123,67, 126,16, 126,42, 127,75, 129,29, 129,41, 137,28, 160,63ppm.

Ejemplo 12

7-(2,3,4,5-tetrametil-1,3-ciclopentadienil)indolina

Se obtuvo aceite amarillo de la misma manera que en el ejemplo 6, excepto que se utilizó indolina en vez de 1,2,3,4-tetrahydroquinolina y el producto se filtró utilizando una cromatografía de columna con un disolvente hexano/acetato de etilo (v:v = 20:1) (Rendimiento: 15%).

¹H RMN (C₆D₆): δ 0,99 (d, *J* = 7,6 Hz, 1H, Cp-CH), 1,82 (s, 3H, Cp-CH₃), 1,87 (s, 6H, Cp-CH₃), 2,68-2,88 (m, 2H, ind-CH₂), 2,91-2,99 (m, 1H, Cp-CH), 3,07-3,16 (m, 3H, ind-CH₂ N-H), 6,83 (t, *J* = 7,4 Hz, 1H, ind-CH), 6,97 (d, *J* = 7,6 Hz, 1H, ind-CH), 7,19 (d, *J* = 6,8 Hz, 1H, ind-CH) ppm.

Ejemplo 13

[(indolin-7-il)tetrametilciclopentadienil-eta5,kapa-N] titanio dimetilo

Se preparó un compuesto de titanio utilizando 7-(2,3,4,5-tetrametil-1,3-ciclopentadienil)indolina de la misma manera que en el ejemplo 7 (Rendimiento: 71%).

¹H RMN (C₆D₆): δ 0,69 (s, 6H, Ti-CH₃), 1,71 (s, 6H, Cp-CH₃), 2,04 (s, 6H, Cp-CH₃), 2,73 (t, *J* = 8,0 Hz, 2H, ind-CH₂), 4,67 (t, *J* = 8,0 Hz, 2H, ind-CH₂), 6,82 (t, *J* = 7,2 Hz, 1H, ind-CH), 7,00 (t, *J* = 7,2 Hz, 2H, ind-CH) ppm. ¹³C RMN (C₆D₆): δ 12,06, 1 2, 1 5, 32,24, 54,98, 56,37, 120,57, 120,64, 1 21,54, 124,02, 1 26,52, 1 26,8 1, 1 36,75ppm.

Ejemplo 14

2-metil-8-(2,3,4,5-tetrametil-1,3-ciclopentadienil)-1,2,3,4-tetrahydroquinolina

Se obtuvo 2-metil-8-(2,3,4,5-tetrametil-1,3-ciclopentadienil)-1,2,3,4-tetrahydroquinolina de la misma manera que en el ejemplo 6, excepto que se utilizó 5,02 g (34,1 mmol) de 1,2,3,4-tetrahydroquinolina en vez de 1,2,3,4-tetrahydroquinolina (Rendimiento: 51%).

¹H RMN (CDCl₃): δ 6,89 (d, *J* = 7,2Hz, 1H, CH), δ 6,74 (d, *J* = 7,2Hz, 1H, CH), δ 6,57 (t, *J* = 1,4Hz, 1H, CH), δ 3,76 (br s, 1H, NH), δ 3,45 (br s, 1H, Cp-CH), δ 3,32 (m, 1H, quinolin-CH), δ 3,09-2,70 (m, 2H, quinolin-CH₂), δ 1,91 (s, 3H, Cp-CH₃), δ 1,87 (s, 3H, Cp-CH₃), δ 1,77 (s, 3H, Cp-CH₃), δ 1,67-1,50 (m, 2H, quinolin-CH₂), δ 1,17 (d, *J* = 6,4Hz, 3H, quinolin-CH), δ 0,93 (d, *J* = 1,6Hz, 3H, Cp-CH₃) ppm.

Ejemplo 15

[(2-Metil-1,2,3,4-tetrahydroquinolin-8-il)tetrametilciclopenta-dienil-eta5, kapa-N]titanio dimetilo

5 Se obtuvo 4,92 g de sólido amarillo pálido (compuesto de sal de dilitio), el cual se coordinó 1,17 equivalentes de dietil éter, de la misma manera que en el ejemplo 7 utilizando 4,66 g (17,4 mmol) de 2-metil-8-(2,3,4,5-tetrametil-1,3-ciclopentadienil)-1,2,3,4-tetrahydroquinolina (Rendimiento: 77%).

^1H RMN (Piridina-d8): δ 7,37 (br s, 1H, CH), δ 7,05 (d, $J = 6\text{Hz}$, 1H, CH), δ 6,40 (t, $J = 6,8\text{Hz}$, 1H, CH), δ 3,93 (br s, 1H, CH), δ 3,27 (m, 1H, CH), δ 3,06 (m, 1H, CH), δ 2,28-2,07 (m, 1 2H, Cp-CH₃), δ 1,99 (m, 1H, CH), δ 1,78 (m, 1H, CH), δ 1,18 (d, $J = 3,5,6\text{Hz}$, quinolin-CH₃) ppm.

10 Se prepararon 0,56 g de un compuesto de titanio de la misma manera que en el ejemplo 7 utilizando 1,00 g (2,73 mmol) del compuesto de sal de dilitio obtenido (Rendimiento: 60%).

^1H RMN (CDCl₃): δ 6,95 (d, $J = 8\text{Hz}$, 1H, CH), δ 6,91 (d, $J = 8\text{Hz}$, 1H, CH), δ 6,73 (t, $J = 8\text{Hz}$, 1H, CH), δ 5,57 (m, 1H, CH), δ 2,83 (m, 1H, CH), δ 2,55 (m, 1H, CH), δ 2,24 (s, 3H, Cp-CH₃), δ 2,20 (s, 3H, Cp-CH₃), δ 1,94-1,89 (m, 1H, CH), δ 1,83-1,75 (m, 1H, CH), δ 1,70 (s, 3H, Cp-CH₃), δ 1,60 (s, 3H, Cp-CH₃), δ 1,22 (d, $J = 6,8\text{Hz}$, 3H, quinolin-CH₃), δ 0,26 (d, $J = 6,8\text{Hz}$, 6H, TiMe₂-CH₃) ppm.

15 Ejemplo 16

6-metil-8-(2,3,4,5-tetrametil-1,3-ciclopentadienil)-1,2,3,4-tetrahydroquinolina

Se obtuvo 6-metil-8-(2,3,4,5-tetrametil-1,3-ciclopentadienil)-1,2,3,4-tetrahydroquinolina de la misma manera que en el ejemplo 6 excepto que se utilizó 5,21 g (35,4 mmol) de 6-metil-1,2,3,4-tetrahydroquinolina en vez de 1,2,3,4-tetrahydroquinolina (Rendimiento: 34%).

20 ^1H RMN (CDCl₃): δ 6,70 (s, 1H, CH), δ 6,54 (s, 1H, CH), δ 3,71 (br s, 1H, NH), δ 3,25-3,05 (m, 3H, Cp-CH, quinolin-CH₂), δ 2,76 (t, $J = 6,4\text{Hz}$, 2H, quinolin-CH₂), δ 2,19 (s, 3H, CH₃), δ 1,93-1,86 (m, 2H, quinolin-CH₂), δ 1,88 (s, 3H, Cp-CH₃), δ 1,84 (s, 3H, Cp-CH₃), δ 1,74 (s, 3H, Cp-CH₃), δ 0,94 (br d, $J = 6,8\text{Hz}$, 3H, Cp-CH₃) ppm.

Ejemplo 17

[(6-metil-1,2,3,4-tetrahydroquinolin-8-il)tetrametilciclopenta-dienil-eta5, kapa-N]titanio dimetil

25 Se obtuvieron 2,56 g de sólido amarillo pálido (compuesto de sal de dilitio), al cual se coordinaron 1,15 equivalentes de dietil éter, de la misma manera que en el ejemplo 7 utilizando 3,23 g (12,1 mmol) de 6-metil-8-(2,3,4,5-tetrametil-1,3-ciclopentadienil)-1,2,3,4-tetrahydroquinolina (Rendimiento: 58%).

^1H RMN (Piridina-d8): δ 7,02 (br s, 1H, CH), δ 6,81 (s, 1H, CH), δ 3,94 (m, 2H, CH₂), δ 3,19 (m, 2H, CH₂), δ 2,52-2,10 (m, 17H, CH₂, quinolin-CH₃, Cp-CH₃) ppm.

30 Se prepararon 0,817 g de un compuesto de titanio (58%) de la misma manera que en ejemplo 7 utilizando 1,50 g (4,12 mmol) del compuesto de sal de dilitio obtenido.

^1H RMN (C₆D₆): δ 6,87 (s, 1H, CH), δ 6,72 (s, 1H, CH), δ 4,57 (m, 2H, CH₂), δ 2,45 (t, $J = 6,2\text{Hz}$, 2H, CH₂), δ 2,24 (s, 3H, quinolin-CH₃), δ 2,05 (s, 6H, Cp-CH₃), δ 1,72-1,66 (m, 2H, CH₂), δ 1,69 (s, 6H, Cp-CH₃), δ 0,57 (s, 6H, TiMe₂-CH₃) ppm.

35 Ejemplo 18

2-metil-7-(2,3,4,5-tetrametil-1,3-ciclopentadienil)indolina

Se obtuvo 2-metil-7-(2,3,4,5-tetrametil-1,3-ciclopentadienil)indolina de la misma manera que en el ejemplo 6, excepto que se utilizó 6,23 g (46,8 mmol) de 2-metilindolina en vez de 1,2,3,4-tetrahydroquinolina (Rendimiento: 19%).

40 ^1H RMN (CDCl₃): δ 6,97 (d, $J = 7,2\text{Hz}$, 1H, CH), δ 6,78 (d, $J = 8\text{Hz}$, 1H, CH), δ 6,67 (t, $J = 7,4\text{Hz}$, 1H, CH), δ 3,94 (m, 1H, quinolin-CH), δ 3,51 (br s, 1H, NH), δ 3,24-3,08 (m, 2H, quinolin-CH₂, Cp-CH), δ 2,65 (m, 1H, quinolin-CH₂), δ 1,89 (s, 3H, Cp-CH₃), δ 1,84 (s, 3H, Cp-CH₃), δ 1,82 (s, 3H, Cp-CH₃), δ 1,13 (d, $J = 6\text{Hz}$, 3H, quinolin-CH₃), δ 0,93 (3H, Cp-CH₃) ppm.

Ejemplo 19

[(2-metilindolin-7-il)tetrametilciclopentadienil-eta5,kapa-N]titanio dimetilo

5 Se obtuvo un compuesto de sal de dilitio al cual se coordinaron 0,58 equivalentes de dietil éter de la misma manera que en el ejemplo 7 utilizando 2,25 g (8,88 mmol) de 2-metil-7-(2,3,4,5-tetrametil-1,3-ciclopentadienil)-indolina (1,37 g, Rendimiento: 50%).

^1H RMN (Piridina-d8): δ 7,22 (br s, 1H, CH), δ 7,18 (d, $J = 6\text{Hz}$, 1H, CH), δ 6,32 (t, 1H, CH), δ 4,61 (br s, 1H, CH), δ 3,54 (m, 1H, CH), δ 3,00 (m, 1H, CH), δ 2,35-2,12 (m, 1 3H, CH, Cp-CH₃), δ 1,39 (d, indolin-CH₃) ppm.

Se preparó un compuesto de titanio utilizando 1,37 g (4,44 mmol) de compuesto de sal de dilitio obtenido de la misma manera que en el ejemplo 7.

10 ^1H RMN (C₆D₆): δ 7,01-6,96 (m, 2H, CH), δ 6,82 (t, $J = 1,4\text{Hz}$, 1H, CH), δ 4,96 (m, 1H, CH), δ 2,88 (m, 1H, CH), δ 2,40 (m, 1H, CH), δ 2,02 (s, 3H, Cp-CH₃), δ 2,01 (s, 3H, Cp-CH₃), δ 1,70 (s, 3H, Cp-CH₃), δ 1,69 (s, 3H, Cp-CH₃), δ 1,65 (d, $J = 6,4\text{Hz}$, 3H, indolin-CH₃), δ 0,71 (d, $J = 10\text{Hz}$, 6H, TiMe₂-CH₃) ppm.

Ejemplo comparativo 1

Dicloruro de dimetilsilil(t-butilamido)(tetrametilciclopentadienil)titanio

15 El dicloruro de dimetilsilil(t-butilamido)(tetrametilciclopentadienil)titanio se adquirió de Boulder Scientific, Inc. (EE.UU.) y se utilizó directamente para la copolimerización de etileno.

Copolímero de etileno

Ejemplo 20 Copolimerización de etileno y 1-hexeno a baja presión

20 Se añadieron 30 ml de tolueno y 1-hexeno 0,3M a un reactor Endrew de 250 ml, y se pre-calentó el mismo a una temperatura de 90°C. Se añadieron de forma secuencial al reactor 0,5 mmol del complejo de metal de transición de titanio preparado en el ejemplo 5 con 200 mmol del compuesto triisobutilaluminio y 2 mmol del cocatalizador tritil tetrakis(pentafluorofenil)borato. A continuación se llevó a cabo la copolimerización durante 5 minutos, y a continuación se añadieron al tanque catalizador 4 bar de presión de etileno. Se eliminó el etileno restante y se añadió la solución de polímero etanol en exceso para inducir la precipitación. El polímero obtenido se lavó con etanol
25 y acetona dos y tres veces, respectivamente, y el producto resultante se secó a 80°C durante más de 12 horas en un horno convencional.

Ejemplo 21 Copolimerización de etileno y 1-buteno a alta presión

30 Se añadieron 1,0 L de disolvente hexano y una cantidad adecuada de comonomero 1-buteno a un reactor autoclave de 2 L. Se calentó el reactor a 90°C, y se llenó con 20 bar de etileno. Se añadieron de forma secuencial a un cilindro inyector de catalizador 2 mmol del complejo de metal de transición de titanio preparado en el ejemplo 5 tratado con 100 mmol de compuesto triisobutilaluminio y 10 mmol de dimetil anilinio tetrakis(pentafluorofenil)borato y se inyectaron en el reactor. Se llevó a cabo la polimerización durante 10 minutos inyectando de forma continua etileno para mantener la presión del reactor entre 19 bar y 20 bar. El calor generado por la reacción se eliminó mediante un serpentín de refrigeración instalado en el reactor manteniendo la temperatura lo más constante posible. Tras la
35 polimerización, la solución de polímero se descargó a la parte inferior del reactor y se enfrió utilizando etanol en exceso. El polímero obtenido se secó durante más de 12 horas en un horno convencional.

Ejemplo 22 Copolimerización de etileno y 1-octeno a alta presión

40 Se añadieron 1,0 L de disolvente hexano y una cantidad adecuada de 1-octeno a un reactor autoclave de 2 L. Se pre-calentó el reactor a 160°C, y se llenó con etileno a una presión de 28 bar. Se añadieron de forma secuencial a un tanque de almacenamiento de catalizador de 25 ml, 5,0 mmol del complejo de metal de transición de titanio preparado en el ejemplo 5 tratado con 1,25 mmol de compuesto triisobutilaluminio y 25 mmol de cocatalizador tritil tetrakis(pentafluorofenil)borato. Se llevó a cabo la polimerización durante 10 minutos mientras se añadían 40 bar de etileno al tanque de catalizador. Se eliminó el etileno restante y la solución de polímero se añadió a etanol en exceso para inducir la precipitación. El polímero obtenido se lavó con etanol y acetona dos y tres veces, respectivamente y
45 el producto resultante se secó a 80°C durante más de 12 horas en un horno convencional.

Ejemplo 23 Copolimerización de etileno y 1-buteno a alta presión

5 Se añadieron 1,0 L de disolvente hexano y una cantidad adecuada de comonomero 1-buteno a un reactor autoclave de 2 L. Se calentó el reactor a 150°C, y se llenó con 35 bar de etileno. Se añadieron de forma secuencial a un cilindro inyector de catalizador 1 mmol (Al/Ti = 25) de complejo de metal de transición de titanio tratado con una cantidad adecuada de compuesto triisobutilaluminio y de cocatalizador dimetil anilinio tetrakis(pentafluorofenil)borato (B/Ti = 5) y se inyectaron en el reactor. Se llevó a cabo la polimerización durante 10 minutos inyectando de forma continua etileno para mantener la presión del reactor entre 34 bar y 35 bar. El calor generado por la reacción se eliminó mediante un serpentín de refrigeración instalado en el reactor manteniendo la temperatura lo más constante posible. Tras la polimerización, la solución de polímero se descargó a la parte inferior del reactor y se enfrió utilizando etanol en exceso. El polímero obtenido se secó durante más de 12 horas en un horno convencional.

10 **Ejemplo comparativo 2**

La polimerización se llevó a cabo del mismo modo que en el ejemplo 20, con la excepción de que se utilizó el complejo de metal de transición preparado en el ejemplo comparativo 1 en lugar del complejo de metal de transición preparado en el ejemplo 5.

Ejemplo comparativo 3

15 La polimerización se llevó a cabo del mismo modo que en el ejemplo 21, con la excepción de que se utilizó el complejo de metal de transición preparado en el ejemplo comparativo 1 en lugar del complejo de metal de transición preparado en el ejemplo 5.

Ejemplo comparativo 4

20 La polimerización se llevó a cabo del mismo modo que en el ejemplo 22, con la excepción de que se utilizó el complejo de metal de transición preparado en el ejemplo comparativo 1 en lugar del complejo de metal de transición preparado en el ejemplo 5.

Ejemplo comparativo 5

25 La polimerización se llevó a cabo del mismo modo que en el ejemplo 23, con la excepción de que se utilizó el complejo de metal de transición preparado en el ejemplo comparativo 1 en lugar del complejo de metal de transición preparado en el ejemplo 5.

Determinación de propiedades (peso, actividad, índice de fusión, punto de fusión y densidad)

30 Se determinó el índice de fusión (MI) de los polímeros producidos en los ejemplos 1-10 y en los ejemplos comparativos 1-4 utilizando un ASTM D-1238 (Condiciones: E, 190°C, carga 2,16 Kg). Se determinó el punto de fusión de los polímeros (T_m) utilizando un calorímetro diferencial de barrido (DSC) 2920 fabricado por TA Inc. A saber, se incrementó la temperatura a 200°C, se mantuvo a 200°C durante 5 minutos, y se disminuyó a 30°C. A continuación se incrementó de nuevo la temperatura y se determinó el punto máximo de la curva DSC como punto de fusión. La temperatura se incrementó y disminuyó a razón de 10°C/min, y se obtuvo el punto de fusión en un período de incremento de la temperatura de un segundo.

35 Para determinar la densidad de los polímeros, se dio, a una muestra tratada con 1.000 ppm de antioxidante, forma de hoja de 3 mm de grosor y 2 cm de radio mediante un molde a presión a 180°C, y a continuación se enfrió la hoja preparada a razón de 10°C/min. Se midió la hoja enfriada utilizando una balanza mettler.

Ejemplo experimental 1

40 Se determinaron las propiedades de los copolímeros preparados en el ejemplo 20 y el ejemplo comparativo 2 utilizando respectivamente los complejos de metal de transición preparado en el ejemplo 5 y el ejemplo comparativo 1, según los métodos experimentales descritos previamente. Los resultados se presentan en la tabla 1.

Tabla 1: Resultados de la copolimerización de etileno y 1-hexeno

	Catalizador	1-hexeno (M)	Actividad (kg/mmol-Ti hora)	Peso molecular ^a (g/10 min)	Contenido ramificado (% mol)
Ejemplo 20	Ejemplo 5	0,3	21	81.000	24
Ejemplo comparativo 2	Ejemplo comparativo 1	0,3	12	113.000	15

^a Peso molecular medio (Mw)

5 Tal como se muestra en la tabla 1, el nivel de actividad de copolimerización del catalizador del ejemplo 5 de la presente invención es superior en comparación con el ejemplo comparativo 1. El peso molecular del copolímero del ejemplo 20 es relativamente pequeño; sin embargo, el contenido ramificado es muy elevado, y por consiguiente se demuestra que la reactividad del catalizador del ejemplo 5 para monómeros de olefina de impedimento estérico elevado, tales como el 1-hexeno, es excelente.

Ejemplo experimental 2

10 Se determinaron las propiedades de los copolímeros preparados en el ejemplo 21 y el ejemplo comparativo 3 utilizando respectivamente los complejos de metal de transición preparados en el ejemplo 5 y el ejemplo comparativo 1 según los métodos experimentales. Los resultados se presentan en la tabla 2. El ejemplo 9 se dividió en los ejemplos 21A y 21B según el contenido en 1-buteno.

Tabla 2: Resultados de la copolimerización de etileno y 1-buteno

	Catalizador	1-buteno (M)	Actividad (kg/mmol-Ti hora)	Índice de fusión ^a (g/10 min)	Índice de fusión ^b (g/10 min)	Densidad (g/cm ³)
Ejemplo 21A	Ejemplo 5	0,8	216,0	0	3,62	0,864
Ejemplo 21B	Ejemplo 5	1,2	280,2	1	27	0,857
Ejemplo comparativo 3	Ejemplo comparativo 1	1,2	340,5	3,10	∞	0,878

^a Valor I₂, ^b Valor I_{21,6}

15 Tal como se muestra en la tabla 2, el catalizador del ejemplo 5 de la presente invención posee una actividad de copolimerización más baja que el del ejemplo comparativo 1 cuando se copolimeriza etileno con 1-buteno. Sin embargo, el peso molecular del copolímero de los ejemplos 21A y 21B es superior al del ejemplo comparativo 3. Según una realización de la presente invención, la reactividad del catalizador del ejemplo 5 para monómeros de olefina que poseen un impedimento estérico elevado, tales como el 1-buteno, es relativamente excelente dado que
20 la densidad del copolímero es muy baja. En concreto, en el ejemplo 21A, aunque se utilizó una cantidad de 1-buteno más pequeña (0,8M), se obtuvo un polímero con una densidad menor a la del ejemplo comparativo 3 utilizando una cantidad de 1-buteno de 1,2 M. Por lo tanto, el catalizador según una realización de la presente invención muestra una reactividad de copolimerización excelente.

Ejemplo experimental 3

25 Se determinaron las propiedades de los copolímeros preparados en el ejemplo 22 y el ejemplo comparativo 4 utilizando respectivamente los complejos de metal de transición preparados en el ejemplo 5 y el ejemplo comparativo 1 según los métodos experimentales previamente descritos. Los resultados se presentan en la tabla 3. El ejemplo 22 se dividió en los ejemplos 22A y 22B según el contenido en 1-octeno.

Tabla 3: Resultados de la copolimerización de etileno y 1-octeno

	Catalizador	Temperatura (°C)	1-octeno (M)	Actividad (kg/mmol-Ti hora)	Índice de fusión ^a (g/10 min)	Punto de fusión (°C)	Densidad (g/cm ³)
Ejemplo 22A	Ejemplo 5	160	0,6	48,0	6,4	58,6	0,869
Ejemplo 22B	Ejemplo 5	160	0,8	55,6	5,3	49,8	0,864
Ejemplo comparativo 4	Ejemplo comparativo 1	160	0,8	30,4	5,1	98,2	0,904

^a Valor I₂

5 Tal como se muestra en la tabla 3, el catalizador del ejemplo 5 de la presente invención posee una actividad de copolimerización más elevada que la del ejemplo comparativo 1 cuando se copolimeriza etileno con 1-octeno. El peso molecular del copolímero de los ejemplos 22A y 22B es similar al del ejemplo comparativo 4. La reactividad del catalizador del ejemplo 5 para monómeros de olefina que poseen una limitación estérica elevada, tales como el 1-octeno, es relativamente excelente dado que el punto de fusión y la densidad del copolímero es baja. En concreto, en la presente invención, aunque se utilizó una cantidad de 1-octeno más pequeña (0,6 M), se obtuvo un polímero con una densidad más baja que en el ejemplo comparativo 4 utilizando 0,8 M de 1-octeno. Por consiguiente, la composición de catalizador según una realización de la presente invención muestra una reactividad de copolimerización excelente a una temperatura elevada tal como 160°C.

Ejemplo experimental 4

15 Se determinaron las propiedades de los copolímeros preparados en el ejemplo 23 y el ejemplo comparativo 5 utilizando respectivamente los complejos de metal de transición preparados en los ejemplos 7, 9, 11, 13, 15, 17, 19 y 2, y el ejemplo comparativo 1 según los métodos experimentales. Los resultados se presentan en la tabla 4.

Tabla 4: Resultados de la copolimerización de etileno y 1-buteno

		1-buteno (M)	Actividad (kg/mmol-Ti)	Índice de fusión ^a (g/10min)	Índice de fusión ^b (g/10min)	Densidad (g/cm ³)
Ejemplo 23A	Ejemplo 7	1,6	43,7	3,5	28,8	0,859
Ejemplo 23B	Ejemplo 9	1,6	3,4	0	0	0,870
Ejemplo 23C	Ejemplo 11	1,6	16,6	0	0	0,860
Ejemplo 23D	Ejemplo 13	1,6	15,3	0	0,66	0,873
Ejemplo 23E	Ejemplo 15	1,6	36,0	15,4	∞	0,862
Ejemplo 23F	Ejemplo 17	1,6	29,8	1,3	12,5	0,860
Ejemplo 23G	Ejemplo 19	1,6	22,1	0	0,8	0,873
Ejemplo comparativo 5A	Ejemplo comparativo 1	1,6	30,5	5,9	59	0,900
Ejemplo 23H	Ejemplo 2 ^c	1,2	57,5	0	1,3	0,881
Ejemplo comparativo 5B	Ejemplo comparativo 1 ^c	1,2	44,1	0	1,2	0,902

^aValor I₂, ^bValor I_{21,6}, ^cpolimerización a 120°C

5 Tal como se muestra en la tabla 4, el catalizador de la presente invención posee una reactividad relativamente
aumentada para monómeros de olefina con una limitación estérica elevada como el 1-buteno ya que el peso
molecular del copolímero del ejemplo 23 (23A-23H) es superior al del ejemplo comparativo 5 (5A-5B) y la densidad
del copolímero fue inferior que la del ejemplo comparativo 5 (5A-5B) cuando se aplica 1-buteno. En concreto, los
10 compuestos catalizadores obtenidos en los ejemplo 7, 15 y 17 poseen una actividad de polimerización similar o
superior a la de los compuestos catalizadores obtenidos en el ejemplo comparativo 1, e incluso a 120°C, los
compuestos catalizadores obtenidos en el ejemplo 2 muestran una actividad de polimerización más alta, una
densidad del copolímero más baja y un peso molecular más elevado, en comparación con los compuestos
catalizadores obtenidos en el ejemplo comparativo 1. Por lo tanto, el catalizador según la presente invención
muestra una reactividad de polimerización excelente.

15 Por consiguiente, el complejo de metal de transición y la composición de catalizador de la presente invención que
incluye el complejo de metal de transición poseen una reactividad de copolimerización mejorada en la polimerización
de la α -olefina en comparación con una composición de catalizador convencional. Por lo tanto, cuando se utiliza la
composición de catalizador de la presente invención en la copolimerización de la α -olefina, puede obtenerse un
copolímero que posee una densidad más baja. Por lo tanto, cuando se utiliza la composición de catalizador de la
presente invención, puede obtenerse un copolímero con una mayor cantidad de α -olefina que con la composición de
catalizador convencional.

20 Un complejo de metal de transición de la presente invención posee una estructura en anillo pentagonal que posee
un grupo amido conectado a un puente fenileno en el cual se forma un enlace estable en las proximidades del sitio
metal, y por consiguiente, un monómero con limitaciones estéricas puede acercarse fácilmente al complejo de metal
de transición. Utilizando la composición de catalizador que incluye el complejo de metal de transición según la
presente invención, puede producirse un copolímero de poliolefina lineal de baja densidad con una densidad igual o
inferior a $0,910 \text{ g/cm}^3$ en una polimerización de monómeros de alta limitación estérica. Además, la reactividad de los
monómeros de olefina con alta limitación estérica es excelente.

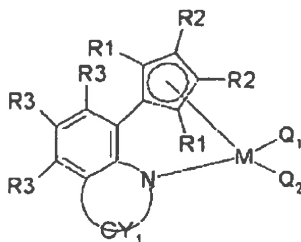
25 Aplicabilidad industrial

Utilizando la composición de catalizador que incluye el complejo de metal de transición según la presente invención,
puede producirse un copolímero de poliolefina lineal de baja densidad con una densidad igual o inferior a $0,910$
 g/cm^3 en una polimerización de monómeros de alta limitación estérica.

REIVINDICACIONES

1. Complejo de metal de transición representado por la siguiente fórmula 1:

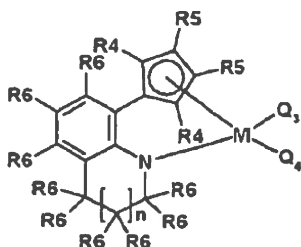
Fórmula 1



5 en la que, los R_1 y R_2 se seleccionan ambos de forma independiente del grupo formado por: un átomo de hidrógeno; un radical alquilo C_{1-20} , un radical arilo C_{6-20} , un radical sililo; un radical alquenoilo C_{2-20} , un radical alquilarilo C_{7-20} , un radical arilalquilo C_{7-20} ; y un radical metaloide del grupo 14 sustituido con un hidrocarbilo C_{1-20} , de manera que R_1 y R_2 pueden conectarse entre sí mediante un radical alquilideno que contiene un radical alquilo o arilo C_{1-20} para formar un anillo; cada uno de los R_3 se selecciona de forma independiente del grupo formado por: un átomo de hidrógeno, o un radical halógeno; un radical alquilo C_{1-20} , un radical arilo C_{6-20} , un radical alcoxi C_{1-20} o un radical ariloxi C_{6-20} y un radical amido, de manera que al menos dos residuos R_3 pueden conectarse entre sí formando un anillo alifático o aromático; CY_1 es un anillo alifático o aromático sustituido o no sustituido;

15 M es un metal de transición del grupo 4; y Q_1 y Q_2 se seleccionan ambos de forma independiente del grupo formado por: un radical halógeno, un radical alquilamido C_{1-20} , un radical arilamido C_{6-20} ; un radical alquilo C_{1-20} , un radical alquenoilo C_{2-20} , un radical arilo C_{6-20} , un radical alquilarilo C_{7-20} o un radical arilalquilo C_{7-20} ; y un radical alquilideno C_{1-20} .

2. Complejo de metal de transición, según la reivindicación 1, representado por la siguiente fórmula 2:



20 en la que, los R_4 y R_5 se seleccionan ambos de forma independiente del grupo formado por: un átomo de hidrógeno; y un radical alquilo C_{1-20} , un radical arilo C_{6-20} , y un radical sililo; cada uno de los R_6 se selecciona de forma independiente del grupo formado por: un átomo de hidrógeno; y un radical alilo C_{1-20} , o un radical arilo C_{6-20} ; un radical alquenoilo C_{2-20} , un radical alquilarilo C_{7-20} , un radical arilalquilo C_{7-20} ; un radical alcoxilo C_{1-20} , un radical ariloxilo C_{6-20} y un radical amido, de manera que al menos dos residuos R_6 pueden conectarse entre sí formando un anillo alifático o aromático;

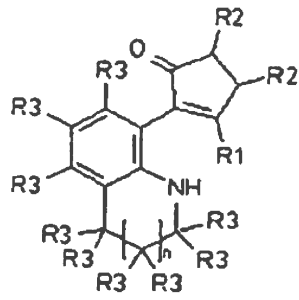
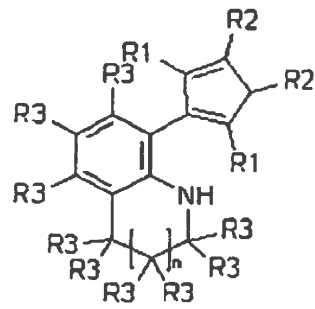
25 Q_3 y Q_4 se seleccionan ambos de forma independiente del grupo formado por: un radical halógeno, un radical alquilamido C_{1-20} , un radical arilamido C_{6-20} ; y un radical alquilo C_{1-20} ; n es un número entero 0 ó 1; y M es un metal de transición del grupo 4.

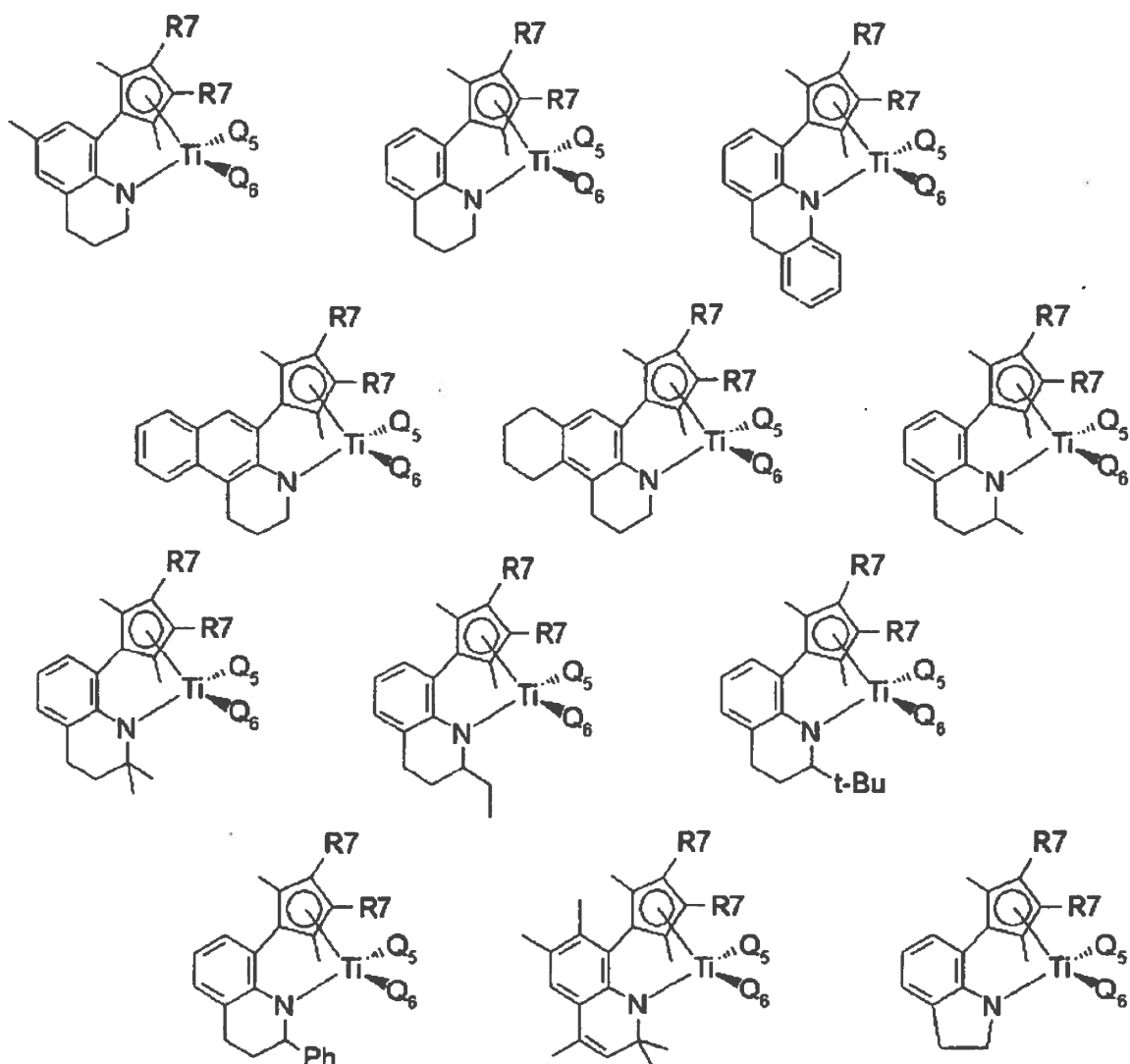
3. Complejo de metal de transición, según la reivindicación 1, seleccionado del grupo formado por los compuestos representados por las fórmulas siguientes:

30 en las que, cada uno de los residuos R_7 se selecciona de forma independiente del grupo formado por: un átomo de hidrógeno o un radical metilo y Q_5 y Q_6 se seleccionan ambos de forma independiente del grupo formado por: un radical metilo, dimetilamido o cloruro.

4. Compuesto basado en aminas representado por las siguientes fórmulas 3 y 4:

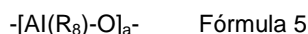
Fórmula 3, Fórmula 4





en las que, R_1 , R_2 se seleccionan ambos de forma independiente del grupo formado por: un átomo de hidrógeno; un radical alquilo C_{1-20} , un radical arilo C_{6-20} , un radical sililo; un radical alqueno C_{2-20} , un radical alquilarilo C_{7-20} , un radical arilalquilo C_{7-20} ; y un radical metaloide del grupo 14 sustituido con un hidrocarbilo C_{1-20} , de manera que R_1 y R_2 pueden conectarse entre sí mediante un radical alquilideno que contiene un radical alquilo C_{1-20} o arilo C_{6-20} para formar un anillo; cada uno de los residuos R_3 se selecciona de forma independiente del grupo formado por: un átomo de hidrógeno, o un radical halógeno; un radical alquilo C_{1-20} , un radical arilo C_{6-20} , un radical alcoxi C_{1-20} o un radical ariloxi C_{6-20} y un radical amido, de manera que al menos dos residuos R_3 pueden conectarse entre sí formando un anillo alifático o aromático; y n es un número entero tal como 0 ó 1.

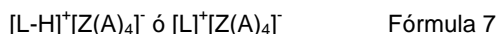
- 5
- 10 5. Composición de catalizador que comprende: un complejo de metal de transición representado por la fórmula 1 según la reivindicación 1; y al menos un compuesto cocatalizador seleccionado del grupo formado por los compuestos representados por las siguientes fórmulas 5, 6 y 7:



- 15 en la que, cada uno de los residuos R_8 se seleccionan de forma independiente del grupo formado por: un radical halógeno; un radical hidrocarbilo C_{1-20} ; y un radical hidrocarbilo C_{1-20} sustituido con un átomo halógeno, y a es un número entero igual o mayor a 2.



en la que D es aluminio o boro y R_8 tal como se ha descrito anteriormente; y



- 5 en la que, L un ácido de Lewis neutro o catiónico; H es un átomo de hidrógeno; Z es un átomo del grupo 13; y cada uno de los residuos A se selecciona de forma independiente del grupo formado por: un radical arilo C₆₋₂₀ o alquilo C₁₋₂₀ en los que al menos un átomo de hidrógeno está sustituido con un átomo halógeno o un radical hidrocarbilo C₁₋₂₀, alcoxi C₁₋₂₀ o fenoxi.
6. Composición de catalizador, según la reivindicación 5, en la que el complejo de metal de transición representado por la fórmula 1 se selecciona del grupo formado por los compuestos representados por las siguientes fórmulas:
- 10 en las que, cada uno de los residuos R₇ se selecciona de forma independiente del grupo formado por: un átomo de hidrógeno o un radical metilo y Q₅ y Q₆ se seleccionan ambos de forma independiente del grupo formado por: un radical metilo, dimetilamido o cloruro.
7. Método de preparación de una composición de catalizador, según la reivindicación 5, que comprende:
- poner en contacto el complejo de metal de transición representado por la fórmula 1 con el compuesto cocatalizador representado por la fórmula 5 ó 6, obteniendo una mezcla; y añadir el compuesto cocatalizador representado por la fórmula 7 a la mezcla.
- 15 8. Método, según la reivindicación 7, en el que el complejo de metal de transición representado por la fórmula 1 se selecciona del grupo formado por los compuestos representados por las siguientes fórmulas:
- en las que, cada uno de los residuos R₇ es de forma independiente: un átomo de hidrógeno o un radical metilo y Q₅ y Q₆ se seleccionan ambos de forma independiente del grupo formado por: un radical metilo, dimetilamido o cloruro.
- 20 9. Método, según la reivindicación 7, en el que la relación molar entre el complejo de metal de transición y el compuesto representado por la fórmula 5 ó 6 está entre 1:2 y 1:5.000, y la relación molar entre el complejo de metal de transición y el compuesto representado por la fórmula 7 está entre 1:1 y 1:25.
10. Método de síntesis de un polímero de olefina, en el que se pone en contacto la composición de catalizador según la reivindicación 5 con un monómero.
- 25 11. Método, según la reivindicación 10, en el que el monómero es al menos uno seleccionado del grupo formado por etileno, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-deceno, 1-undeceno, 1-dodeceno, 1-tetradeceno, 1-hexadeceno y 1-eicoseno.
12. Polímero de olefina preparado utilizando el método según la reivindicación 10.
13. Polímero de olefina, según la reivindicación 12, en el que el monómero comprende etileno; y al menos un comonómero seleccionado del grupo formado por propileno, 1-buteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno y 1-octeno.