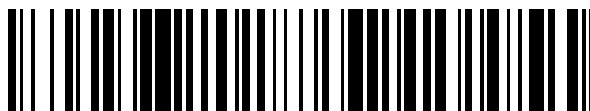


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 509 343**

51 Int. Cl.:

C08F 10/02 (2006.01)

C08F 4/659 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.10.2006** **E 06799305 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.08.2014** **EP 2076551**

54 Título: **Sistema catalizador de arilfenoxi para la producción de homopolímeros de etileno o copolímeros de etileno y alfa-olefinas**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
17.10.2014

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

WOO, TAE WOO;
OK, MYUNG AHN;
HAHN, JONG SOK;
LEE, MAL OU;
KANG, SANG OOK;
KO, SUNG BO;
KIM, TAE JIN y
KIM, SUNG KWAN

74 Agente/Representante:

DURÁN MOYA, Carlos

ES 2 509 343 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

Sistema catalizador de arilfenoxi para la producción de homopolímeros de etileno o co-polímeros de etileno y alfa-olefinas

[Sector de la técnica]

La presente invención se refiere a un sistema catalizador de arilfenoxi para la producción de un homopolímero de etileno o co-polímeros de etileno y α -olefinas. De modo más específico, la presente invención se refiere a un catalizador de metal de transición del grupo 4, a un sistema catalizador que comprende el catalizador de metal de transición basado en arilfenoxi y a un co-catalizador de aluminóxano o un co-catalizador de compuesto de boro, así como procedimiento para la producción de un homopolímero de etileno o co-polímeros de etileno y α -olefinas utilizando el mismo. En el catalizador de metal de transición, un derivado de ciclopentadieno y un arilfenóxido como ligandos fijos están dispuestos alrededor de un metal de transición del grupo 4, el ligando de arilfenóxido está sustituido, como mínimo, por un derivado arilo en posición orto del mismo y como mínimo un compuesto de halógeno, y los ligandos no están reticulados entre sí.

[Técnica anterior]

De manera convencional, se han utilizado sistemas catalizadores de Ziegler-Natta que comprenden un componente catalizador principal de compuestos de titanio o vanadio y un componente co-catalizador de compuestos de alquil aluminio para producir un homopolímero de etileno o co-polímeros de etileno y α -olefinas. No obstante, el sistema catalizador Ziegler-Natta es desventajoso por el hecho de que, aunque sea altamente activo en la polimerización de etileno, la distribución de pesos moleculares de un polímero resultante es amplia, y en especial, la distribución de la composición no es uniforme en el co-polímero de etileno y α -olefina debido a sitios activos heterogéneos del catalizador.

Recientemente, se ha desarrollado el sistema de catalizador de metalloceno, que comprende un compuesto de metalloceno de un metal de transición del grupo 4 de la tabla periódica, tal como titanio, zirconio o hafnio, y metilaluminoxano como catalizador. Dado que el catalizador de metalloceno es un sistema catalizador homogéneo que tiene un tipo de sitio catalítico activo, se puede utilizar para producir polietileno con una distribución estrecha de peso molecular y una distribución de composición uniforme en comparación con el sistema catalizador convencional de Ziegler-Natta. Por ejemplo, las patentes europeas nº 320762 y nº 372632, y las solicitudes de patentes japonesas a inspección pública nº. Sho.63- 092621, Hei.02-84405, y Hei.03-2347 se dan a conocer compuestos de metalloceno, tales como Cp_2TiCl_2 , Cp_2ZrCl_2 , Cp_2ZrMeCl , Cp_2ZrMe_2 o (etileno-bis tetrahidroindenil) ZrCl_2 , activados con metilaluminoxano como catalizador para polimerizar etileno con una elevada actividad catalítica, haciendo posible producir polietileno con una distribución de peso molecular (M_w/M_n) de 1,5 - 2,0. No obstante, es difícil producir un polímero que tenga un elevado peso molecular utilizando el anterior sistema catalizador. En particular, si se aplica a un proceso de polimerización en solución que es llevado a cabo a una temperatura elevada de 140°C o superior, la actividad de la polimerización se reduce rápidamente y predomina una reacción de eliminación de β -hidrógeno, siendo por lo tanto inapropiado para producir un polímero de alto peso molecular que tenga un peso molecular promedio (M_w) de 100.000 o más.

Maddipati, Sridhar V. y otros, Polymer preprints (American Chemical Society, Division of Polymer Chemistry, 2004, 45(2), 541-542 y Phomphrai K. y otros, Organometallics, ACS, Washington D.C., U.S., Vol. 25, nº 1, 2 Enero 2006, pág. 214-220, dan a conocer complejos tales como $\text{CpTi}(\text{Me})_2\text{O-PhPh}$.

Entre tanto, se ha dado a conocer un catalizador no metalloceno de geometría artificial (un catalizador de tipo llamado de lugar único), en el que un metal de transición está conectado a un sistema de ligando en forma de un anillo como catalizador que tiene elevada actividad catalítica y que es capaz de producir un polímero que tiene un elevado peso molecular en la polimerización de etileno solamente o en la co-polimerización de etileno y una α -olefina en condiciones de polimerización en solución. Las Patentes Europeas Nos. 0416815 y 0420436 dan a conocer un sistema catalizador en el que un metal de transición está conectado a un ligando de ciclopentadieno y a un grupo amida en forma de anillo, y la Patente Europea nº 0842939 da a conocer un catalizador en el que un ligando basado en fenol como compuesto donante de electrones está conectado con un ligando de ciclopentadieno de forma anular. No obstante, dado que la ciclización de los ligandos junto con el compuesto de metal de transición se consigue con un rendimiento muy bajo durante la síntesis del catalizador de geometría artificial, es difícil su comercialización.

Entre tanto, en la patente US nº 6.329.478 y en la publicación de patente coreana a inspección pública nº 2001-0074722 se ha dado a conocer un ejemplo de catalizadores no metallocenos que no es un catalizador de geometría artificial y que es capaz de ser utilizado en condiciones de solución a alta temperatura. Dichas patentes dan a conocer un catalizador de lugar único utilizando uno o varios compuestos de fosfinimina como ligando, presentando una elevada conversión de etileno durante la co-polimerización de etileno y α -olefinas en condiciones de polimerización en solución a alta temperatura a 140°C o superiores. No obstante, se puede utilizar un rango

limitado de compuestos de fosfino para producir el ligando de fosfinimina, dado que estos compuestos son peligrosos para el ambiente y para los humanos, se pueden presentar dificultades en su utilización para producir polímeros de olefinas de utilización general. La patente US 5.079.205 da a conocer un catalizador que tiene un ligando de bis-fenóxido, pero tiene una actividad catalítica demasiado baja para su utilización comercial.

Además de los ejemplos mencionados, [Organometallics 1998, 17, 2152 (Nomura y otros)] da a conocer la síntesis de un catalizador no metaloceno con un ligando basado en fenol y polimerización utilizando el mismo, en el que los sustituyentes en el ligando de fenol están limitados solamente a sustituyentes de alquilo simple, tal como grupo isopropilo. Por otra parte, [J. Organomet. Chem. 1999, 591, 148 (Rothwell, P. y otros)] da a conocer un ligando de arilfenoxi pero no sugiere los efectos del arilo sustituyente en posición orto.

[Materia de la invención]

[Problema técnico]

Para solucionar los problemas anteriores, que tienen lugar en la técnica conocida, los presentes inventores han llevado a cabo extensos estudios con el resultado de descubrir que un catalizador de metal de transición de tipo sin puente, en el que se utilizan derivados de ciclopentadieno y de arilfenóxido como ligandos fijos en el que dicho arilfenóxido está sustituido, como mínimo, por un derivado de arilo en la posición orto del mismo y tiene, como mínimo, un compuesto halógeno como grupo sustituto, muestra una excelente estabilidad térmica. Basándose en este descubrimiento, se ha conseguido un catalizador que se utiliza para producir un homopolímero de etileno o co-polímeros de etileno y α -olefinas que tiene un alto peso molecular con una elevada actividad durante el proceso de polimerización en solución a temperaturas elevadas de 120°C o superiores, dando lugar a la presente invención.

De acuerdo con ello, un objetivo de la presente invención consiste en dar a conocer un catalizador de lugar único adecuado para polimerización en solución a alta temperatura, que tiene un único lugar activo, conduciendo a un polímero que tiene una distribución constante de peso molecular y elevado peso molecular.

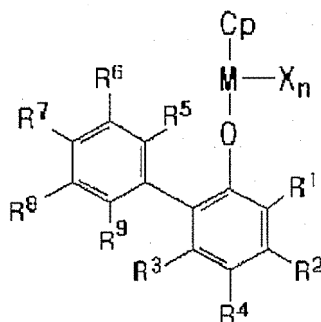
Otro objetivo de la presente invención consiste en dar a conocer un sistema catalizador que contiene un catalizador de lugar único y un co-catalizador utilizado para el mismo.

Otro objetivo adicional de la presente invención consiste en dar a conocer un procedimiento de polimerización en solución, con el que es posible producir de manera fácil y comercialmente un homopolímero de etileno o co-polímeros de etileno y α -olefinas que tiene varias características físicas utilizando el catalizador.

[Solución técnica]

Para conseguir el objetivo anteriormente indicado, un aspecto de la presente invención da a conocer un catalizador de metal de transición basado en arilfenoxi expresado por la fórmula 1, que comprende un derivado de ciclopentadieno y arilfenóxido como ligandos fijos alrededor del metal de transición. El arilfenóxido está sustituido, como mínimo, por un derivado de arilo en la posición orto del mismo y, como mínimo, un compuesto halógeno, y los ligandos no están reticulados entre sí:

Fórmula 1



en la que M es un metal de transición del grupo 4 de la tabla periódica;

Cp es un grupo ciclopentadienilo capaz de formar un enlace η^5 junto con el metal central o un derivado del mismo;

como mínimo, uno de los sustituyentes R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 y R^9 del ligando de arilfenóxido es un átomo de halógeno o un grupo alquilo C1-C20 lineal o no lineal sustituido por, como mínimo, un átomo de halógeno, y los sustituyentes del ligando arilfenóxido distintos del sustituyente que contiene el halógeno son independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo C1-C20 lineal o no lineal, un grupo sililo que contiene un grupo alquilo C1-C20

lineal o no lineal, un grupo arilalquilo C7-C30, un grupo alcoxi que contiene el grupo alquilo C1-C20 o un alquilo C3-C20 sustituido o un grupo siloxi sustituido por arilo C6-C20, un grupo amido o un grupo fosfido que tiene el grupo hidrocarburo C1-C20 o un grupo nitro o mercapto sustituido por alquilo C1-C20, opcionalmente con la condición de que los grupos sustituyentes pueden estar unidos arbitrariamente para formar anillos;

X está seleccionado entre dos o más grupos independientemente seleccionados de un grupo que comprende el átomo de halógeno, el grupo alquilo C1-C20 que no es un derivado de Cp, un grupo arilalquilo C7-C30, un grupo alcoxi que contiene el grupo C1-C20 alquilo, el grupo siloxi sustituido por alquilo C3-C20 y un grupo amido que contiene un grupo de hidrocarburo C1-C20; y

n es 1 ó 2 dependiendo del estado de oxidación del metal de transición.

Otro aspecto de la presente invención se refiere a un sistema catalizador que comprende el catalizador de metal de transición, y un compuesto de aluminio o un compuesto de boro como co-catalizador.

Otro aspecto adicional de la presente invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de polímeros de etileno utilizando el catalizador de metal de transición.

[Efectos Ventajosos]

El sistema de catalizador arilfenoxi de acuerdo con la presente invención es ventajoso por el hecho de que es fácil de manejar, es posible producirlo utilizando materias primas favorables para el medio ambiente con elevado rendimiento, y tiene una elevada actividad catalítica en polimerización en solución a alta temperatura llevada a cabo en un rango de 120 ~ 250°C debido a su excelente estabilidad térmica en el curso de producción de un polímero que tiene un elevado peso molecular, siendo por lo tanto más útil que los catalizadores convencionales de metalloceno o no metalloceno. Por lo tanto, es útil para la producción de un homopolímero de etileno o co-polímeros de etileno y de α -olefinas que tienen diferentes propiedades físicas.

[Descripción de los dibujos]

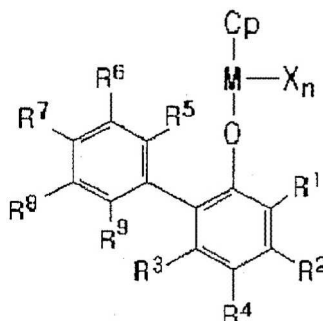
La figura 1 muestra una estructura catalítica cristalina de un (dicloro) (pentametilciclo pentadienil)(2-fenil-4-fluoro-2-fenilfenoxi) titanio (IV) de acuerdo con la presente invención.

[Mejor modalidad]

A continuación, se facilitará una descripción detallada de la presente invención.

A efectos de conseguir los objetivos antes descritos, un aspecto de la presente invención corresponde a un catalizador de metal de transición basado en arilfenoxi expresado por la fórmula 1, que es estable para la polimerización en solución a alta temperatura con una temperatura de 120 - 250°C, e incluye un derivado de ciclopentadieno y arilfenóxido como ligandos fijos alrededor de un metal de transición. Dicho arilfenóxido está sustituido, como mínimo, con un derivado arilo en su posición orto, y como mínimo, un compuesto de halógeno, y los ligandos no están reticulados entre sí:

Fórmula 1



en la que M es el metal de transición del grupo 4 de la tabla periódica;

Cp es un grupo ciclopentadienilo capaz de formar un enlace η^5 junto con el metal central o un derivado del mismo;

como mínimo, un sustituyente R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 y R^9 del ligando arilfenóxido es un átomo de halógeno o un grupo alquilo C1-C20 lineal o no lineal sustituido por, como mínimo, un átomo de halógeno y los sustituyentes del ligando arilfenóxido distintos del halógeno que contienen un sustituyente son independientemente un átomo de

hidrógeno, un grupo alquilo C1-C20 lineal o no lineal, un grupo sililo que contiene un grupo alquilo C1-C20 lineal o no lineal, un grupo arilalquilo C7-C30, un grupo alcoxi que contiene el grupo alquilo C1-C20 o un grupo siloxi sustituido por alquilo C3-C20 o arilo C6-C20, un grupo amido o un grupo fosfido que tiene el grupo hidrocarburo C1-C20 o un grupo mercapto o nitro sustituido por alquilo C1-C20, opcionalmente con la condición de que los grupos sustituyentes puedan estar arbitrariamente unidos formando anillos;

X es seleccionado de dos o más independientemente seleccionados, de un grupo que consiste en el átomo de halógeno, grupo alquilo C1-C20 que no es un derivado de Cp, un grupo arilalquilo C7-C30, grupo alcoxi que contiene un grupo alquilo C1-C20, grupo siloxi sustituido por alquilo C3-C20, y un grupo amido que contiene un grupo hidrocarburo C1-C20; y

n es 1 ó 2 dependiendo del estado de oxidación del metal de transición.

Otro aspecto de la presente invención se refiere a un sistema catalizador que comprende el catalizador de metal de transición, y un compuesto de aluminio o de boro como co-catalizador.

Otro aspecto adicional de la presente invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de polímeros de etileno utilizando el catalizador de metal de transición.

A continuación, se facilitará una descripción más detallada de la presente invención.

M del catalizador de metal de transición de la fórmula 1 es preferentemente titanio, zirconio o hafnio. Además, Cp es un anión ciclopentadieno capaz de formar un enlace η^5 junto con un metal central o un derivado del mismo. En detalle, se muestra como ejemplo por ciclopentadienilo, metilciclopentadienilo, dimetilciclopentadienilo, tetrametilciclopentadienilo, pentametilciclopentadienilo, butilciclopentadienilo, sec-butilciclopentadienilo, tert-butilmetilciclopentadienilo, trimetilsililciclopentadienilo, indenilo, metilindenilo, dimetilindenilo, etilindenilo, isopropilindenilo, fluorenilo, metilfluorenilo, dimetilfluorenilo, etilfluorenilo, y isopropilfluorenilo.

Con respecto a R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 y R^9 de un ligandos arilfenóxido, por lo menos un átomo de halógeno es seleccionado, tal como flúor, cloro, bromo e yodo. De manera detallada, la explicación con respecto a los sustituyentes que pueden ser opcionalmente un compuesto de halógeno, se indican de la manera siguiente: un grupo alquilo C1-C20 como ejemplo: grupo metilo, grupo etilo, grupo n-propilo, grupo isopropilo, grupo n-butilo, grupo sec-butilo, grupo tert-butilo, grupo n-pentilo, grupo neopentilo, grupo amilo, grupo n-hexilo, grupo n-octilo, grupo n-decilo, grupo n-dodecilo, grupo n-pentadecilo, y grupo n-eicosilo, y preferentemente grupo metilo, grupo etilo, grupo isopropilo, grupo tert-butilo, y grupo amilo. El grupo alquilo puede ser sustituido arbitrariamente por uno o varios átomos de halógeno, y como ejemplo: grupo fluorometilo, grupo difluorometilo, grupo trifluorometilo, grupo clorometilo, grupo diclorometilo, grupo triclorometilo, grupo bromometilo, grupo dibromometilo, grupo tribromometilo, grupo yodometilo, grupo diyodometilo, grupo triyodometilo, grupo fluoroetilo, grupo difluoroetilo, grupo trifluoroetilo, grupo tetrafluoroetilo, grupo pentafluoroetilo, grupo cloroetilo, grupo dicloroetilo, grupo tricloroetilo, grupo tetracloroetilo, grupo pentacloroetilo, grupo bromoetilo, grupo dibromoetilo, grupo tribromoetilo, grupo tetrabromoetilo, grupo pentabromoetilo, grupo perfluoropropilo, grupo perfluorobutilo, grupo perfluoropentilo, grupo perfluorohexilo, grupo perfluorooctilo, grupo perfluorododecilo, grupo perfluoropentadecilo, grupo perfluoroeicosilo, grupo percloropropilo, grupo perclorobutilo, grupo percloropentilo, grupo perclorohexilo, grupo perclorooctilo, grupo perclorododecilo, grupo percloropentadecilo, grupo percloroeicosilo, grupo perbromopropilo, grupo perbromobutilo, grupo perbromopentilo, grupo perbromohexilo, grupo perbromoetilo, grupo perbromododecilo, grupo perbromopentadecilo o grupo perbromoeicosilo. Entre ellos, el grupo trifluorometilo es preferente. Como ejemplos de grupo arilalquilo C7-C30 se pueden indicar grupo bencilo, grupo (2-metilfenil)metilo, grupo (3-metilfenil)metilo, grupo (4-metilfenil)metilo, grupo (2,3-dimetilfenil)metilo, grupo (2,4-dimetilfenil)metilo, grupo (2,5-dimetilfenil)metilo, grupo (2,6-dimetilfenil)metilo, grupo (3,4-dimetilfenil)metilo, (4,6-dimetilfenil)metilo, (2,3,4-trimetilfenil)metilo, (2,3,5-trimetilfenil)metilo, grupo (2,3,6-trimetilfenil)metilo, grupo (3,4,5-trimetilfenil)metilo, grupo (2,4,6-trimetilfenil)metilo, grupo (2,3,4,5-tetrametilfenil)metilo, grupo (2,3,4,6-tetrametilfenil)metilo, grupo (2,3,5,6-tetrametilfenil)metilo, grupo (pentametilfenil)metilo, grupo (etilfenil)metilo, grupo (n-propilfenil)metilo, grupo (isopropilfenil)metilo, grupo (n-butilfenil)metilo, grupo (sec-butilfenil)metilo, grupo (tert-butilfenil)metilo, grupo (n-pentilfenil)metilo, grupo (neopentilfenil)metilo, grupo (n-hexilfenil), grupo (n-octilfenil)metilo, grupo (n-decilfenil)metilo, grupo (n-dodecilfenil)metilo, grupo (n-tetradecilfenil)metilo, grupo naftilmetilo o grupo antracilmetilo, y preferentemente, un grupo bencilo. Se pueden indicar como ejemplos alcoxi C1-C20, un grupo metoxi, grupo etoxi, grupo n-propoxi, grupo isopropoxi, grupo n-butoxi, grupo sec-butoxi, grupo tert-butoxi, grupo n-pentoxi, grupo neopentoxi, grupo n-hexoxi, grupo n-octoxi, grupo n-dodecoci, grupo n-pentadecoci o n-eicosoxi, y preferentemente, grupo metoxi, grupo etoxi, grupo isopropoxi, y grupo tert-butoxi. Se pueden indicar como ejemplo grupo siloxi sustituido por alquilo C3-C20 o arilo C6-C20, por ejemplo: grupo trimetilsiloxi, grupo trietilsiloxi, grupo tri-n-propilsiloxi, grupo triisopropilsiloxi, grupo tri-n-butilsiloxi, grupo tri-sec-butilsiloxi, grupo tri-tert-butilsiloxi, grupo tri-isobutilsiloxi, grupo tert-butildimetilsiloxi, grupo tri-n-pentilsiloxi, grupo tri-n-hexilsiloxi, grupo triciclohexilsiloxi o grupo trifenilsiloxi, y preferentemente, grupo trimetilsiloxi, grupo tert-butildimetilsiloxi, y grupo trifenilsiloxi. Los grupos sustituyentes antes mencionados pueden estar arbitrariamente sustituidos por uno o varios átomos de halógeno.

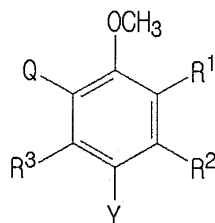
Adicionalmente, se puede indicar como ejemplo de grupo amido o grupo fosfido que tiene un grupo hidrocarburo C1-C20: grupo dimetilamino, grupo dietilamino, grupo di-n-propilamino, grupo diisopropilamino, grupo di-n-butilamino, grupo di-sec-butilamino, grupo di-tert-butilamino, grupo diisobutilamino, grupo tert-butilisopropilamino, grupo di-n-hexilamino, grupo di-n-octilamino, grupo di-n-decilamino, grupo difenilamino, grupo dibencilamida, grupo metiloetilamida, grupo metilfenilamida, grupo bencilhexilamida, grupo bistrimetilsililamino o grupo bis-tert-butildimetilsililamino o grupo fosfido que está sustituido por el mismo alquilo. Entre ellos, son preferentes el grupo dimetilamino, grupo dietilamino y grupo difenilamida. Se puede indicar como ejemplo de grupo mercapto C1-C20: metil mercaptano, etil mercaptano, propil mercaptano, isopropil mercaptano, 1-butil mercaptano o isopentil mercaptano, y preferentemente, etil mercaptano e isopropil mercaptano.

En X, un átomo de halógeno queda representado, por ejemplo, por átomos de flúor, cloro, bromo e yodo, y un grupo alquilo C1-C20 que no es el derivado Cp quedando indicados por grupo metilo, grupo etilo, grupo n-propilo, grupo isopropilo, grupo n-butilo, grupo sec-butilo, grupo tert-butilo, grupo n-pentilo, grupo neopentilo, grupo amilo, grupo n-hexilo, grupo n-octilo, grupo n-decilo, grupo n-dodecilo, grupo n-pentadecilo y grupo n-eicosilo, y preferentemente grupo metilo, grupo etilo, grupo isopropilo, grupo tert-butilo y grupo amilo. Entre los ejemplos del grupo arilalquilo C7-C30 se pueden indicar grupo bencilo, grupo (2-metilfenil)metilo, grupo (3-metilfenil)metilo, grupo (4-metilfenil)metilo, grupo (2,3-dimetilfenil)metilo, grupo (2,4-dimetilfenil)metilo, grupo (2,5-dimetilfenil)metilo, grupo (2,6-dimetilfenil)metilo, grupo (3,4-dimetilfenil)metilo, grupo (4,6-dimetilfenil)metilo, grupo (2,3,4-trimetilfenil)metilo, grupo (2,3,5-trimetilfenil)metilo, grupo (2,3,6-trimetilfenil)metilo, grupo (3,4,5-trimetilfenil)metilo, grupo (2,4,6-trimetilfenil)metilo, grupo (2,3,4,5-tetrametilfenil)metilo, grupo (2,3,4,6-tetrametilfenil)metilo, grupo (2,3,5,6-tetrametilfenil)metilo, grupo (pentametilfenil)metilo, grupo (etilfenil)metilo, grupo (n-propilfenil)metilo, grupo (isopropilfenil)metilo, grupo (n-butilfenil)metilo, grupo (sec-butilfenil)metilo, grupo (tert-butilfenil)metilo, grupo (n-pentilfenil)metilo, grupo (neopentilfenil)metilo, grupo (n-hexilfenil)metilo, grupo (n-octilfenil)metilo, grupo (n-decilfenil)metilo, grupo (n-dodecilfenil)metilo, grupo (n-tetradecilfenil)metilo, grupo naftilmetilo o grupo antraceniometilo, y preferentemente, grupo bencilo. Entre los ejemplos del grupo alcoxi C1-C20 se pueden indicar grupo metoxi, grupo etoxi, grupo n-propoxi, grupo isopropoxi, grupo n-butoxi, grupo sec-butoxi, grupo tert-butoxi, grupo n-pentoxi, grupo neopentoxi, grupo n-hexoxi, grupo n-octoxi, grupo n-dodecxi, grupo n-pentadecoxi o grupo n-eicosoxi, y preferentemente, grupo metoxi, grupo etoxi, grupo isopropoxi y grupo tert-butoxi. Un grupo siloxi sustituido por alquilo C3-C20 se puede indicar, por ejemplo, por grupo trimetilsiloxi, grupo trietilsiloxi, grupo tri-n-propilsiloxi, grupo triisopropilsiloxi, grupo tri-n-butilsiloxi, grupo tri-sec-butilsiloxi, grupo tri-tert-butilsiloxi, grupo tri-isobutilsiloxi, grupo tert-butildimetilsiloxi, grupo tri-n-pentilsiloxi, grupo tri-n-hexilsiloxi o grupo triciclohexilsiloxi, y preferentemente grupo trimetilsiloxi y grupo tert-butildimetilsiloxi.

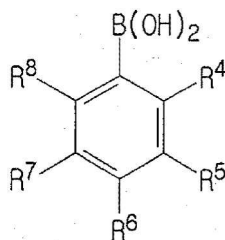
Un grupo amido o grupo fosfido que tiene un grupo hidrocarburo C1-C20 se puede indicar, por ejemplo: grupo dimetilamino, grupo dietilamino, grupo di-n-propilamino, grupo diisopropilamino, grupo di-n-butilamino, grupo di-sec-butilamino, grupo di-tert-butilamino, grupo diisobutilamino, grupo tert-butilisopropilamino, grupo di-n-hexilamino, grupo di-n-octilamino, grupo di-n-decilamino, grupo difenilamino, grupo dibencilamida, grupo metiloetilamida, grupo metilfenilamida, grupo bencilhexilamida, grupo bistrimetilsililamino o grupo bis-tert-butildimetilsililamino o grupo fosfido, que está sustituido por el mismo alquilo. Entre ellos, son preferentes grupo dimetilamino, grupo dietilamino y grupo difenilamida.

En un proceso representativo de síntesis del complejo de metal de transición de fórmula 1, se produce un ligando basado en arilfenóxido sustituido o no sustituido, y se hace reaccionar con el compuesto de metal de transición del grupo 4 que tiene un derivado ciclopentadieno. Para producir un ligando basado en arilfenol sustituido o no sustituido, se hace reaccionar un compuesto anisol, que está expresado por la fórmula 2 y sustituido por uno o dos átomos de halógeno, y un ácido arilborónico sustituido o no sustituido, que se ha mostrado en la fórmula 3, con un ligando de fosfino orgánico utilizando un compuesto de metal de paladio como catalizador en un disolvente orgánico, preferentemente a una temperatura de -20 a 120°C para producir el compuesto anisol arilo sustituido, y reaccionado con un compuesto de tribromoboro en un disolvente orgánico a una temperatura comprendida preferentemente entre -78 y 50°C, para producir el ligando fenoxiarilo sustituido. El ligando producido de este modo se hace reaccionar con hidruro sódico, alquil litio o un compuesto de haluro de alquil magnesio en un disolvente orgánico a una temperatura comprendida preferentemente entre -78 y 120°C, para su conversión en aniones, siendo luego sometidos a una reacción de intercambio de ligandos junto con el metal de transición del grupo 4, que está expresado por la fórmula 4 y que tiene un derivado de ciclopentadieno a -20 hasta 120°C en una proporción equivalente. El producto resultante es purificado para producir un componente catalizador de metal de transición basado en arilfenóxido.

Fórmula 2



Fórmula 3



En la anterior formula 2 ó 3, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷ y R⁸, son independientemente un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo alquilo C1-C20 lineal o no lineal arbitrariamente sustituido por uno o varios átomos de halógeno, un grupo sililo que contiene el grupo alquilo C1-C20 lineal o no lineal arbitrariamente sustituido por uno o varios átomos de halógeno, un grupo arilo C6-C30 arbitrariamente sustituido por uno o varios átomos de halógeno, un grupo arilalquilo C7-C30 arbitrariamente sustituido por varios átomos de halógeno, un grupo alquilalcoxi C1-C20 arbitrariamente sustituido por uno o varios átomos de halógeno o un grupo siloxi sustituido por alquilo C3-C20 o un grupo siloxi sustituido por arilo C6-C20, opcionalmente con la condición de que los grupos sustituyentes puedan estar unidos arbitrariamente para formar anillos; Q es el átomo de hidrógeno; e Y es el átomo de hidrógeno, el átomo de halógeno, el grupo alquilo C1-C20 lineal o no lineal arbitrariamente sustituido por uno o varios átomos de halógeno, el grupo sililo que contiene el grupo alquilo C1-C20 lineal o no lineal arbitrariamente sustituido por uno o varios átomos de halógeno, el grupo arilo C6-C30 arbitrariamente sustituido por uno o varios átomos de halógeno, el grupo arilalquilo C7-C30 arbitrariamente sustituido por uno o varios átomos de halógeno, el grupo alquilalcoxi C1-C20 arbitrariamente sustituido por uno o varios átomos de halógeno, el grupo siloxi sustituido por alquilo C3-C20 o grupo siloxi sustituido por arilo C6-C20, el grupo amido o un grupo fosfido que tiene el grupo hidrocarburo C1-C20 o un grupo mercapto o nitro sustituido por alquilo C1-C20.

Fórmula 4 CpM(X)_m

En la fórmula 4, Cp es ciclopentadienilo capaz de formar un enlace η⁵ con un metal central o un derivado del mismo, M es un metal de transición del grupo 4 de la tabla periódica, X es un átomo de halógeno, un grupo alquilo C1-C20 que no es un derivado de Cp, un grupo arilalquilo C7-C30, un grupo alquilalcoxi C1-C20, un grupo siloxi sustituido por alquilo C3-C20 o un grupo amido que tiene un grupo hidrocarburo C1-C20 y M es 2 ó 3, dependiendo del valor de oxidación del metal de transición.

Entre tanto a efectos de utilizar el catalizador de metal de transición de la fórmula 1 como componente catalizador activo utilizado para producir un homopolímero de etileno o un co-polímero de etileno y una α-olefina, se extrae un ligando X de un complejo de metal de transición para convertir el metal central en cationes, y compuestos de aluminóxano o compuestos de boro que son capaces de actuar como iones opuestos que tienen una débil resistencia de unión, es decir, aniones utilizados con un co-catalizador.

Tal como es bien conocido en la técnica, se utiliza frecuentemente aluminóxano, que es expresado por la fórmula 5 ó 6, frecuentemente como compuesto de aluminóxano utilizado en la presente invención.

Fórmula 5 (-Al(R⁹)-O-)_mFórmula 6 (R⁹)Al(-O(R⁹)-)_p-(R⁹)₂

En las anteriores fórmulas, R⁹ es un grupo alquilo C1-C20, y preferentemente, un grupo metilo o un grupo isobutilo, y m y p son enteros comprendidos entre 5 y 20.

A efectos de utilizar el catalizador de metal de transición de la presente invención como catalizador activo, la proporción de mezcla de los dos componentes se ajusta de manera que la relación molar del metal central al aluminio es preferentemente de 1:20 a 1:10.000, y más preferentemente, 1:50 a 1:5.000.

Además, un compuesto de boro capaz de ser utilizado como co-catalizador en la presente invención, puede ser seleccionado a partir de compuestos de las siguientes fórmulas 7a 9, tal como se da a conocer en la patente US nº 5.198.401.

Fórmula 7 $B(R^{10})_3$

Fórmula 8 $[R^{11}]^+[B(R^{10})_4]^-$

Fórmula 9 $[(R^{12})_qZH]^+[B(R^{10})_4]^-$

En las anteriores formulas, B es un átomo de boro; R^{10} es un grupo fenilo no sustituido o un grupo fenilo sustituido por 3 a 5 grupos sustituyentes seleccionados entre el grupo que consiste en un grupo alquilo C1-C4 que está sustituido o no sustituido por un átomo de flúor y un grupo alcoxi C1-C4 sustituido o no sustituido por el átomo de flúor; R^{11} es un catión aromático cíclico C5-C7 o un catión aromático alquilo sustituido, por ejemplo, un catión trifenilmetilo; Z es un átomo de nitrógeno o un átomo de fósforo; R^{12} es un radical alquilo C1-C4 o un radical anilinio sustituido por dos grupos alquilo C1-C4 junto con un átomo de nitrógeno; y q es un entero de valor 2 ó 3.

Los ejemplos de co-catalizador basado en boro incluyen tris(pentafluorofenil)borano, tris(2,3,5,6-tetrafluorofenil)borano, tris(2,3,4,5-tetrafluorofenil)borano, tris(3,4,5-trifluorofenil)borano, tris(2,3,4-trifluorofenil)borano, fenilbis(pentafluorofenil)borano, tetraquis(pentafluorofenil)borano, tetraquis(2,3,5,6-tetrafluorofenil)borato, tetraquis(2,3,4,5-tetrafluorofenil)borato, tetraquis(3,4,5-tetrafluorofenil)borato, tetraquis(2,2,4-trifluorofenil)borato, fenilbis(pentafluorofenil)borato y tetraquis(3,5-bistrifluorometilfenil)borato. Además, se puede indicar como combinación de los ejemplos mencionados, por ejemplo, ferroceno tetraquis(pentafluorofenil)borato, 1,1'-dimetilferroceno tetraquis(pentafluorofenil)borato, plata tetraquis(pentafluorofenil)borato, trifenilmetilo tetraquis(pentafluorofenil)borato, trifenilmetilo tetraquis(3,5-bistrifluorometilfenil)borato, trietilamonio tetraquis(pentafluorofenil)borato, tripropilamonio tetraquis(pentafluorofenil)borato, tri(n-butil)amonio tetraquis(pentafluorofenil)borato, tri(n-butil)amonio tetraquis(pentafluorofenil)borato, N,N-dimetilanilinio tetraquis(pentafluorofenil)borato, N,N-dietilanilinio tetraquis(pentafluorofenil)borato, N,N-2,4,6-pentametilanol tetraquis(pentafluorofenil)borato, N,N-dimetilanilinio tetraquis(3,5-bistrifluorometilfenil)borato, diisopropilamonio tetraquis(pentafluorofenil)borato, dicitohexilamonio tetraquis(pentafluorofenil)borato, trifenilfosfonio tetraquis(pentafluorofenil)borato, tri(metilfenil)fosfonio tetraquis(pentafluorofenil)borato o tri(dimetilfenil)fosfonio tetraquis(pentafluorofenil)borato, y preferentemente, N,N-dimetilanilinio tetraquis(pentafluorofenil)borato, trifenilmetilinio tetraquis(pentafluorofenil)borato y tris(pentafluoro)borano.

En un sistema catalizador que utiliza un co-catalizador basado en boro, la proporción molar del metal central al átomo de boro es preferentemente de 1:0,01 - 1:100, y más preferentemente de 1:0,5 - 1:5.

Entre tanto, se puede utilizar en caso necesario una mezcla del compuesto de boro y del compuesto orgánico de aluminio o una mezcla del compuesto de boro y un compuesto de aluminóxano, en caso necesario. En relación con ello, el compuesto de aluminio es utilizado para eliminar compuestos polares que actúan como tóxico catalítico de un disolvente de reacción y puede actuar como agente alquilante si la X de los componentes catalizadores es halógeno.

El compuesto orgánico de aluminio es expresado por la siguiente fórmula 10.

Fórmula 10 $(R^{13})_rAl(E)_{3-r}$

En la anterior fórmula, R^{13} es un grupo alquilo C1-C8, E es un átomo de hidrógeno o un átomo de halógeno y r es un entero comprendido entre 1 y 3.

El compuesto orgánico de aluminio queda indicado como ejemplo por trialquilaluminio incluyendo trimetilaluminio, trietilaluminio, tripropilaluminio, triisobutilaluminio y trihexilaluminio; dialquilaluminio cloruro incluyendo cloruro de dimetilaluminio, cloruro de dietilaluminio, cloruro de dipropilaluminio, cloruro de diisobutilaluminio y cloruro de dihexilaluminio; dicloruro de alquilaluminio incluyendo dicloruro de metilaluminio, dicloruro de etilaluminio, dicloruro de propilaluminio, dicloruro de isobutilaluminio y dicloruro de hexilaluminio; o hidruro de dialquilaluminio incluyendo hidruro de dimetilaluminio, hidruro de dietilaluminio, hidruro de dipropilaluminio, hidruro de diisobutilaluminio e hidruro de dihexilaluminio. Es preferible el trialquilaluminio, y más preferibles, trietilaluminio y triisobutilaluminio.

En relación con ello, la proporción molar del metal central: átomo de boro, átomo de aluminio es preferentemente 1:0,1 - 100:10 - 1000, y más preferentemente, 1:0,5 - 5:25 - 500.

De acuerdo con otro aspecto de la presente invención, en un procedimiento de producción de polímeros de etileno, utilizando el sistema catalizador de metal de transición, el catalizador de metal de transición, el co-catalizador, y etileno o un comonomero basado en vinilo establecen contacto entre sí en presencia de un disolvente orgánico predeterminado. En esta etapa, el catalizador de metal de transición y el co-catalizador son cargados

separadamente en un reactor o cargados en el reactor después de haber sido previamente mezclados entre sí. No hay límites en las condiciones de mezcla, tales como el orden de adición, temperatura o concentración.

El disolvente orgánico utilizable en el procedimiento consiste en hidrocarburos C3-C20, y se muestran como ejemplo butano, isobutano, pentano, hexano, heptano, octano, isooctano, nonano, decano, dodecano, ciclohexano, metilciclohexano, benceno, tolueno o xileno.

En detalle, cuando el homopolímero de etileno, es decir, polietileno de alta densidad (HDPE) es producido, se utiliza etileno solo como monómero, y la presión de etileno útil para la presente invención es de 101,325 kPa a 101,325 MPa (100 atm), y preferentemente 1013,25 kPa a 15,19875 MPa (0 - 150 atm). Además, la temperatura de polimerización es de 80 - 300°C, y preferentemente 120 - 250°C.

De modo general, cuando se lleva a cabo polimerización en solución a una temperatura tan elevada, resultará difícil obtener polímeros con las características deseables, debido a una menor actividad de la reacción, resultado de la deformación o deterioro del catalizador en proporción al elevar la temperatura. No obstante, dado que el catalizador de metal de transición de la presente invención tiene estabilidad en rango de 120 - 250°C tal como se ha mencionado anteriormente, que no conduce a la disminución de la actividad catalizadora, mostrando actividad catalizadora estable a 140 - 220°C preferentemente. La actividad catalizadora antes mencionada puede resultar, por ejemplo, en la obtención de un rendimiento estable de polímero utilizando polimerización en solución a alta temperatura, tal como se puede apreciar en los ejemplos siguientes.

Adicionalmente, cuando se producen co-polímeros de etileno y α -olefinas, se utilizan C3-C18 α -olefinas como co-monómeros junto con etileno, y se seleccionan del grupo que consiste en propileno, 1-buteno, 1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno, 1-dodeceno, 1-hexadeceno y 1-octadeceno. Más preferentemente, se co-polimerizan 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno o 1-deceno con etileno. En relación con ello, la presión de etileno y la temperatura de polimerización son preferentemente las mismas que en el procedimiento de producción de polietileno de alta densidad. Los co-polímeros de etileno producidos de acuerdo con la presente invención, incluyen 60% en peso o más de etileno, y preferentemente, 75% en peso de etileno. Tal como se ha descrito anteriormente, el polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) producido utilizando α -olefina C4-C10 como comonómero tiene una densidad de 910 - 940 kg/m³, y, en relación con ello, es posible producir polietileno de densidad muy reducida o ultra reducida (ULDPE ó ULDPE) que tiene una densidad de 910 kg/m³ o menos. Asimismo, en el curso de la producción del homopolímero de etileno o co-polímeros, de acuerdo con la presente invención, se puede utilizar hidrógeno como agente de control de peso molecular para controlar el peso molecular, y el homopolímero de etileno o co-polímeros de etileno tienen típicamente un peso molecular promedio en peso (Mw) 80.000 - 500.000.

Dado que el sistema catalizador de la presente invención es homogéneo en un reactor de polimerización, es preferible para aplicación a un proceso de polimerización en solución que es llevado a cabo a una temperatura del punto de fusión o más elevada del polímero a producir. No obstante, tal como se ha dado a conocer en la patente US nº 4.752.597, el catalizador de metal de transición y el co-catalizador pueden estar soportados por un soporte de óxido de metal poroso para su utilización en un proceso de polimerización en emulsión o proceso de polimerización gaseosa como sistema catalizador heterogéneo.

[Modalidad de la invención]

Se conseguirá una mejor comprensión de la presente invención mediante los siguientes ejemplos que se indican a efectos ilustrativos, pero que no se deben considerar como limitativos de la presente invención.

Se llevó a cabo síntesis de todos los ligandos y catalizadores utilizando una técnica estándar Schlenk o técnica "glove box" en la muestra de nitrógeno si no se describe específica de otro modo. Los disolventes orgánicos utilizados en las reacciones fueron sometidos a reflujo en presencia de sodio metálico y benzofenona para eliminar la humedad, y se destilaron inmediatamente antes de su utilización. Los análisis ¹H-RMN de los ligandos y catalizadores producidos, fueron llevados a cabo a temperatura normal utilizando Varian Oxford 300 MHz.

Se hizo pasar n-heptano como disolvente de polimerización a través de una columna, en la que están dispuestas una criba molecular 5A y alúmina activada, y se lleva a cabo burbujeo utilizando nitrógeno de alta pureza para eliminar suficientemente la humedad, oxígeno, y otros materiales tóxicos del catalizador antes de su utilización. Los polímeros resultantes fueron analizados utilizando los siguientes procedimientos:

1. Índice de fusión (IF)

La medición fue llevada a cabo basándose en ASTM D 2839.

2. Densidad

La medición fue llevada a cabo utilizando una columna de gradiente de densidad basada en ASTM D 1505.

3. Análisis del punto de fusión (T_m)

La medición fue llevada a cabo utilizando Dupont DSC2910 en atmósfera de nitrógeno con una velocidad de 10°C/min en condiciones de 2° calentamiento.

4. Peso molecular y distribución de peso molecular

Se llevó a cabo la medición utilizando PL210 GPC equipado con PL Mixed-BX2+preCol en un disolvente de 1,2,3-triclorobenceno a 135°C y un caudal de 1,0 ml/min, y el peso molecular fue revisado utilizando un material estándar PL de poliestireno.

5. Contenido de α -olefina del co-polímero (% en peso)

La medición fue llevada a cabo utilizando un espectroscopio de resonancia magnética nuclear Bruker DRX500 a 125 MHz en un disolvente mixto de 1,2,4-triclorobenceno/ C_6D_6 (fracción de peso 7/3) a 120°C en modalidad ^{13}C -RMN (Bibliografía: Randal, J. C. JMS-Rev. Macromol. Chem. Phys. 1980, C29, 201).

EJEMPLO 1

Síntesis de 2-fenil-4-fluorofenol

Después de añadir 2-bromo-4-fluorofenol (4,16g, 20,32 mmol, Aldrich) en un matraz, se hace pasar flujo de nitrógeno en el matraz. A continuación, se añadieron al matraz acetato de paladio (0,22 g, 1,02 mmol), fosfato potásico (21,00g, 91,19 mmol), ácido fenilbórico (2,97g, 24,36 mmol), trifenilfosfina (0,80g, 3,06 mmol). Se añadieron al mismo dimetoxietano (32 ml) y agua destilada (8 ml) y se agitó de modo completo. La mezcla fue calentada a 50°C y agitada durante 6 horas. Cuando se terminó la reacción, la mezcla se dejó enfriar a temperatura ambiente, y a continuación, se separó la capa orgánica de la mezcla utilizando dietileter (10 ml×3) y agua. Después de añadir sulfato magnésico a la capa orgánica separada, se agitó durante 30 minutos. La mezcla fue filtrada y los materiales volátiles de la mezcla fueron eliminados a continuación. El residuo fue añadido en un matraz seco y disuelto en cloruro de metileno. Después de reducir la temperatura hasta -78°C, se vertió lentamente tribromuro de boro (30,48 ml de solución 1,0M en cloruro de metileno, Aldrich) gota a gota. Cuando el tribromuro de boro vertido se depositó, se dejó reaccionar durante 1 hora, y se subió la temperatura de la mezcla a temperatura ambiente, y a continuación, se agitó durante 12 horas. Se separó una capa orgánica del producto obtenido utilizando dietileter (10 ml×3) y agua, y a continuación, la capa orgánica fue agitada durante 30 minutos con adición de sulfato magnésico. Después de filtrado, los materiales volátiles fueron eliminados, y a continuación, el producto resultante fue purificado mediante columna de cromatografía llenada con gel de sílice utilizando hexano y cloruro de metilo (1,5:1) como fase móvil. A continuación, después de eliminar los volátiles, se obtuvieron 3,76g de sólido de color blanco.

Rendimiento: 98 %, 1H -RMN ($CDCl_3$) δ = 5,04 (s, 1H), 6,92~7,52 (m, 8H)

Síntesis de (dicloro)(pentametilciclopentadienilo)(2-fenil-4-fluorofenoxi) titanio (IV)

El 2-fenil-4-fluorofenol de 0,95g (5,07 mmol) se disolvió en 40 ml de dietileter, seguido de vertido lentamente de 2,4 ml de n-butilitio (solución 1,6M en hexanos, Aldrich) a 0°C. Después de que la reacción continúa durante 5 horas a temperatura ambiente, se vertió lentamente una solución de tricloro (pentametilciclopentadienilo) titanio (IV) (1,64g, 5,5 mmol) en 10 ml de dietileter en el matraz a -78°C. La agitación durante 5 horas a temperatura ambiente, seguida de filtrado y eliminación de materiales volátiles, realizándose la recristalización utilizando una solución mixta de tolueno/hexano a -35°C para obtener 1,86g del componente sólido de color rojo.

Rendimiento: 83 %, 1H -RMN (C_6D_6) δ = 1,65(s, 15H), 6,63~7,47 (m, 8H)

EJEMPLO 2

Síntesis de 2-(4-trifluorometilfenil)fenol

Después de añadir 4-trifluorometilbromobenceno (4,57g, 20,32 mmol, Aldrich) en un matraz, se hizo pasar nitrógeno hacia dentro del matraz. A continuación, se dispusieron en el matraz acetato de paladio (0,22g, 1,02 mmol), fosfato potásico (21,00g, 91,19 mmol), ácido 2-metoxiborónico (3,71g, 20,32 mmol, Aldrich), trifenilfosfina (0,80g, 3,06 mmol). Se añadieron dimetoxietano (32 ml) y agua destilada (8 ml) y se agitó de modo completo. La mezcla se calentó a 50°C y se agitó durante 6 horas. Después de terminada la reacción, la mezcla se dejó enfriar a temperatura ambiente, y a continuación, se separó la capa orgánica de la mezcla utilizando dietileter (10 ml×3) y agua. Después de añadir sulfato magnésico a la capa orgánica separada, fue agitada durante 30 minutos. La mezcla fue filtrada y los materiales volátiles de la mezcla fueron eliminados a continuación. El residuo fue añadido a un matraz seco, y se disolvió en cloruro de metileno. Después de reducir la temperatura a -78°C, se vertió lentamente tribromuro de boro (30,48 ml, 1,0M en cloruro de metileno, Aldrich). Después de posarse el tribromuro de boro vertido, se dejó reaccionar durante 1 hora, y la temperatura de la mezcla fue aumentada hasta temperatura ambiente, y a continuación, se agitó durante 12 horas. Se separó una capa orgánica de la mezcla utilizando dietileter

(10 mlx3) y agua, y a continuación se agitó durante 30 minutos con sulfato magnésico. Después del filtrado, los materiales volátiles fueron eliminados de la capa orgánica, y a continuación, el producto fue purificado por cromatografía con relleno de gel de sílice, utilizando hexano y cloruro de metilo (2:1) como fase móvil. A continuación, se obtuvieron 4,55g de sólido de color blanco después de eliminar los componentes volátiles.

Rendimiento: 90 %, $^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3) δ = 5,04 (s, 1H), 6,58–7,75 (m, 8H)

Síntesis de (dicloro)(pentametilciclopentadienilo)((2-(4-trifluorometil)fenilo)fenoxi)titanio (IV)

Se disolvieron 1,21g (5,07 mmol) de 2-(4-trifluorometilfenil)fenol en 40 ml de dietileter, seguido de vertido lentamente de 2,4 ml de n-butilitio (1,6M de solución en hexano, Aldrich) a 0°C. Después, la reacción continúa durante 5 horas a temperatura ambiente y se añadió lentamente una solución de tricloro (pentametilciclopentadienilo) titanio (IV) (1,64g, 5,5 mmol) en 10 ml de dietileter en el matraz a -78°C. Después de agitar durante 5 horas a temperatura ambiente, seguido de filtrado y eliminación de materiales volátiles, se llevó a cabo la recristalización utilizando una solución mixta de tolueno/hexano a -35°C obteniendo 2,09g de componente sólido de color rojo.

Rendimiento: 84%, $^1\text{H-RMN}$ (C_6D_6) δ = 2,03(s, 15H), 6,95 ~ 7,85 (m, 8H)

EJEMPLO 3

Se añadieron 300 ml de n-heptano a un reactor de acero inoxidable purgado con nitrógeno después de suficiente secado y se añadió un volumen de 500 ml, y 0,5 ml de triisobutilaluminio (Aldrich) (200 mm de solución de n-heptano). La temperatura del reactor fue aumentada a 140°C, y, a continuación, se añadieron secuencialmente al mismo, 0,2 ml de (dicloro) (pentametilciclopentadienilo)(2-fenil-4-fluorofenoxi) titanio(IV) (5 mm de solución de tolueno) producida de acuerdo con el ejemplo 1, y 0,3 ml de borato de trifenilmetilinio tetraquis(pentafluorofenilo) (99%, Boulder Scientific) (5 mm de solución en tolueno). A continuación, se inyectó etileno en el reactor, hasta que la presión en el mismo fue de 30 atm y se alimentó de manera continuada para la polimerización. 10 minutos después de haber empezado la reacción, se añadieron 10 ml de etanol (incluyendo 10% de solución acuosa de ácido clorhídrico) para terminar la polimerización. A continuación, el producto fue agitado durante 4 horas con 1500 ml de etanol adicional, y se filtró. El producto resultante fue secado en estufa en vacío a 60°C durante 6 horas, produciendo 11,0 g de polímero. El polímero tenía un punto de fusión de 138,5°C, y un índice de fusión de 0,026 g/10 min o menos, y un peso molecular promedio en peso de 184.300 y una distribución de peso molecular de 2,12, que fueron determinados por análisis de cromatografía de gel.

EJEMPLO 4

Se añadieron 300 ml de n-heptano a un reactor de acero inoxidable purgado con nitrógeno después de suficiente secado y se añadió un volumen de 500 ml, y 0,5 ml de triisobutilaluminio (Aldrich) (200 mm de solución de n-heptano). La temperatura del reactor fue aumentada a 140°C, y, a continuación, se añadieron secuencialmente al mismo, 0,2 ml de (dicloro) (pentametilciclopentadienilo) (2-fenil-4-fluorofenoxi) titanio (IV) (5 mm de solución de tolueno) producida de acuerdo con el ejemplo 2, y 0,3 ml de borato de trifenilmetilinio tetraquis(pentafluorofenilo) (99%, Boulder Scientific) (5 mm de solución en tolueno). A continuación, se inyectó etileno en el reactor, hasta que la presión en el mismo fue de 30 atm, y se efectuó la alimentación continuada para la polimerización. 10 minutos después de haber empezado la reacción, se añadieron 10 ml de etanol (incluyendo 10% de solución acuosa de ácido clorhídrico) para terminar la polimerización, llevando a cabo agitación durante 4 horas junto con 1500 ml de etanol adicional, y los productos se filtraron y se separaron. El producto resultante fue secado en vacío a 60°C durante 8 horas, produciendo 9,1 g de polímero. El polímero tenía un punto de fusión de 136,0°C, y un índice de fusión de 0,002 g/10 min o menos, así como un peso molecular promedio en peso de 285.400 y una distribución de peso molecular de 3,36, que fueron determinados por análisis de cromatografía de gel.

EJEMPLO 5

Se añadieron 15 ml de 1-octeno en un reactor que era el mismo que en el ejemplo 3, y se llevó a cabo a continuación la polimerización por el mismo procedimiento que en el ejemplo 3 excepto que se añadieron 0,2 ml de (dicloro) (pentametilciclopentadienilo)(2-fenil-4-fluorofenoxi) titanio(IV) (5 mm de solución en tolueno) y 0,3 ml de borato de trifenilmetilinio tetraquis(pentafluorofenilo) (Boulder Scientific) (5 mm de solución en tolueno) después de haber añadido 0,5 ml de triisobutilaluminio (200 mm de solución en n-heptano, Aldrich). Se obtuvieron 10,7 g de polímero seco. El peso molecular promedio en peso fue de 98.900 y la distribución de peso molecular fue de 2,14, determinados mediante análisis de cromatografía en gel. El índice de fusión era de 1,0 g/10 min, el punto de fusión del polímero era de 124,7°C, y el contenido de 1-octeno fue de 5,3% en peso.

EJEMPLO COMPARATIVO 1

Se llevó a cabo polimerización mediante el mismo procedimiento que en el ejemplo 3, excepto que se utilizó 0,2 ml de (trimetil)(pentametilciclopentadienilo) titanio(IV) (97%, Strem) (5 mm de solución en tolueno), 0,24 ml de triisobutilaluminio (200 mm de solución en n-heptano) (Aldrich), y 0,25 ml de borato de trifenilmetilinio

tetraquis(pentafluorofenil) (99%, Boulder Scientific) (5 mm de solución en tolueno). El producto fue secado produciendo 3,0 g de polímero. El polímero tenía un punto de fusión de 132,0°C y un índice de fusión de 0,16 g/10 min, y un peso molecular promedio en peso de 150.000 así como una distribución de peso molecular de 5,47, que se determinaron por análisis de cromatografía en gel.

5

EJEMPLO COMPARATIVO 2

Se llevó a cabo la polimerización por el mismo procedimiento que en el ejemplo 5 excepto que se utilizaron 0,3 ml de rac-dimetilsilil bis(20metilindenil) dicloruro de zirconio (Boulder Scientific) (5 mm de solución en tolueno) como componente catalizador, se utilizó 1-octeno como co-monómero. Se obtuvieron 15,0 g de polímero seco. El punto de fusión del polímero era de 123,2°C y el índice de fusión de 110,0 g/10 min. El peso molecular promedio en peso de 28.000 y la distribución de peso molecular era de 12,0, que se determinó por análisis de cromatografía en gel, y el contenido de 1-octeno era de 2,4% en peso.

10

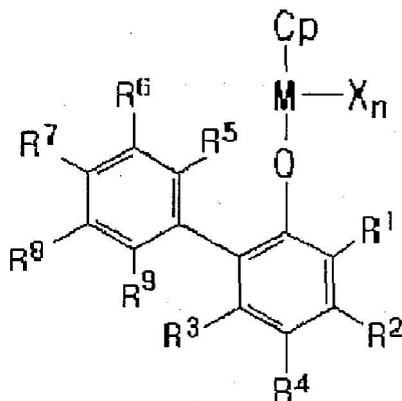
15

REIVINDICACIONES

1. Catalizador de metal de transición basado en arilfenoxi para la producción de un homopolímero de etileno o co-polímeros de etileno y α -olefinas que se expresa por la fórmula 1,

que tiene estabilidad para polimerización en solución a alta temperatura con una situación de temperatura de 120 ~ 250°C, y que incluye un derivado de ciclopentadieno y arilfenóxido como ligandos fijos alrededor de un metal de transición; de manera que dicho arilfenóxido está sustituido, como mínimo, por un derivado de arilo en posición orto del mismo y, como mínimo, un compuesto de halógeno, y los ligandos no están reticulados entre sí

Fórmula 1



en la que M es un metal de transición del grupo 4 de la tabla periódica;

Cp es un anión ciclopentadienilo capaz de formar un enlace η^5 junto con el metal central o un derivado del mismo;

como mínimo un sustituyente de R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 y R^9 del ligando de arilfenóxido es un átomo de halógeno o un grupo alquilo C1-C20 lineal o no lineal sustituido, como mínimo, por un átomo de halógeno, y los sustituyentes del ligando arilfenóxido distintos del sustituyente que contiene halógeno son independientemente átomos de hidrógeno, un grupo alquilo C1-C20 lineal o no lineal, un grupo sililo que contiene el grupo alquilo C1-C20 lineal o no lineal, un grupo arilalquilo C7-C30, un grupo alcoxi que contiene el grupo alquilo C1-C20 o un alquilo C3-C20 sustituido o grupo siloxi sustituido por arilo C6-C20, un grupo amido o un grupo fosfido que tiene el grupo hidrocarburo C1-C20 o un grupo mercapto o nitro alquilo C1-C20 sustituido, opcionalmente con la condición de que los grupos sustituyentes puedan estar unidos arbitrariamente para formar anillos;

X es seleccionado entre un grupo o consiste en dos o más seleccionados independientemente del propio grupo que consiste en el átomo de halógeno, grupo alquilo C1-C20 que no es el derivado de Cp, el grupo arilalquilo C7-C30, un grupo alcoxi que contiene el grupo alquilo C1-C20, el grupo siloxi sustituido por alquilo C3-C20, y un grupo amido que tiene un grupo hidrocarburo C1-C20; y

n es 1 ó 2 dependiendo del valor de oxidación del metal de transición.

2. Catalizador de metal de transición basado en arilfenoxi, según la reivindicación 1, en el que M es seleccionado del grupo que consiste en titanio, zirconio, y hafnio.

3. Catalizador de metal de transición basado en arilfenoxi, según la reivindicación 1, en el que Cp es el anión ciclopentadieno capaz de formar el enlace η^5 junto con el metal central o derivado del mismo, y es seleccionado de un grupo que consiste en ciclopentadienilo, metilciclopentadienilo, dimetilciclopentadienilo, tetrametilciclopentadienilo, pentametilciclopentadienilo, butilciclopentadienilo, sec-butilciclopentadienilo, tert-butilmetilciclopentadienilo, trimetilsililciclopentadienilo, indenilo, metilindenilo, dimetilindenilo, etilindenilo, isopropilindenilo, fluorenilo, metilfluorenilo, dimetilfluorenilo, etilfluorenilo y isopropilfluorenilo.

4. Catalizador de metal de transición basado en arilfenoxi, según la reivindicación 1, en el que, por lo menos, uno de R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 y R^9 del ligando de arilfenóxido es el compuesto de halógeno y los otros son seleccionados independientemente del grupo que consiste en un átomo de hidrógeno, un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo isopropilo, un grupo tert-butilo, un grupo amilo, un grupo trimetilsililo, un grupo tert-butildimetilsililo, un grupo trifenilsililo, un grupo fenilo, un grupo naftilo, un grupo bifenilo, un grupo 2-isopropilfenilo, un grupo 3,5-xililo, un grupo 2,4,6-trimetilfenilo, un grupo bencilo, un grupo metoxi, un grupo etoxi, un grupo isopropoxi, un grupo tert-butoxi, un grupo trimetilsiloxi, un grupo tert-butildimetilsiloxi, un grupo trifenilsiloxi, un grupo trifluorometilo, un

grupo pentafluorofenilo, un grupo dimetilsiloxi, un grupo dimetilamino, un grupo dietilamino, un grupo etilmercaptano, un grupo isopropilmercaptano y un grupo nitro.

5. Catalizador de metal de transición basado en arilfenoxi, según la reivindicación 1, en el que X del ligando de arilfenóxido es uno o varios seleccionados de un grupo que consiste en el átomo de halógeno, un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo isopropilo, un grupo tert-butilo, un grupo amilo, un grupo bencilo, un grupo metoxi, un grupo etoxi, un grupo isopropoxi, un grupo tert-butoxi, un grupo trimetilsiloxi, un grupo tert-butildimetilsiloxi, un grupo dimetilamino, y un grupo dietilamino.

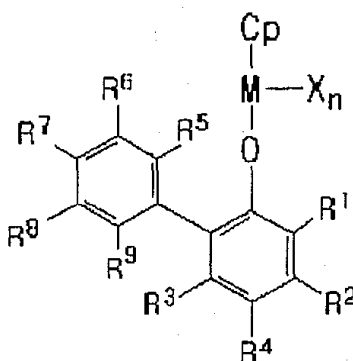
6. Sistema de catalizador de arilfenoxi para la producción de un homopolímero de etileno o un co-polímero de etileno y una α -olefina, que comprende:

un catalizador de metal de transición que tiene estabilidad para polimerización en solución a alta temperatura, con un estado de temperatura de 120 - 250°C, y que comprende un derivado de ciclopentadieno y arilfenóxido como ligandos fijos alrededor de un metal de transición; en el que dicho arilfenóxido es sustituido, como mínimo, por un derivado arilo en la posición orto del mismo y como mínimo un compuesto halógeno, y los ligandos no están reticulados entre sí; y

un aluminóxano o un co-catalizador compuesto de boro,

en el que el catalizador de metal de transición está expresado por la fórmula 1:

Fórmula 1



en la que M es un metal de transición del grupo 4 de la tabla periódica;

Cp es un anión ciclopentadienilo capaz de formar un enlace η^5 junto con el metal central o un derivado del mismo;

como mínimo un sustituyente de R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 y R^9 del ligando de arilfenóxido es un átomo de halógeno o un grupo alquilo C1-C20 lineal o no lineal sustituido, como mínimo, por un átomo de halógeno, y los sustituyentes del ligando arilfenóxido distintos del sustituyente que contiene halógeno son independientemente átomos de hidrógeno, un grupo alquilo C1-C20 lineal o no lineal, un grupo sililo que contiene el grupo alquilo C1-C20 lineal o no lineal, un grupo arilalquilo C7-C30, un grupo alcoxi que contiene el grupo alquilo C1-C20 o un alquilo C3-C20 sustituido o grupo siloxi sustituido por arilo C6-C20, un grupo amido o un grupo fosfido que tiene el grupo hidrocarburo C1-C20 o un grupo mercapto o nitro alquilo C1-C20 sustituido, opcionalmente con la condición de que los grupos sustituyentes puedan estar unidos arbitrariamente para formar anillos;

X es seleccionado entre un grupo o consiste en dos o más seleccionados independientemente del propio grupo que consiste en el átomo de halógeno, grupo alquilo C1-C20 que no es el derivado de Cp, el grupo arilalquilo C7-C30, un grupo alcoxi que contiene el grupo alquilo C1-C20, el grupo siloxi sustituido por alquilo C3-C20, y un grupo amido que tiene un grupo hidrocarburo C1-C20; y

n es 1 ó 2 dependiendo del valor de oxidación del metal de transición.

7. Sistema de catalizador de arilfenoxi, según la reivindicación 6, en el que el catalizador de aluminóxano es expresado por la fórmula 5 ó 6, y la relación molar de un metal central a aluminio es de 1:50 - 1:5000:

Fórmula 5 $(-Al(R^9)-O-)_m$

Fórmula 6 $(R^9)_2Al(-O(R^9)-)_p-(R^9)_2$

en la que R^9 es un grupo alquilo C1-C4, y m y p son enteros comprendidos entre 5 y 20.

8. Sistema de catalizador de arilfenoxi, según la reivindicación 6, en el que el co-catalizador de compuesto de boro es seleccionado del grupo que consiste en borato de N,N-dimetilanilinio tetraquis(pentafluorofenilo), borato de

9. Sistema de catalizador de arilfenoxi, según la reivindicación 6, en el que el co-catalizador de compuesto de boro es mezclado adicionalmente con aluminoxano o alquil aluminio orgánico, de modo que una relación molar del metal central: un átomo de boro:un átomo de aluminio es de 1:0,5 - 5:25 - 500.

10. Sistema de catalizador de arilfenoxi, según la reivindicación 9, en el que el aluminoxano es seleccionado de un grupo que consiste en los compuestos expresados por la fórmula 5 ó 6, y el alquil aluminio orgánico es seleccionado de un grupo que consiste en compuestos expresados por la fórmula 10:

Fórmula 5 $(-Al(R^9)-O-)_m$

Fórmula 6 $(R^9)_2Al-(O(R^9)-)_p-(R^9)_2$

en la que R^9 es un grupo alquilo C1-C20, y preferentemente un grupo metilo o un grupo isobutilo, y m y p son enteros comprendidos entre 5 y 20,

Fórmula 10 $(R^{13})_rAl(E)_{3-r}$

en la que R^{13} es un grupo alquilo C1-C8, E es un átomo de hidrógeno o un átomo de halógeno, y r es un entero comprendido entre 1 y 3.

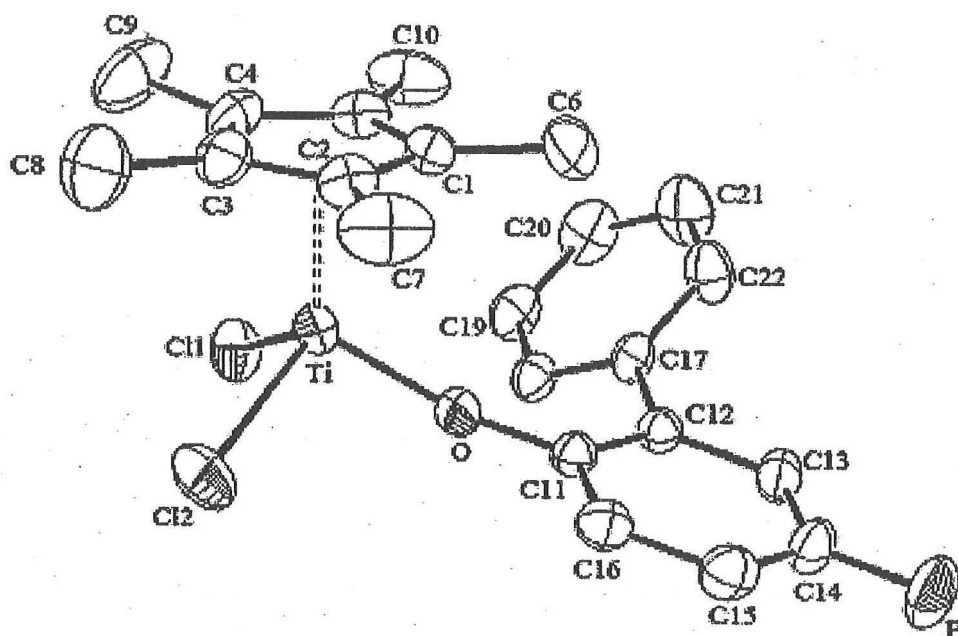
11. Sistema de catalizador de arilfenoxi, según la reivindicación 10, en el que el alquil aluminio orgánico es trietilaluminio o triisobutilaluminio.

12. Procedimiento para la producción de un homopolímero de etileno o un co-polímero de etileno y α -olefina, utilizando un catalizador de metal de transición basado en arilfenoxi, según la reivindicación 1, en el que la presión de un sistema de reacción de un homopolímero de etileno o un co-polímero de etileno y α -olefina es de 10-150 atm y la temperatura de polimerización es de 120 - 250°C.

13. Procedimiento para la producción de un co-polímero de etileno y α -olefina, utilizando un catalizador de metal de transición basado en arilfenoxi, según la reivindicación 6, en el que un co-monómero que se ha utilizado para llevar a cabo la polimerización junto con etileno es uno o más seleccionado del grupo que consiste en 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno y 1-deceno y el contenido de etileno del co-polímero es de 60% en peso o más.

FIGURA

FIG. 1



Triclínico, $P-1$, $R = 0,0578$