

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 541 003**

51 Int. Cl.:

C08F 210/16 (2006.01)

C08F 4/6592 (2006.01)

C07F 17/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.09.2009 E 09817960 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.05.2015 EP 2340255**

54 Título: **Nuevos sistemas catalíticos de metales de transición y procedimientos de preparación de homopolímeros de etileno o copolímeros de etileno y alfa-olefinas usando los mismos**

30 Prioridad:

30.09.2008 KR 20080095869

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

15.07.2015

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**OK, MYUNGAHN;
SHIN, DONGCHEOL;
JEONG, JISU;
HAHN, JONGSOK;
LEE, HOSEONG y
SHIN, DAEHO**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 541 003 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

Nuevos sistemas catalíticos de metales de transición y procedimientos de preparación de homopolímeros de etileno o copolímeros de etileno y alfa-olefinas usando los mismos

Campo técnico

5 La presente invención se refiere a sistemas catalíticos de metales de transición para preparar homopolímeros de etileno o copolímeros de etileno con α -olefinas. Más específicamente, se refiere a catalizadores de metales de transición del Grupo 4, que se caracteriza porque el catalizador de metal de transición del Grupo 4 comprende alrededor del metal de transición del Grupo 4 un derivado de ciclopentadieno, y al menos un ligando o ligandos de naftóxido que tiene un sustituyente o sustituyentes arilo que funciona o funcionan como un donador de electrones y
10 sirve o sirven para estabilizar el sistema catalizador rodeando un átomo de oxígeno que enlaza el ligando con el metal de transición en la posición 2, y no hay entrecruzamiento entre los ligandos; sistemas catalíticos que comprenden tal catalizador de metal de transición y cocatalizador de aluminóxano o cocatalizador de compuesto de boro; y procedimientos de preparación de homopolímeros de etileno o copolímeros de etileno con α -olefinas usando los mismos.

Antecedentes de la técnica

De forma convencional, los denominados catalizadores Ziegler-Natta que consisten en un compuesto de titanio o de vanadio como componente del catalizador primario y un compuesto de alquilaluminio como componente cocatalizador se han empleado normalmente para preparar homopolímeros de etileno o copolímeros de etileno con α -olefinas. Aunque un sistema de catalizador Ziegler-Natta muestra gran actividad en la polimerización del etileno, el
20 sistema catalizador es desventajoso porque la distribución del peso molecular del polímero producido es amplia debido al punto de activación del catalizador irregular, y puede dar como resultado una distribución irregular de la composición, particularmente en los copolímeros de etileno con α -olefina.

Recientemente, se han desarrollado los sistemas catalizadores de metalloceno que consisten en un compuesto de metalloceno de un metal de transición del Grupo 4 de la Tabla Periódica de los Elementos, tal como titanio, circonio y hafnio, y aluminóxano de metilo como un cocatalizador, véase por ejemplo el documento WO2008/054117 que desvela sistemas catalíticos en base a metales de transición para la homopolimerización del etileno y la copolimerización de etileno/1-hexeno. Ya que el sistema catalizador de metalloceno es un catalizador homogéneo que tiene un punto de activación del catalizador monomodal, puede proporcionar polietileno que tenga una distribución del peso molecular estrecha y una distribución de la composición homogénea al compararse con el catalizador Ziegler-Natta convencional. Por ejemplo, las Patentes europeas con N° de publicación 320.762 y 3.726.325; las Patentes japonesas abiertas a la inspección pública N° Sho 63-092621, Hei 02-84405 y Hei 03-2347 informaron que el etileno puede polimerizarse con alta actividad activando los compuestos de metalloceno tales como Cp_2TiCl_2 , Cp_2ZrCl_2 , $Cp_2ZrMeCl$, Cp_2ZrMe_2 , etilen(IndH₄)₂ZrCl₂ usando aluminóxano de metilo como cocatalizador, para proporcionar polietileno que tiene la distribución del peso molecular (Pm/Nm) en el intervalo de
30 1,5 a 2,0. Sin embargo, es difícil obtener polímeros de alto peso molecular usando tal sistema catalizador. Particularmente, cuando el sistema catalizador se aplica a la polimerización de la solución realizada a una temperatura de 140 °C o mayor, la actividad polimerizante disminuye abruptamente pero predomina la β -deshidrogenación, de tal forma que se sabe que el sistema no es adecuado para preparar polímeros que tienen alto peso molecular (peso molecular promedio en peso, Pm) de 100.000 o más.

Mientras tanto, se desvelaron los denominados catalizadores de tipo distintos de metalloceno geo-restrictivos (también denominados catalizadores de punto de activación único), en los que los metales de transición se enlazan en la forma de un anillo, mientras que cataliza la preparación de polímeros de alto peso molecular con alta actividad catalítica en la polimerización de homopolímeros de etileno o en la copolimerización de etileno con α -olefina. La Patente europea N° 0416815 y 0420436 sugirieron los ejemplos en los que se enlazan grupos amida en la forma de un anillo a un ligando ciclopentadieno, mientras que la Patente europea N° 0842939 mostró catalizadores ejemplares en los que ligandos fenólicos (como donadores de electrones) se enlazan al ligando de ciclopentadieno en la forma de un anillo. Sin embargo, hay muchas dificultades para utilizar comercialmente tales catalizadores ya que el rendimiento del procedimiento de la formación del anillo entre los ligandos y los compuestos de metales de transición es muy bajo durante la síntesis del catalizador geo-restrictivo como se describe anteriormente.

Por otro lado, se pueden encontrar ejemplos de catalizadores distintos de metalloceno que no son geo-restrictivos en la Patente de EE.UU. N° 6.329.478 y en la Patente coreana abierta a inspección pública N° 2001-0074722. Se ha encontrado que el catalizador de punto de activación único, que emplea un compuesto de fosfinimina como un ligando, mostró alta conversión de etileno en la copolimerización de etileno con α -olefina con la condición de la polimerización de la solución a una alta temperatura de 140 °C o más. La patente de EE.UU. N° 5.079.205 desvela los ejemplos de catalizadores que contienen un ligando de bis-fenóxido y la Patente de EE.UU. N° 5.403.408 aquellos que contienen un ligando de bisfenóxido de tipo quelato. Sin embargo esos catalizadores tienen tan pequeña actividad que difícilmente pueden emplearse para la preparación industrial de homopolímeros de etileno o de copolímeros de etileno con α -olefina, que se realiza a una alta temperatura.

Divulgación de la invención**Problema técnico**

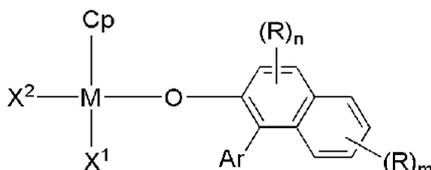
5 Para superar los problemas de las técnicas convencionales, los presentes inventores realizaron estudios extensivos, y encontraron que los catalizadores de tipo no entrecruzado, que comprende un derivado ciclopentadieno, y al menos un ligando o ligandos naftóxido que tienen sustituyente o sustituyentes arilo que funciona o funcionan como un donador de electrones y sirve o sirven para estabilizar el sistema catalizador rodeando un átomo de oxígeno que enlaza el ligando al metal de transición a la posición 2, muestra una actividad catalítica excelente. En base al descubrimiento, los presentes inventores desarrollaron catalizadores para preparar homopolímeros de etileno de alto peso molecular o copolímeros de etileno con α -olefina con alta actividad durante el procedimiento de polimerización a una temperatura de 60 °C o más, y completaron la presente invención.

10 De esta manera, un objeto de la presente invención es proporcionar compuestos de metales de transición que sean útiles como catalizadores para preparar homopolímeros de etileno o copolímeros de etileno con α -olefina, composiciones de catalizador que comprenden los mismos y homopolímeros de etileno o copolímeros de etileno con α -olefina que se prepararon usando el compuesto o la composición de catalizador.

15 Otro objeto de la presente invención es proporcionar un procedimiento para la polimerización en el que se emplea un catalizador de punto de activación único con alta actividad en la polimerización de olefina, que permite la preparación económica de homopolímeros de etileno o de copolímeros de etileno con α -olefina desde el aspecto de la comercialización.

Solución al problema

20 Para lograr los objetos de la presente invención, un aspecto de la presente invención se refiere a los catalizadores de metales de transición del Grupo 4 (como se representa por la Fórmula Química (1)), que se caracteriza porque el catalizador de metal de transición del Grupo 4 comprende alrededor del metal de transición del Grupo 4 un derivado de ciclopentadieno y al menos un ligando o ligandos naftóxido que tienen sustituyente o sustituyentes arilo que funciona o funcionan como un donador de electrones y sirve o sirven para estabilizar el sistema catalizador rodeando un átomo de oxígeno que enlaza el ligando al metal de transición en la posición 2, y no hay entrecruzamiento entre los ligandos: sistemas catalíticos que comprenden tal catalizador de metal de transición y un cocatalizador de aluminóxano o un cocatalizador de compuesto de boro; y procedimientos de preparación de homopolímeros de etileno o copolímeros de etileno con α -olefinas.

[Fórmula Química 1]

30 En la fórmula, M representa un metal de transición del Grupo 4 de la Tabla Periódica de los Elementos; Cp representa un anillo de ciclopentadienilo que es η^5 -enlazable a M, o un anillo fusionado que contiene un anillo de ciclopentadienilo, en el que el anillo de ciclopentadienilo o el anillo fusionado que contiene un anillo de ciclopentadienilo puede sustituirse adicionalmente por alquilo(C1-C20), arilo(C6-C30), alqueno(C2-C20) o ar(C6-C30)alquilo(C1-C20);

35 Ar representa arilo(C6-C30), pero Ar no es fluoroenilo; X^1 y X^2 se seleccionan independientemente de un grupo que consiste en átomos halógenos, alquilo(C1-C20), cicloalquilo(C3-C20) alilo(C6-C13), alquil(C1-C10)arilo(C6-C13), ar(C6-C30)alquilo(C1-C20), alcoxi(C1-C20), alquilsiloxi(C3-C20), alquilamino(C1-C20), arilamino(C6-C30), alquifosfino(C1-C20), arilfosfino(C6-C30), alquilmercapto(C1-C20) y arilmercapto(C6-C30);

40 m es un número entero seleccionado de 0 a 4, n es un número entero de 0 a 2;

R representa alquilo(C1-C10), cicloalquilo(C3-C10), arilo(C6-C13), alquil(C1-C10)arilo(C6-C13), ar(C6-C13)alquilo(C1-C10) o alcoxi(C1-C10); y

45 el alquilo, el cicloalquilo, el alquilarilo, el aralquilo, el alcoxi, el alquilsiloxi, el alquilamino, el arilamino, el alquifosfino, el arilfosfino, el alquilmercapto, el arilmercapto de X^1 y de X^2 ; el alquilo, el cicloalquilo, el arilo, el alquilarilo, el aralquilo, el alcoxi de R; y el arilo de Ar pueden sustituirse adicionalmente por uno o más sustituyente o sustituyentes seleccionados de un grupo que consiste en alquilo (C1-C10), cicloalquilo(C3-C10), arilo(C6-C13), alquil(C1-C10)arilo(C6-C13), ar(C6-C13)alquilo(C1-C10) y alcoxi(C1-C10), o cada uno de ellos puede enlazarse con un sustituyente adyacente a través de alquileno(C3-C12) o alqueno(C3-C12) con o sin un anillo fusionado para formar un anillo alicíclico, o un anillo aromático monocíclico o policíclico.

50

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

5 Todavía otro aspecto de la presente invención para lograr los objetos se refiere a los procedimientos de preparación de homopolímeros de etileno o copolímeros de etileno con α -olefinas usando el compuesto de metal de transición o la composición de catalizador.

Ahora, la presente invención se describe con más detalle.

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

10 Cp representa un anillo de ciclopentadienilo que es η^5 -enlazable al metal del núcleo, un anillo de ciclopentadienilo con sustituyente o sustituyentes o un anillo fusionado que contiene un anillo de ciclopentadienilo, tal como indenilo o fluorenilo, con o sin sustituyente o sustituyentes. Más específicamente, los ejemplos de Cp incluyen ciclopentadienilo, metil ciclopentadienilo, dimetilciclopentadienilo, tetrametilciclopentadienilo, pentametilciclopentadienilo, butilciclopentadienilo, sec-butildiciclopentadienilo, terc-butilmetilciclopentadienilo, trimetilsililciclopentadienilo, indenilo, metilindenilo, dimetilindenilo, etilindenilo, isopropilindienilo, fluorenilo, metilfluorenilo, dimetilfluorenilo, etilfluorenilo, isopropilfluorenilo, etcétera.

El sustituyente Ar en el ligando puede ser fenilo, naftilo, antraceno o similares. Es preferible fenilo o naftilo.

20 X^1 y X^2 representan independientemente un átomo halógeno, alquilo(C1-C20), cicloalquilo(C3-C20) arilo(C6-C13), alquil(C1-C10)arilo(C6-C13), ar(C6-C30)alquilo(C1-C20), alcoxi(C1-C20), alquilsiloxi(C3-C20), alquilamino(C1-C20), arilamino(C6-C30), alquifosfino(C1-C20), arilfosfino(C6-C30) alquilmercapto(C1-C20) o arilmercapto(C6-C30);

en los que los ejemplos de átomo halógeno incluyen átomos de flúor, cloro, bromo y yodo;

los ejemplos de alquilo(C1-C20) (que no es un derivado de ciclopentadieno) incluyen metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, terc-butilo, n-pentilo, neopentilo, amilo, n-hexilo, n-octilo, n-decilo, n-dodecilo, n-pentadecilo y n-icosilo; entre ellos siendo preferibles metilo, etilo, isopropilo, terc-butilo o amilo;

25 los ejemplos de cicloalquilo(C3-C20) incluyen ciclopropano, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo o adamantilo;

los ejemplos de alilo(C6-C13) o de alquil(C1-C10)arilo(C6-C13) incluyen fenilo, 2-tolilo, 3-tolilo, 4-tolilo, 2,3-xililo, 2,4-xililo, 2,5-xililo, 2,6-xililo, 3,4-xililo, 3,5-xililo, 2,3,4-trimetilfenilo, 2,3,5-trimetilfenilo, 2,3,6-trimetilfenilo, 2,4,6-trimetilfenilo, 3,4,5-trimetilfenilo, 2,3,4,5-tetrametilfenilo, 2,3,4,6-tetrametilfenilo, 2,3,5,6-tetrametilfenilo, pentametilfenilo, etilfenilo, n-propilfenilo, isopropilfenilo, n-butilfenilo, sec-butilfenilo, terc-butilfenilo, n-pentilfenilo, neopentilfenilo, n-hexilfenilo, n-octilfenilo, bifenilo y naftilo; entre ellos siendo preferibles fenilo, naftilo, bifenilo, 2-isopropilfenilo, 3,5-xililo o 2,4,6-trimetilfenilo;

30 los ejemplos de ar(C6-C30)alquilo(C1-C20) incluyen bencilo, (2-metilfenil)metilo, (3-metilfenil)metilo, (4-metilfenil)metilo, (2,3-dimetilfenil)metilo, (2,4-dimetilfenil)metilo, (2,5-dimetilfenil)metilo, (2,6-dimetilfenil)metilo, (3,4-dimetilfenil)metilo, (4,6-dimetilfenil)metilo, (2,3,4-trimetilfenil)metilo, (2,3,5-trimetilfenil)metilo, (2,3,6-trimetilfenil)metilo, (3,4,5-trimetilfenil)metilo, (2,4,6-trimetilfenil)metilo, (2,3,4,5-tetrametilfenil)metilo, (2,3,4,6-tetrametilfenil)metilo, (2,3,5,6-tetrametilfenil)metilo, (pentametilfenil)metilo, (etilfenil)metilo, (n-propilfenil)metilo, (isopropilfenil)metilo, (n-butilfenil)metilo, (sec-butilfenil)metilo, (terc-butilfenil)metilo, (n-pentilfenil)metilo, (neopentilfenil)metilo, (n-hexilfenil)metilo, (n-octilfenil)metilo, (n-decilfenil)metilo, (n-tetradecilfenil)metilo, naftilmetilo y antracencilmetilo; entre ellos siendo preferible el grupo bencilo;

los ejemplos de alcoxi(C1-C20) incluyen metoxi, etoxi, n-propoxi, isopropoxi, n-butoxi, sec-butoxi, terc-butoxi, n-pentoxi, neopentoxi, n-hexoxi, n-octoxi, n-dodecoxi, n-pentadecoxi y n-icocoxi; entre ellos siendo preferibles metoxi, etoxi, isopropoxi o terc-butoxi;

35 los ejemplos de alquilsiloxi(C3-C20) incluyen trimetilsiloxi, trietilsiloxi, tri-n-propilsiloxi, triisopropilsiloxi, tri-n-butilsiloxi, tri-sec-butilsiloxi, tri-terc-butilsiloxi, tri-isobutilsiloxi, terc-butildimetilsiloxi, tri-n-pentilsiloxi, tri-n-hexilsiloxi y triciclohexilsiloxi, entre ellos siendo preferibles trimetilsiloxi o terc-butildimetilsiloxi;

los ejemplos de grupos amino que tienen sustituyente o sustituyentes alquilo(C1-C20) o arilo(C6-C30) incluyen dimetilamino, dietilamino, di-n-propilamino, diisopropilamino, di-n-butilamino, di-sec-butilamino, di-terc-butilamino, diisobutilamino, terc-butilisopropilamino, di-n-hexilamino, di-n-octilamino, di-n-decilamino, difenilamino, dibencilamino, metiletilamino, metilfenilamino, bencil-hexilamino, bistrimetilsililamino y bis-terc-butildimetilsililamino;

40 los ejemplos de fosfinas que tienen sustituyente o sustituyentes alquilo(C1-C20) o arilo(C6-C30) incluyen dimetilfosfina, dietilfosfina, di-n-propilfosfina, diisopropilfosfina, di-n-butilfosfina, di-sec-butilfosfina, di-terc-butilfosfina, di-isobutilfosfina, terc-butilisopropilfosfina, di-n-hexilfosfina, di-n-octilfosfina, di-n-decilfosfina, difenilfosfina, dibencilfosfina, metiletilfosfina, metilfenilfosfina, bencilhexilfosfina, bistrimetilsililfosfina y bis-terc-butilmethylfosfina;

45 los ejemplos de grupos mercapto que tienen sustituyente o sustituyentes alquilo(C1-C20) incluyen metilmercaptano, etilmercaptano, propilmercaptano, isopropilmercaptano, 1-butilmercaptano e isopentilmercaptano; entre ellos siendo preferibles etilmercaptano o isopropilmercaptano.

60 El grupo R representa alquilo(C1-C10), cicloalquilo(C3-C10), arilo(C6-C13), alquil(C1-C10)arilo(C6-C13), ar(C6-C13)alquilo(C1-C10) o alcoxi(C1-C10). Cuando m es 2 o más, o n es 2 o más, R puede contener

independientemente el mismo o diferentes sustituyente o sustituyentes.

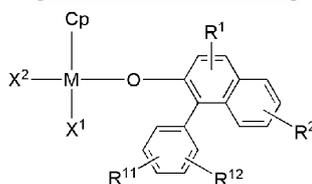
5 Cuando m es 0 o n es 0, no hay sustituyente salvo el hidrógeno. Cuando m es 1 o más, o n es 1 o más, R
 10 representa independientemente alquilo(C1-C10) lineal o ramificado incluyendo metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-
 butilo, sec-butilo, terc-butilo, n-pentilo, neopentilo, terc-amilo, n-hexilo, n-octilo, preferentemente metilo,
 15 etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, terc-butilo o terc-octilo; cicloalquilo(C3-C10) tal como ciclohexilo; arilo(C6-C13) o
 alquil(C1-C10)arilo(C6-C13) incluyendo fenilo, 2-tolilo, 3-tolilo, 4-tolilo, 2,3-xililo, 2,4-xililo, 2,5-xililo, 2,6-xililo, 3,4-
 20 xililo, 3,5-xililo, 2,3,4-trimetilfenilo, 2,3,5-trimetilfenilo, 2,3,6-trimetilfenilo, 2,4,6-trimetilfenilo, 3,4,5-trimetilfenilo,
 2,3,4,5-tetrametilfenilo, 2,3,4,6-tetrametilfenilo, 2,3,5,6-tetrametilfenilo, pentametilfenilo, etilfenilo, n-propilfenilo,
 15 isopropilfenilo, n-butilfenilo, sec-butilfenilo, terc-butilfenilo, n-pentilfenilo, neopentilfenilo, n-hexilfenilo, n-octilfenilo,
 bifenilo o naftilo, preferentemente fenilo, naftilo, bifenilo, 2-isopropilfenilo, 3,5-xililo o 2,4,6-trimetilfenilo; aril(C6-
 C13)alquilo(C1-C10) incluyendo bencilo, (2-metilfenil)metilo, (3-metilfenil)metilo, (4-metilfenil)metilo, (2,3-
 20 dimetilfenil)metilo, (2,4-dimetilfenil)metilo, (2,5-dimetilfenil)metilo, (2,6-dimetilfenil)metilo, (3,4-dimetilfenil)metilo, (4,6-
 dimetilfenil)metilo, (2,3,4-trimetilfenil)metilo, (2,3,5-trimetilfenil)metilo, (2,3,6-trimetilfenil)metilo, (3,4,5-
 15 trimetilfenil)metilo, (2,4,6-trimetilfenil)metilo, (2,3,4,5-tetrametilfenil)metilo, (2,3,4,6-tetrametilfenil)metilo, (2,3,5,6-
 tetrametilfenil)metilo, (pentametilfenil)metilo, (etilfenil)metilo, (n-propilfenil)metilo, (isopropilfenil)metilo, (n-
 butilfenil)metilo, (sec-butilfenil)metilo, (terc-butilfenil)metilo, (n-pentilfenil)metilo, (neopentilfenil)metilo, (n-
 hexilfenil)metilo y (n-octilfenil)metilo, preferentemente bencilo; ar(C1-C10)alquilo(C1-C10) incluyendo bencilo, (2-
 20 metilfenil)metilo, (3-metilfenil)metilo, (4-metilfenil)metilo, (2,3-dimetilfenil)metilo, (2,4-dimetilfenil)metilo, (2,5-
 dimetilfenil)metilo, (2,6-dimetilfenil)metilo, (3,4-dimetilfenil)metilo, (4,6-dimetilfenil)metilo, (2,3,4-trimetilfenil)metilo,
 (2,3,5-trimetilfenil)metilo, (2,3,6-trimetilfenil)metilo, (3,4,5-trimetilfenil)metilo, (2,4,6-trimetilfenil)metilo, (2,3,4,5-
 25 tetrametilfenil)metilo, (2,3,4,6-tetrametilfenil)metilo, (2,3,5,6-tetrametilfenil)metilo, (pentametilfenil)metilo,
 (etilfenil)metilo, (n-propilfenil)metilo, (isopropilfenil)metilo, (n-butilfenil)metilo, (sec-butilfenil)metilo, (n-
 tetradecilfenil)metilo, trifenilmetilo, naftilmetilo y antracenilmetilo, preferentemente bencilo, trifenilmetilo; o alcoxi(C1-
 C10) incluyendo metoxi, etoxi, n-propoxi, isopropoxi, n-butoxi, sec-butoxi, terc-butoxi, n-pentoxi, neopentoxi, n-
 hexoxi, n-octoxi, preferentemente metoxi o etoxi.

El alquilo, el cicloalquilo, el alquilarilo, el aralquilo, el alcoxi, el alquilsiloxi, el alquilamino, el arilamino, la alquifosfina,
 la arilfosfina, el alquilmercapto, el arilmercapto de X¹ y de X²; el alquilo, el cicloalquilo, el arilo, el alquilarilo, el alcoxi
 30 de R; y el arilo de Ar puede sustituirse adicionalmente por uno o más sustituyente o sustituyentes seleccionados de
 un alquilo lineal o ramificado (C1-C10) incluyendo metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, terc-butilo, n-
 pentilo, neopentilo, terc-amilo, n-hexilo, n-octilo, terc-octilo, preferentemente metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-
 butilo, sec-butilo y terc-octilo; cicloalquilo(C3-C10) tal como ciclohexilo; arilo(C6-C13) o alquil(C1-C10)arilo(C6-C13)
 35 incluyendo fenilo, 2-tolilo, 3-tolilo, 4-tolilo, 2,3-xililo, 2,4-xililo, 2,5-xililo, 2,6-xililo, 3,4-xililo, 3,5-xililo, 2,3,4-
 trimetilfenilo, 2,3,5-trimetilfenilo, 2,3,6-trimetilfenilo, 2,4,6-trimetilfenilo, 3,4,5-trimetilfenilo, 2,3,4,5-tetrametilfenilo,
 2,3,4,6-tetrametilfenilo, 2,3,5,6-tetrametilfenilo, pentametilfenilo, etilfenilo, n-propilfenilo, isopropilfenilo, n-butilfenilo,
 35 sec-butilfenilo, terc-butilfenilo, n-pentilfenilo, neopentilfenilo, n-hexilfenilo, n-octilfenilo, bifenilo o naftilo,
 preferentemente fenilo, naftilo, bifenilo, 2-isopropilfenilo, 3,5-xililo o 2,4,6-trimetilfenilo; ar(C6-C13)alquilo(C1-C10)
 incluyendo bencilo, (2-metilfenil)metilo, (3-metilfenil)metilo, (4-metilfenil)metilo, (2,3-dimetilfenil)metilo, (2,4-
 40 dimetilfenil)metilo, (2,5-dimetilfenil)metilo, (2,6-dimetilfenil)metilo, (3,4-dimetilfenil)metilo, (4,6-dimetilfenil)metilo,
 (2,3,4-trimetilfenil)metilo, (2,3,5-trimetilfenil)metilo, (2,3,6-trimetilfenil)metilo, (3,4,5-trimetilfenil)metilo, (2,4,6-
 40 trimetilfenil)metilo, (2,3,4,5-tetrametilfenil)metilo, (2,3,4,6-tetrametilfenil)metilo, (2,3,5,6-tetrametilfenil)metilo,
 (pentametilfenil)metilo, (etilfenil)metilo, (n-propilfenil)metilo, (isopropilfenil)metilo, (n-butilfenil)metilo, (sec-
 butilfenil)metilo, (terc-butilfenil)metilo, (n-pentilfenil)metilo, (neopentilfenil)metilo, (n-hexilfenil)metilo y (n-
 octilfenil)metilo, preferentemente bencilo; y alcoxi(C1-C10) incluyendo metoxi, etoxi, n-propoxi, isopropoxi, n-butoxi,
 sec-butoxi, terc-butoxi, n-pentoxi, neopentoxi, n-hexoxi, n-octoxi, preferentemente metoxi o etoxi.

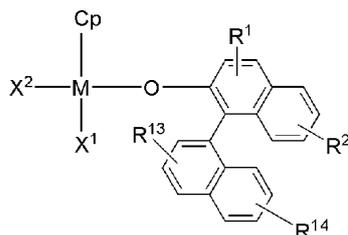
45 Los ejemplos de alquilenos(C3-C12) para enlazar cada grupo sustituyente a un sustituyente adyacente para formar
 un anillo con o sin un anillo fusionado incluyen propileno, α-butileno, isobutileno, 1-pentileno, hexileno, octileno,
 decileno, dodecileno y pentadecileno, preferentemente propileno o α-butileno; y los ejemplos de alquilenos(C3-
 C12) incluyen propenileno, butenileno, n-pentenileno, neopentenileno, pentenileno, hexenileno, octenileno,
 decenileno, dodecenileno y pentadecenileno, preferentemente etenileno e isopropenileno.

50 Específicamente, la presente invención proporciona compuestos de metales de transición seleccionados de aquellos
 representados por una de las siguientes Fórmulas Químicas:

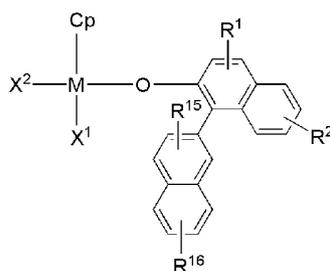
[Fórmula Química 1-1]



[Fórmula Química 1-2]



[Fórmula Química 1-3]



en las que, M se selecciona de un grupo que consiste en titanio, circonio y hafnio;

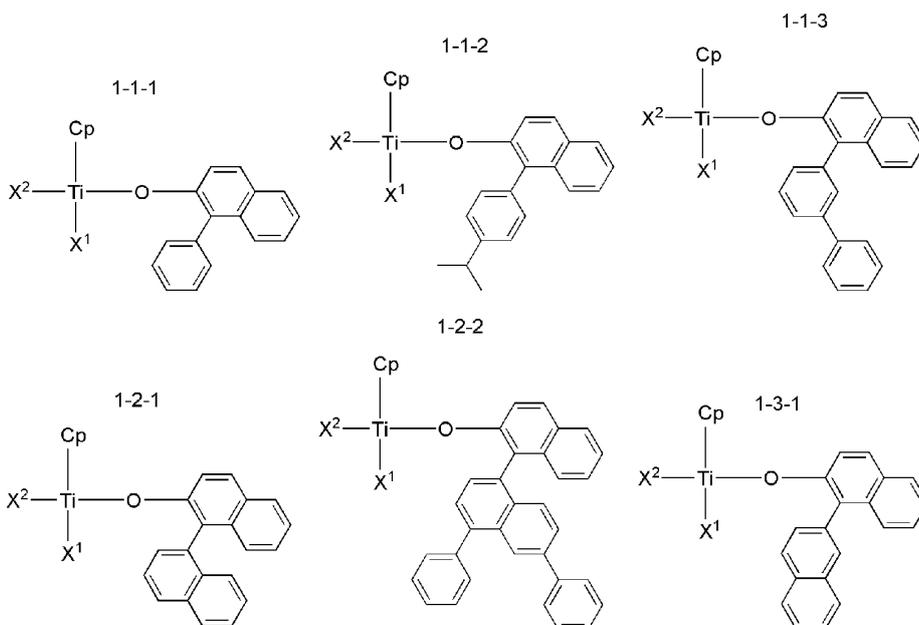
Cp representa ciclopentadienilo o pentametilciclopentadienilo;

5 X¹ y X² se seleccionan independientemente de un grupo que consiste en cloruro, metilo, metoxi, isopropoxi, bencilo y dimetilamino; y

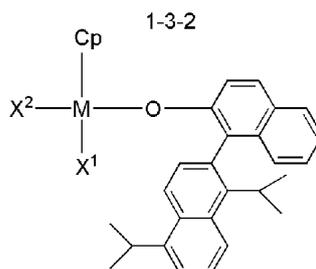
R¹, R² y de R¹¹ a R¹⁶ pueden seleccionarse independientemente de un grupo que consiste en átomo de hidrógeno, alquilo(C1-C10), cicloalquilo(C3-C10), arilo(C6-C13), alquil(C1-C10)arilo(C6-C13), aril(C6-C13)alquilo(C1-C10) y alcoxi(C1-C10).

10 El alquilo(C1-C10), el cicloalquilo(C3-C10), el arilo(C6-C13), el alquil(C1-C10)arilo(C6-C13), el aril(C6-C13)alquilo(C1-C10) y el alcoxi(C1-C10) puede seleccionarse de aquellos grupos ejemplares descritos anteriormente.

Más específicamente, los compuestos de metales de transición se caracterizan por representarse por una de las siguientes Fórmulas Químicas:



15



en las que, Cp representa ciclopentadienilo o pentametilciclopentadienilo; y X¹ y X² se seleccionan independientemente de un grupo que consiste en cloruro, metilo, metoxi, isopropoxi, bencilo y dimetilamino.

- 5 Mientras tanto, para proporcionar un componente catalizador activo para usarse para preparar homopolímero de etileno o copolímero de etileno con α -olefina, el compuesto de metal de transición representado por la Fórmula Química (1) puede emplearse preferentemente con un compuesto de aluminoxano o con un compuesto de boro, o una mezcla de los mismos como cocatalizador, que puede extraer X ligando del complejo del metal de transición para cationizar el metal del núcleo y actuar como un contraión (esto es, un anión) que tiene una fuerza de enlace débil. Las composiciones que comprenden el compuesto del metal de transición y el cocatalizador como se describe anteriormente caen en el ámbito de la presente invención.

Los compuestos de boro que se pueden usar como cocatalizadores de acuerdo con la presente invención se desvelan en la Patente de EE.UU. N° 5.198.401, y pueden seleccionarse de los compuestos representados por una de las Fórmulas Químicas (2) a (4):

15	[Fórmula Química 2]	$B(R^{21})_3$
	[Fórmula Química 3]	$[R^{22}]^+[B(R^{21})_4]^-$
	[Fórmula Química 4]	$[(R^{23})_pZH]^+[B(R^{21})_4]^-$

- en las que, B representa un átomo de boro; R²¹ representa fenilo, que puede sustituirse adicionalmente por tres a cinco sustituyente o sustituyentes seleccionados de flúor, alquilo(C1-C20) con o sin sustituyente o sustituyentes flúor y alcoxi(C1-C20) con o sin sustituyente o sustituyentes flúor; R²² representa un radical aromático(C5-C7) o un radical alquil(C1-C20)arilo(C6-C20), un radical aril(C6-C30)alquilo(C1-C20) tal como un radical trifenilmetilo; Z representa un átomo de nitrógeno o de fósforo; R⁹ representa un radical alquilo(C1-C20), o un radical anilinio que tiene dos sustituyente o sustituyentes alquilo(C1-C10) con un átomo de nitrógeno; y p es un número entero de 2 o 3.

- Los ejemplos preferibles del cocatalizador que contiene boro incluyen tris(pentafluorofenil)borano, tris(2,3,5,6-tetrafluorofenil)borano, tris(2,3,4,5-tetrafluorofenil)borano, tris(3,4,5-trifluorofenil)borano, tris(2,3,4-trifluorofenil)borano, fenilbis(pentafluorofenil)borato, tetraquis(3,4,5-pentafluorofenil)borato, tetraquis(2,3,5,6-tetrafluorofenil)borato, tetraquis(2,3,4,5-tetrafluorofenil)borato, tetraquis(3,4,5-tetrafluorofenil)borato, tetraquis(2,2,4-trifluorofenil)borato, fenilbis(pentafluorofenil)borato y tetraquis(3,5-bistrifluoroetilfenil)borato. Ciertos ejemplos compuestos de los mismos incluyen tetraquis(pentafluorofenil)borato de ferroceno, tetraquis(pentafluorofenil)borato de 1,1'-dimetilferroceno, tetraquis(pentafluorofenil)borato de plata, tetraquis(pentafluorofenil)borato de trifenilmetilo, tetraquis(3,5-bistrifluorometilfenil)borato de trifenilmetilo, tetraquis(pentafluorofenil)borato de trietilamonio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de tripropilamonio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de tri(n-butil)amonio, tetraquis(3,5-bistrifluorometilfenil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de N,N-dietilanilinio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de N,N-2,4,6-pentametilalanilinio, tetraquis(3,5-bistrifluorometilfenil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de diisopropilamonio, tetraquis(pentafluorofoenil)borato de dicitlohexilamonio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de trifenilfosfonio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de tri(metilfenil)fosfonio y tetraquis(pentafluorofenil)borato de tri(dimetilfenil)fosfonio. Entre ellos, son preferibles tetraquispentafluorofenilborato de N,N-dimetilanilinio, tetraquispentafluorofenilborato de trifenilmetilinio y trispentafluoroborano.

- Los compuestos de aluminio que se pueden usar para la presente invención incluyen compuestos de aluminoxano representados por la Fórmula Química (5) o (6), compuestos de aluminio orgánicos representados por la Fórmula Química (7) o compuestos de hidrocarbiloóxido de aluminio orgánicos representados por la Fórmula Química (8) o (9):

	[Fórmula Química 5]	$(-Al(R^{31})-O-)_1$
	[Fórmula Química 6]	$(R^{31})_2Al(-O(R^{31}))_q-(R^{31})_2$
45	[Fórmula Química 7]	$(R^{32})_rAl(E)_{3-r}$
	[Fórmula Química 8]	$(R^{33})_2AlOR^{34}$

[Fórmula Química 9]



En las que, R^{31} representa alquilo(C1-C20), preferentemente metilo o isobutilo; 1 y q son independientemente números enteros de 5 a 20; R^{32} y R^{33} representan independientemente alquilo(C1-C20); E representa hidrógeno o un átomo halógeno; r es un número entero de 1 a 3; y R^{34} puede seleccionarse de alquilo(C1-C20) y arilo(C6-C30).

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

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

20 De acuerdo con otro aspecto de la presente invención, el procedimiento de preparación de los polímeros de etileno usando la composición del catalizador de metal de transición se realiza haciendo contactar el catalizador de metal de transición, el cocatalizador y el etileno y el comonómero vinílico, si se desea, en presencia de un disolvente orgánico apropiado. El catalizador del metal de transición y el componente cocatalizador pueden incorporarse separadamente al reactor, o esos componentes pueden mezclarse previamente y cargarse al reactor. Las condiciones de mezcla tales como el orden de incorporación, la temperatura o la concentración no se restringen particularmente.

25 Los disolventes orgánicos preferibles a ser empleados en el procedimiento de preparación incluyen hidrocarburos(C3-C20), específicamente, butano, isobuteno, pentano, hexano, heptano, octano, isooctano, nonano, decano, dodecano, ciclohexano, metilciclohexano, benceno, tolueno y xileno.

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

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

40 Como se describe anteriormente, el polietileno lineal de baja densidad (PELBD) preparado usando α -olefina (C4-C10) como el comonómero tiene un intervalo de densidad de 0,910 a 0,940 g/cm³. Es posible extender el procedimiento hasta el intervalo del polietileno de ultra baja densidad (PEMBD o PEUBD) o un elastómero de olefina de la densidad de 0,910 g/cm³ o menor. Hasta la preparación de los homopolímeros de etileno o los copolímeros del mismo de acuerdo con la presente invención, puede emplearse hidrógeno como modificante del peso molecular para ajustar el peso molecular. El peso molecular promedio en peso (Pm) de los polímeros producidos es normalmente de 80.000 a 500.000.

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

Efectos ventajosos de la invención

55 El compuesto de metal de transición de acuerdo con la presente invención o la composición de catalizador que comprende el compuesto puede producirse fácilmente en un procedimiento sintético único con ventaja económica. Debido a su excelente estabilidad térmica, el catalizador mantiene alta actividad catalítica incluso a una alta temperatura que tiene alta reactividad de copolimerización con otras olefinas para dar como resultado polímeros con alto peso molecular con alto rendimiento.

Mejor modo para realizar la invención

En lo sucesivo, las realizaciones de la presente invención se describirán con detalle con referencia a los Ejemplos adjuntos, que no están destinados a restringir el ámbito de la presente invención.

5 Salvo que se indique de otra manera, todos los experimentos para sintetizar los ligandos y los catalizadores se realizaron en atmósfera de nitrógeno con una técnica convencional Schlenk o de caja de manipulación con guantes, y los disolventes orgánicos se usaron después de que se hubieran secado a reflujo sobre metal sodio y benzofenona, y después se destilaron inmediatamente antes de usar. Los análisis de RMN-¹H de los ligandos y de los catalizadores sintetizados de esta manera se realizaron usando Varian Oxford 300 MHz a temperatura ambiente.

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

1. Índice de flujo en estado fundido (IF)

El IF se midió de acuerdo con ASTM D 2839.

15 2. Densidad

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

3. Análisis de la temperatura de fusión (Tf)

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

20 4. Peso molecular y distribución del peso molecular

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

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

25 El contenido de α -olefina se midió por medio de un espectroscopio de RMN Bruker DRX500 a 125 MHz usando disolvente mezclado 1,2,4-triclorobenceno/C₆D₆ (7/3 en peso) a 120 °C en el modo RMN-¹³C (referencia: Randal, J. C. *JMS-Rev. Macromol. Chem. Phys.* 1980, C29, 201).

Ejemplo de preparación 11**Síntesis de (Dicloro)(pentametilciclopentadienil)(1-fenilnaftalen-2-iloxi)titanio (IV)**

30 **Síntesis de 1-bromo-2-metoxinaftaleno**

Un matraz de fondo redondo de tres bocas de 500 ml se cargó con 2-bromonaftalen-2-ol (30,0 g, 134,5 mmol), hidróxido potásico (KOH) (11,3 g, 201,7 mmol) y DMSO (300 ml) y la mezcla se agitó en atmósfera de nitrógeno durante 10 minutos. Después de enfriar el recipiente de reacción con un baño de agua helada, se añadió lentamente al mismo yodometano (28,6 g, 201,7 mmol) gota a gota. Cuando se completó la inyección de yodometano, la mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 12 horas en atmósfera de nitrógeno. Después de agitar a 50 °C durante 1 hora adicional, la temperatura de la mezcla se enfrió a temperatura ambiente. Se añadió a la misma agua (500 ml) y la mezcla se extrajo con éter de dietilo. La capa orgánica se lavó tres veces con agua destilada, se secó sobre sulfato de magnesio anhidro (MgSO₄) y se evaporó usando un evaporador rotatorio para retirar el disolvente. La purificación a través de una cromatografía en columna en gel de sílice (n-hexano) dio 1-bromo-2-metoxinaftaleno (22,0 g, rendimiento: 69,0 %) como un sólido blanco.

RMN-¹H (CDCl₃) δ = 4,07 (s, 3H), 7,30-7,32 (d, 1H), 7,41-7,44 (t, 1H), 7,81-7,86 (m, 2H), 8,25-8,26 (d, 1H) ppm

Síntesis de 2-metoxi-1-fenilnaftaleno

A un matraz cargado con 1-bromo-2-metoxinaftaleno (20,0 g, 84,4 mmol), ácido fenilborónico (11,3 g, 92,8 mmol), acetato de paladio (0,10 g, 0,46 mmol), trifenilfosfina (0,85 g, 2,78 mmol) y fosfato potásico (40,9 g, 177,9 mmol) se añadió una mezcla de agua (60 ml) y dimetoxietano (120 ml) y la mezcla resultante se calentó a reflujo durante 6 horas. Después de enfriar la mezcla a temperatura ambiente, se inyectaron a la misma una solución de cloruro de amonio acuosa (150 ml) y éter de dietilo (200 ml). Se aisló la capa orgánica y el residuo se extrajo con éter de dietilo. La capa orgánica combinada se secó sobre sulfato de magnesio y se evaporó para retirar las sustancias volátiles. La purificación a través de cromatografía en columna en gel de sílice (n-hexano) dio 2-metoxi-1-fenilnaftaleno (13,0 g, rendimiento: 66 %) como un líquido incoloro.

RMN-¹H (CDCl₃) δ = 3,87 (s, 3H), 7,35-7,47 (m, 6H), 7,85-7,87 (d, 1H), 7,91-7,93 (d, 1H) ppm

Síntesis de 1-fenilnaftalen-2-ol

A la solución de 2-metoxi-1-fenilnaftaleno (13,0 g, 55,5 mmol) en cloruro de metileno (300 ml) se añadió una solución gota a gota de tribromuro de boro (670 ml) (1 M en cloruro de metileno) a -78 °C y la mezcla reaccionó durante tres horas mientras que se elevó la temperatura lentamente hasta temperatura ambiente. Después, se añadió a la misma una mezcla de hielo (150 g) y éter de dietilo (250 ml). Se aisló la capa orgánica y la capa acuosa se extrajo con éter de dietilo. La capa orgánica combinada se secó sobre sulfato de magnesio y se evaporó para retirar las sustancias volátiles. La purificación a través de cromatografía en columna en gel de sílice (eluyente: mezcla de hexano y cloruro de metileno) dio 1-fenilnaftalen-2-ol (10,0 g, rendimiento: 81,8 %) como un sólido blanco.

10 RMN-¹H (CDCl₃) δ = 7,29-7,31 (d, 1H), 7,35-7,39 (m, 2H), 7,53-7,56 (t, 1H), 7,61-7,64 (t, 2H), 7,83-7,86 (m, 2H) ppm

Síntesis de (dicloro)(pentametilciclopentadienil)(1-fenilnaftalen-2-iloxi)titanio (IV)

A la solución de 1-fenilnaftalen-2-ol (2,0 g, 9,1 mmol) en tolueno (100 ml) se inyectó lentamente n-butillitio (2,5 M en hexano, 3,6 ml) a -78 °C y la mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 12 horas. Después de enfriar la mezcla de reacción a -78 °C se añadió lentamente una solución de

15 tricloruro de (pentametilciclopentadienil)titanio (IV) (2,5 g, 16,3 mmol) en tolueno (60 ml) y la reacción se realizó a temperatura ambiente durante 12 horas. Cuando la reacción se completó, la mezcla de reacción se filtró a través de un filtro celite y el disolvente se retiró de la misma. Se realizó la recristalización a partir de tolueno purificado y hexano a -35 °C. El sólido se filtró y se secó a presión reducida para obtener (dicloro)(pentametilciclopentadienil)(1-fenilnaftalen-2-iloxi)titanio (IV) (2,5 g, rendimiento: 58,2 %) como un sólido rojo.

20 RMN-¹H (C₆D₆) δ = 1,87 (s, 15H), 7,27-7,32 (m, 3H), 7,43-7,46 (t, 2H), 7,58-7,60 (m, 3H), 7,70-7,73 (t, 1H), 7,92-7,94 (t, 1H) ppm

Masa (modo APCI, m/z): 471,83

Ejemplo 1

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

En un reactor de acero inoxidable de 2000 ml, que se había secado suficientemente y se había purgado con nitrógeno, se cargó con ciclohexano (1140 ml) y 1-octeno (60 ml). Después, se añadió al mismo una solución 54,2 mM (11,1 ml) de metilaluminoxano-7 modificado (MAO-7 modificado, solución A1 Ispar 7 % en peso, de Akzo Nobel) en tolueno. Después, la temperatura del reactor se subió a 140 °C y el (dicloro)(pentametilciclopentadienil)(1-fenilnaftalen-2-iloxi)titanio (IV) (solución 27 mM en tolueno) (0,4 ml) que se había sintetizado a partir del Ejemplo de Preparación 1 y una solución de tetraquispentafluorofenilborato de trifenilmetilinio 10 mM (99 %, Boulder Scientific) en tolueno se añadieron secuencialmente al mismo. Por medio de etileno, la presión en el reactor se llevó a 2,94 MPa, con un suministro continuo del mismo para realizar la polimerización. En un minuto de la reacción, se logró una temperatura máxima de 172,8 °C. Después de 1 minuto, se añadieron 100 ml de etanol que contenía un 10 % en volumen de ácido clorhídrico acuoso para interrumpir la polimerización. Después, la mezcla se agitó con 1,5 l de etanol durante 1 hora y el producto de reacción se filtró y se aisló. El producto de reacción recogido de esta manera se secó en un horno de vacío a 60 °C durante 8 horas para obtener 42,0 g de polímero. El polímero tenía el punto de fusión de 85,3 °C, un índice de fusión de 17,7 y una densidad de 0,8893 g/cm³. Conforme al resultado del análisis a través de la cromatografía en gel, el polímero tenía un peso molecular promedio en peso (Pm) de 53.600 g/mol, una distribución del peso molecular (Pm, Nm) de 2,39 y un contenido de 1-octeno del 20,7 % en peso.

Ejemplo 2 ~ Ejemplo 7

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

45 Como un catalizador de punto de activación único, se empleó (dicloro)(pentametilciclopentadienil)(1-fenilnaftalen-2-iloxi)titanio (IV) (sintetizado a partir del Ejemplo de Preparación 1). Las cantidades del catalizador usado se muestran en la Tabla 1. Ti muestra el catalizador de punto de activación único, Al el triisobutilaluminio como el cocatalizador y B el tetraquispentafluorofenilborato de trifenilmetilinio, respectivamente. El catalizador se inyectó después de disolverse en tolueno a una concentración de 0,2 g/l. La síntesis se realizó usando 1-octeno como el comonómero. La conversión en el reactor puede estimarse a través de la condición de reacción (cuando la polimerización se realiza para un tipo de polímero en una condición de reacción individual) y un gradiente de temperatura en el reactor. El peso molecular (para un catalizador de punto de activación único) se controló como una función de la temperatura del reactor y del contenido de 1-octeno. Las condiciones se muestran en la Tabla 1.

[Tabla 1]

Ej.	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4	Ej. 5	Ej. 6	Ej. 7
Velocidad de flujo de la solución global (kg/h)	5	5	5	5	5	5
Cantidad de etileno	10	10	10	10	10	10
Proporción de 1-octeno (1-octeno/etileno)	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Cantidad de Ti ($\mu\text{mol/kg}$)	2	3	4	5	6	7
Relación Al/Ti	135	90	68	54	45	39
Relación B/Ti	3	3	3	3	3	3
Temperatura de reacción ($^{\circ}\text{C}$)	151,2	151,4	151,4	152,6	149,8	151,8
Conversión (%)	77,3	87,9	89,5	91,0	91,4	92,7
IF	1,09	4,03	5,21	5,85	6,35	7,2
Densidad	0,9038	0,9016	0,9011	0,9009	0,9006	0,9004

- Ti: Ti en el catalizador de punto de activación único

- Al: Triisobutilaluminio como cocatalizador

5 - B: Tetraquispentafluorofenilborato de trifenilmetilinio como cocatalizador

Como puede verse a partir de los Ejemplos, los polímeros que tienen gran peso molecular promedio en peso pueden producirse en la condición de alta temperatura (a 140°C o mayor) con baja distribución del peso molecular, de acuerdo con la presente invención. Particularmente, uno puede obtener exitosamente copolímeros de baja densidad a partir de etileno y 1-octeno.

10 El compuesto de metal de transición de acuerdo con la presente invención o la composición de catalizador que comprende el compuesto puede producirse fácilmente en un procedimiento sintético sencillo con ventaja económica. Debido a su excelente estabilidad térmica, el catalizador mantiene una alta actividad catalítica incluso a una alta temperatura teniendo alta reactividad de copolimerización con otras olefinas para dar como resultado polímeros con alto peso molecular con alto rendimiento. De esta manera, el catalizador tiene mayor funcionalidad que los catalizadores de punto de activación único de tipo metaloceno o distinto de metaloceno ya conocidos. Por lo tanto, la

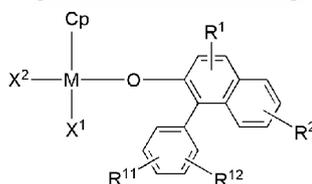
15 composición de catalizador de metal de transición de acuerdo con la presente invención puede emplearse útilmente en la preparación de homopolímeros de etileno o copolímero de etileno con α -olefina que tienen diferentes propiedades físicas.

20 Aunque la presente invención se describe con detalle con referencia a los Ejemplos como anteriormente, un experto en la materia en el campo de la industria al que pertenece la presente invención puede realizar diversas modificaciones sin salirse del espíritu o del ámbito de la presente invención, que se definió por las reivindicaciones adjuntas. De esta manera, cualquier alteración o modificación de los Ejemplos de la presente invención no se saldrían de la técnica de la presente invención.

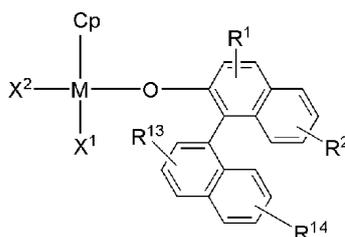
REIVINDICACIONES

1. Un compuesto de metal de transición seleccionado de aquellos representados por una de las Fórmulas Químicas (1-1) a (1-3):

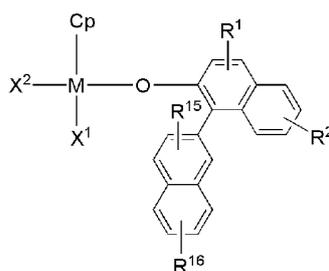
[Fórmula Química 1-1]



[Fórmula Química 1-2]



[Fórmula Química 1-3]



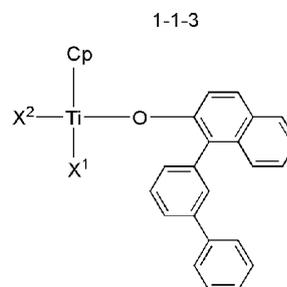
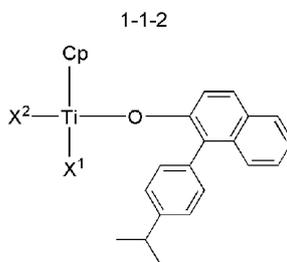
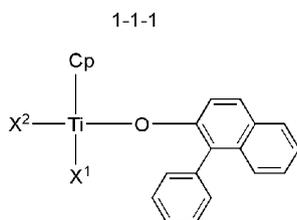
en las que, M es seleccionado de un grupo que consiste en titanio, circonio y hafnio;

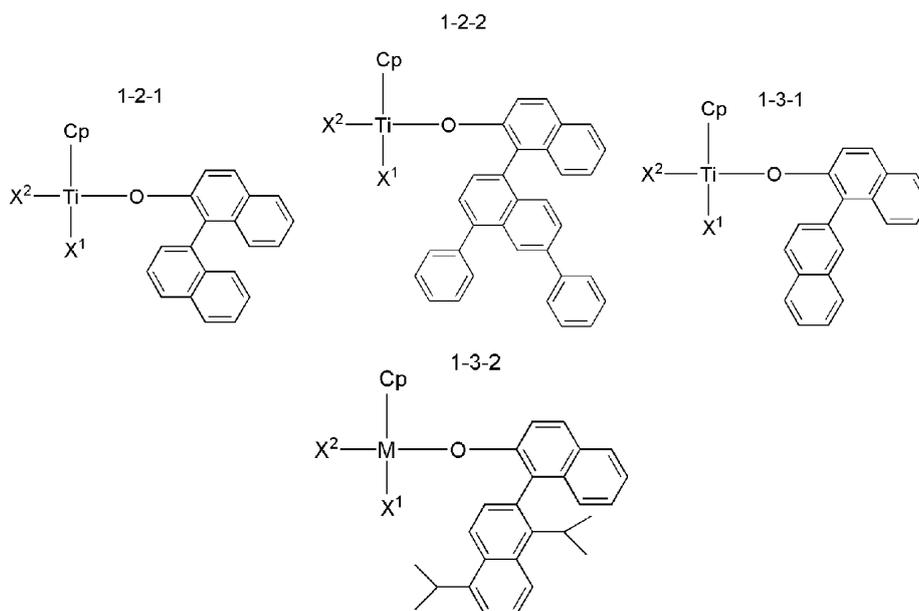
Cp representa ciclopentadienilo o pentametilciclopentadienilo;

X¹ y X² son seleccionados independientemente de un grupo que consiste en cloruro, metilo, metoxi, isopropoxi, bencilo y dimetilamino; y

R¹, R² y de R¹¹ a R¹⁶ pueden seleccionarse independientemente de un grupo que consiste en átomo de hidrógeno, alquilo(C1-C10), cicloalquilo(C3-C10), arilo(C6-C13), alquil(C1-C10)arilo(C6-C13), aril(C6-C13)alquilo(C1-C10) y alcoxi(C1-C10).

2. El compuesto de metal de transición de acuerdo con la reivindicación 1, que es seleccionado de los siguientes compuestos:





en las que, Cp representa ciclopentadienilo o pentametilciclopentadienilo; y X^1 y X^2 se seleccionan independientemente de un grupo que consiste en cloruro, metilo, metoxi, isopropoxi, bencilo y dimetilamino.

- 5 3. Una composición de catalizador de metal de transición para preparar homopolímeros de etileno o copolímeros de etileno con α -olefina, que comprende un compuesto de metal de transición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, y alquilaluminoxano o un cocatalizador de aluminio orgánico, o un cocatalizador de un compuesto de boro, o una mezcla de los mismos.
- 10 4. La composición de catalizador de metal de transición para preparar homopolímeros de etileno o copolímeros de etileno con α -olefina de acuerdo con la reivindicación 3, en la que la relación de metal de transición a cocatalizador a usar es de 1:50 a 1:5.000 basándose en la relación molar de metal de transición (M) a aluminio.
- 15 5. La composición de catalizador de metal de transición para preparar homopolímeros de etileno o copolímeros de etileno con α -olefina de acuerdo con la reivindicación 4, en la que el alquilaluminoxano o el cocatalizador de organoaluminio es seleccionado de metilaluminoxano, metilaluminoxano modificado, tetraisobutilaluminoxano, triisobutilaluminio, trietilaluminio o triisobutilaluminio, o mezclas de los mismos.
- 20 6. La composición de catalizador de metal de transición para preparar homopolímeros de etileno o copolímeros de etileno con α -olefina de acuerdo con la reivindicación 3, en la que la relación de metal de transición a cocatalizador está en el intervalo de 1: 0,5~5 : 10~500 basándose en la relación molar de metal de transición (M): átomo de boro : átomo de aluminio.
7. La composición de catalizador de metal de transición para preparar homopolímeros de etileno o copolímeros de etileno con α -olefina de acuerdo con la reivindicación 6, en la que el cocatalizador de compuesto de boro es seleccionado de tetraquispentafluorofenilborato de N,N-dimetilanilinio o tetraquispentafluorofenilborato de trifenilmetilinio, o mezclas de los mismos.
- 25 8. Un procedimiento de preparación de homopolímeros de etileno o copolímeros de etileno con α -olefina usando la composición de catalizador de metal de transición de acuerdo con la reivindicación 3, en el que el comonomero a polimerizar con etileno es uno o más compuestos seleccionados de propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-deceno, 1-undeceno, 1-dodeceno, 1-tetradeceno, 1-hexadeceno y 1-eitoseno, y el contenido de etileno del copolímero de etileno con olefina es de un 50 a un 99 % en peso.
- 30 9. El procedimiento de preparación de homopolímeros de etileno o copolímeros de etileno con α -olefina de acuerdo con la reivindicación 8, en el que la presión en el reactor que contiene el monómero de etileno es de 0,6 a 15,0 MPa, y la temperatura de polimerización es de 60 a 250 °C.
10. Un homopolímero de etileno o copolímeros de etileno con α -olefina, preparados usando el catalizador de metal de transición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2.
- 35 11. Un homopolímero de etileno o copolímeros de etileno con α -olefina, preparados usando la composición de catalizador de metal de transición de acuerdo con la reivindicación 3.