

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 556 626**

51 Int. Cl.:

C08F 4/64 (2006.01)

C08F 10/02 (2006.01)

C08F 4/6592 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.10.2007 E 07833701 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.09.2015 EP 2087011**

54 Título: **Sistemas catalíticos de metales de transición y métodos para preparar homopolímeros de etileno o copolímeros de etileno y olefinas usando los mismos**

30 Prioridad:

01.11.2006 KR 20060107209

23.10.2007 KR 20070106674

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

19.01.2016

73 Titular/es:

**SABIC SK NEXLENE COMPANY PTE. LTD.
(100.0%)
1 Marina Boulevard, 28-00
Singapore 018989, SG**

72 Inventor/es:

**OK, MYUNG AHN;
SHIN, DAE HO;
HAHN, JONG SOK;
LEE, HO SEONG;
KANG, SANG OOK y
KIM, SUNG KWAN**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 556 626 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

Sistemas catalíticos de metales de transición y métodos para preparar homopolímeros de etileno o copolímeros de etileno y olefinas usando los mismos.

Campo técnico

5 La presente invención se refiere a un sistema de catalizador de metal de transición para producir un homopolímero de etileno o copolímeros de etileno y olefinas, y, más particularmente, a un catalizador de metal de transición del grupo IV que incluye un derivado de ciclopentadieno y uno o más ligandos aniónicos que tienen un grupo arilo sustituido con un derivado de arilo en una posición orto del mismo alrededor de un metal de transición, no estando los ligandos reticulados entre sí, a un sistema de catalizador que incluye el catalizador de metal de transición del grupo IV y un cocatalizador de aluminóxano o un cocatalizador de compuesto de boro, y a un método de producción de homopolímero de etileno o copolímeros etileno y olefinas usando el sistema de catalizador.

Técnica anterior

15 Convencionalmente, se ha usado un sistema de catalizador de Ziegler-Natta, que incluye un componente de catalizador principal de compuestos de titanio o vanadio y un componente de cocatalizador de compuestos de alquilaluminio, para producir un homopolímero de etileno o copolímeros de etileno y α -olefinas. Sin embargo, el sistema de catalizador de Ziegler-Natta no es ventajoso porque, aunque es altamente activo en la polimerización de etileno, la distribución de peso molecular de los polímeros resultante es amplia, y particularmente, la distribución de composición en los copolímeros de etileno y α -olefinas no es uniforme debido a sitios activos de catalizador heterogéneos.

20 Recientemente, se ha desarrollado un denominado sistema de catalizador de metalloceno, que incluye un compuesto de metalloceno de un metal de transición del grupo IV en la tabla periódica de los elementos, tales como titanio, zirconio, hafnio y metilaluminóxano, que es un cocatalizador. El sistema de catalizador de metalloceno es un sistema de catalizador homogéneo que tiene un único sitio activo catalítico, y se caracteriza porque el sistema de catalizador de metalloceno puede usarse para producir polietileno que tiene una distribución de peso molecular estrecha y una distribución de composición uniforme, en comparación con el sistema de catalizador de Ziegler-Natta convencional. Por ejemplo, se dio a conocer en la publicación de patente europea n.º 320762 y la publicación de patente japonesa n.º Sho63-092621 que un compuesto de metalloceno, tal como Cp_2TiCl_2 , Cp_2ZrCl_2 , $Cp_2ZrMeCl$, Cp_2ZrMe_2 , etileno($IndH_4$) $_2ZrCl_2$ se activa usando metilaluminóxano, que es un cocatalizador, de modo que el etileno se polimeriza de manera muy activa, produciendo de ese modo polietileno que tiene una distribución de peso molecular (Mw/Mn) que oscila entre 1,5 y 2,0. Sin embargo, en el sistema de catalizador de metalloceno dado a conocer en los documentos de patente, se sabe que es difícil producir un polímero que tenga un alto peso molecular usando el sistema de catalizador de metalloceno, de modo que la actividad de polimerización del sistema de catalizador de metalloceno disminuye rápidamente y la eliminación de etileno por β -hidruro se acelera cuando el sistema de catalizador de metalloceno se aplica a un método de polimerización en disolución, que se lleva a cabo a una alta temperatura de 140°C o más, y por tanto el sistema de catalizador de metalloceno no es adecuado para su uso en la producción de un polímero de alto peso molecular que tiene un peso molecular promedio en peso de 100.000 o más.

40 Mientras tanto, se ha sugerido un catalizador que no es de metalloceno con geometría constreñida (un denominado catalizador de un único sitio) en el que se conecta un metal de transición a un sistema de ligando con conformación de anillo como catalizador que tiene una alta actividad catalítica y que puede producir un polímero que tiene un alto peso molecular en la polimerización de sólo etileno o en la copolimerización de etileno y α -olefinas en la condición de polimerización en disolución. Las patentes europeas n.ºs 0416815 y 0420436 dan a conocer un catalizador que no es de metalloceno con geometría constreñida en el que se une un ligando de ciclopentadieno con grupos amida en una conformación de anillo, y la patente europea n.º 0842939 da a conocer un catalizador que no es de metalloceno con geometría constreñida en el que ligandos basados en fenol, que son compuestos donadores de electrones, se unen con ligandos de ciclopentadieno en una conformación de anillo. Sin embargo, tales catalizadores que no son de metalloceno con geometría constreñida son muy difíciles de usar comercialmente porque el rendimiento de un procedimiento de ciclación a lo largo del metal de transición con ligandos durante la síntesis del catalizador que no es de metalloceno con geometría constreñida es muy bajo. Mientras tanto, la patente estadounidense n.º 6329478 y la publicación de patente coreana n.º 2001-74722 dan a conocer un catalizador que no es de metalloceno, que no es un catalizador con geometría constreñida. Puede observarse en estos documentos de patente que un catalizador con un único sitio, producido usando al menos un compuesto de fosfina-imina como ligando, presenta una alta conversión de etileno en la copolimerización de etileno y α -olefina en una condición de polimerización en disolución a más de 140°C. Además, la patente estadounidense n.º 5079205 da a conocer un catalizador que no es de metalloceno que incluye un ligando de bis-fenóxido, y la patente estadounidense n.º 5043408 da a conocer un catalizador que no es de metalloceno que incluye un ligando de bisfenóxido quelado. Sin embargo, tales catalizadores que no son de metalloceno son muy difíciles de usar comercialmente para producir un homopolímero de etileno o un copolímero de etileno- α -olefina a altas temperaturas porque tienen una actividad

catalítica muy baja.

Además, las publicaciones de patentes japonesas n.^{os} 1996-208732 y 2002-212218 dan a conocer un ligando de anilido como catalizador de polimerización de olefina, pero en ninguna parte se menciona en las mismas el uso del catalizador de polimerización de olefina dentro de un intervalo de temperatura de polimerización útil comercialmente.

5 Además, el catalizador de polimerización de olefina tiene una estructura diferente del catalizador de metal de transición, dado a conocer en la presente invención, que incluye un ligando de anilido que tiene un sustituyente arilo en la posición orto del mismo. Además, se notificó en el artículo *Organometallics* 2002, 21, 3043, Nomura *et al.* describe un ligando de anilido como catalizador que no es de metalloceno para su uso en polimerización, pero el sustituyente en la posición orto se limita sólo al alquilo más sencillo, metilo.

10 La solicitud de patente japonesa JP8311120 da a conocer catalizadores para la polimerización de olefina y un método de producción de polímeros de olefina, en el que los catalizadores son catalizadores mitad de metalloceno que comprenden titanio, un derivado de ciclopentadieno derivado y un ligando de fenilo unido a N.

15 Fenwick, A. *et al.*, "Synthesis, Characterization, and Reduction Chemistry of Mixed-Cyclopentadienyl/Arylsulfide Titanium Dichlorides", *Organometallics*, 22(3), 535-540 (2003) dan a conocer dicloruros de ciclopentadienil/arilsulfuro-titanio mixtos.

Divulgación

[Problema técnico]

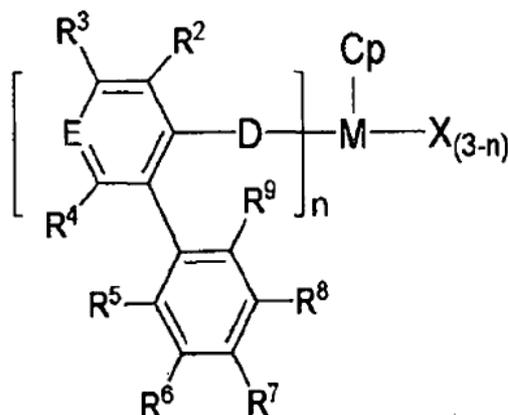
20 Con el fin de superar los problemas anteriores que se producen en la técnica anterior, los presentes inventores han realizado una extensa investigación, dando como resultado el hallazgo de que catalizadores de metales de transición del tipo no reticulado, que incluyen un derivado de ciclopentadieno y uno o más ligandos aniónicos que tienen un grupo arilo sustituido con un derivado de arilo en una posición orto del mismo, presentan una excelente actividad catalítica en la polimerización de etileno y olefinas. Basándose en el hallazgo, los presentes inventores han desarrollado catalizadores que pueden usarse para producir un homopolímero de etileno y copolímeros de etileno-olefina que tienen un alto peso molecular a alta actividad durante un proceso de polimerización en disolución
25 realizado a altas temperaturas de 60°C o más, logrando de ese modo la presente invención.

30 Por consiguiente, la presente invención proporciona un catalizador de un único sitio que puede sintetizarse económicamente debido a un esquema de síntesis sencillo y que tiene alta actividad en la polimerización de olefinas. Además, la presente invención proporciona un método de polimerización que puede usarse para producir económicamente homopolímero de etileno o copolímeros de etileno-olefina que tienen diversas propiedades físicas desde un punto de vista comercial, usando el catalizador de un único sitio.

[Solución técnica]

35 Un aspecto de la presente invención proporciona un catalizador de metal de transición del grupo IV, representado por la fórmula 1 a continuación, que incluye un derivado de ciclopentadieno y uno o más ligandos aniónicos que tienen un grupo arilo sustituido con un derivado de arilo en la posición orto del mismo alrededor de un metal de transición del grupo IV, no estando los ligandos reticulados entre sí.

[Fórmula 1]



En la fórmula 1, M es titanio;

Cp es un grupo ciclopentadienilo o pentametilciclopentadienilo que puede formar un enlace η^5 junto con un metal central, o derivados del mismo;

D es N-R¹, en el que R¹ es un átomo de hidrógeno o un grupo arilo de 6 a 30 átomos de carbono;

5 R², R³ y R⁴ son cada uno un átomo de hidrógeno,

R⁵, R⁶, R⁷, R⁸ y R⁹ son cada uno independientemente un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo alquilo lineal o no lineal de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo arilo de 6 a 30 átomos de carbono, o un grupo alcoxilo que incluye un grupo alquilo de 1 a 20 átomos de carbono sustituido con uno o más átomos de halógeno;

E es C-R¹⁰, en el que R¹⁰ es un átomo de hidrógeno;

10 n es un número entero de 1 ó 2; y

X puede seleccionarse del grupo que consiste en un átomo de halógeno, un grupo alquilo de 1 a 20 átomos de carbono, que no es un derivado de ciclopentadieno, un grupo arilalquilo de 7 a 30 átomos de carbono, un grupo alcoxilo que incluye un grupo alquilo de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo siloxilo sustituido con un grupo alquilo de 3 a 20 átomos de carbono y un grupo amido que incluye un grupo hidrocarbonado de 1 a 20 átomos de carbono.

15 Otro aspecto de la presente invención proporciona un sistema de catalizador de metal de transición que incluye el catalizador de metal de transición, y un cocatalizador de compuesto de boro o aluminosiloxano.

Todavía otro aspecto de la presente invención proporciona un método de producción de un homopolímero de etileno o un copolímero de etileno-olefina usando el sistema de catalizador de metal de transición.

[Efectos ventajosos]

20 Tal como se describió anteriormente, el catalizador de metal de transición según la presente invención puede producirse fácilmente a través de métodos económicos porque el esquema de síntesis del mismo es sencillo. Además, el catalizador de metal de transición según la presente invención es más práctico que los catalizadores de un único sitio de metaloceno y que no son de metaloceno usados comúnmente porque tiene una alta estabilidad térmica, de modo que se copolimeriza fácilmente con otras olefinas al tiempo que mantiene una alta actividad catalítica a altas temperaturas, produciendo de ese modo polímeros de alto peso molecular con alto rendimiento. Por
25 tanto, el sistema de catalizador de metal de transición que incluye el catalizador de metal de transición según la presente invención puede usarse de manera útil para producir homopolímero de etileno o copolímeros de etileno-olefina que tienen diversas propiedades físicas.

[Mejor modo]

30 A continuación en el presente documento, la presente invención se describirá en detalle.

M en el catalizador de metal de transición, representado por la fórmula 1 anterior, es titanio.

Además, Cp es un grupo ciclopentadieno o pentametilciclopentadienilo que puede formar un enlace η^5 junto con un metal central o un derivado del mismo. D, que existe sobre un ligando aniónico, es N-R¹. En este caso, R¹ puede ser un átomo de hidrógeno o un grupo arilo de 6 a 30 átomos de carbono, tal como un grupo fenilo, grupo 2-tolilo, grupo
35 3-tolilo, grupo 4-tolilo, grupo 2,3-xililo, grupo 2,4-xililo, grupo 2,5-xililo, grupo 2,6-xililo, grupo 3,4-xililo, grupo 3,5-xililo, grupo 2,3,4-trimetilfenilo, grupo 2,3,5-trimetilfenilo, grupo 2,3,6-trimetilfenilo, grupo 2,4,6-trimetilfenilo, grupo 3,4,5-trimetilfenilo, grupo 2,3,4,5-tetrametilfenilo, grupo 2,3,4,6-tetrametilfenilo, grupo 2,3,5,6-tetrametilfenilo, grupo pentametilfenilo, grupo etilfenilo, grupo n-propilfenilo, grupo isopropilfenilo, grupo n-butilfenilo, grupo sec-butilfenilo, grupo terc-butilfenilo, grupo n-pentilfenilo, grupo neopentilfenilo, grupo n-hexilfenilo, grupo n-octilfenilo, grupo n-decilfenilo, grupo n-dodecilfenilo, grupo n-tetradecilfenilo, grupo bifenilo, grupo fluorenilo, grupo trifenilo, grupo naftilo o grupo antraceno, y preferiblemente, un grupo fenilo, grupo naftilo, grupo bifenilo, grupo 2-isopropilfenilo, grupo
40 3,5-xililo o grupo 2,4,6-trimetilfenilo.

R², R³ y R⁴ are cada un átomo de hidrógeno,

45 R⁵, R⁶, R⁷, R⁸ y R⁹ pueden ser cada uno independientemente un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo alquilo lineal o no lineal de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo arilo de 6 a 30 átomos de carbono o un grupo alcoxilo que incluye un grupo alquilo de 1 a 20 átomos de carbono sustituido con uno o más átomos de halógeno. En

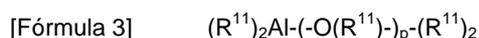
este caso, los ejemplos del átomo de halógeno pueden incluir átomos de flúor, cloro, bromo y yodo; los ejemplos del grupo alquilo lineal o no lineal de 1 a 20 átomos de carbono pueden incluir un grupo metilo, grupo etilo, grupo n-propilo, grupo isopropilo, grupo n-butilo, grupo sec-butilo, grupo terc-butilo, 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 preferiblemente, un grupo metilo, grupo etilo, grupo n-propilo, grupo isopropilo, grupo n-butilo y grupo terc-butilo; los ejemplos del grupo arilo de 6 a 30 átomos de carbono pueden incluir un grupo fenilo, grupo 2-tolilo, grupo 3-tolilo, grupo 4-tolilo, grupo 2,3-xililo, grupo 2,4-xililo, grupo 2,5-xililo, grupo 2,6-xililo, grupo 3,4-xililo, grupo 3,5-xililo, grupo 2,3,4-trimetilfenilo, grupo 2,3,5-trimetilfenilo, grupo 2,3,6-trimetilfenilo, grupo 2,4,6-trimetilfenilo, grupo 3,4,5-trimetilfenilo, grupo 2,3,4,5-tetrametilfenilo, grupo 2,3,4,6-tetrametilfenilo, grupo 2,3,5,6-tetrametilfenilo, grupo pentametilfenilo, grupo etilfenilo, grupo n-propilfenilo, grupo isopropilfenilo, grupo n-butilfenilo, grupo sec-butilfenilo, grupo terc-butilfenilo, grupo n-pentilfenilo, grupo neopentilfenilo, grupo n-hexilfenilo, grupo n-octilfenilo, grupo n-decilfenilo, grupo n-dodecilfenilo, grupo n-tetradecilfenilo, grupo bifenilo, grupo fluorenilo, grupo trifenilo, grupo naftilo y grupo antraceno, y preferiblemente, un grupo fenilo, grupo naftilo, grupo bifenilo, grupo 2-isopropilfenilo, grupo 3,5-xililo y grupo 2,4,6-trimetilfenilo; los ejemplos del grupo alcoxilo que incluye un grupo alquilo de 1 a 20 átomos de carbono pueden incluir un grupo metoxilo, grupo etoxilo, grupo n-propoxilo, grupo isopropoxilo, grupo n-butoxilo, grupo sec-butoxilo, grupo terc-butoxilo, grupo n-pentoxilo, grupo neopentoxilo, grupo n-hexoxilo, grupo n-octoxilo, grupo n-dodecoxilo, grupo n-pentadecoxilo y grupo n-eicosoxilo, y preferiblemente, un grupo metoxilo, grupo etoxilo, grupo isopropoxilo y grupo terc-butoxilo.

E es C-R¹⁰, en el que R¹⁰ es un átomo de hidrógeno.

X puede ser un átomo de halógeno, tal como átomos de flúor, cloro, bromo o yodo; un grupo alquilo de 1 a 20 átomos de carbono, que no es un derivado de ciclopentadieno, tal como un grupo metilo, grupo etilo, grupo n-propilo, grupo isopropilo, grupo n-butilo, grupo sec-butilo, grupo terc-butilo, grupo n-pentilo, grupo neopentilo, grupo amilo, grupo n-hexilo, grupo n-octilo, grupo n-decilo, grupo n-dodecilo, grupo n-pentadecilo o grupo n-eicosilo, y preferiblemente, un grupo metilo, grupo etilo, grupo isopropilo, grupo terc-butilo o grupo amilo; un grupo arilalquilo de 7 a 30 átomos de carbono, tal como un 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 (terc-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 antracencilmetilo, y preferiblemente, un grupo bencilo; un grupo alcoxilo de 1 a 20 átomos de carbono, tal como un grupo metoxilo, grupo etoxilo, grupo n-propoxilo, grupo isopropoxilo, grupo n-butoxilo, grupo sec-butoxilo, grupo terc-butoxilo, grupo n-pentoxilo, grupo neopentoxilo, grupo n-hexoxilo, grupo n-octoxilo, grupo n-dodecoxilo, grupo n-pentadecoxilo o grupo n-eicosoxilo, y preferiblemente, un grupo metoxilo, grupo etoxilo, grupo isopropoxilo o grupo terc-butoxilo; un grupo siloxilo sustituido con un grupo alquilo de 3 a 20 átomos de carbono, tal como un grupo trimetilsiloxilo, grupo trietilsiloxilo, grupo tri-n-propilsiloxilo, grupo triisopropilsiloxilo, grupo tri-n-butilsiloxilo, grupo tri-sec-butilsiloxilo, grupo tri-terc-butilsiloxilo, grupo tri-isobutilsiloxilo, grupo terc-butildimetilsiloxilo, grupo tri-n-pentilsiloxilo, grupo tri-n-hexilsiloxilo, grupo triciclohexilsiloxilo o grupo trifenilsiloxilo, y preferiblemente, un grupo trimetilsiloxilo, grupo terc-butildimetilsiloxilo o grupo trifenilsiloxilo; o un grupo amido o un grupo fosfido que incluye un grupo hidrocabonato de 1 a 20 átomos de carbono, tal como un grupo dimetilamino, grupo dietilamino, grupo di-n-propilamino, grupo diisopropilamino, grupo di-n-butilamino, grupo di-sec-butilamino, grupo di-terc-butilamino, grupo diisobutilamino, grupo terc-butilisopropilamino, grupo di-n-hexilamino, grupo di-n-octilamino, grupo di-n-decilamino, grupo difenilamino, grupo dibencilamida, grupo metiletilamida, grupo metilfenilamida, grupo bencilhexilamida, grupo bistrimetilsililamino, grupo bis-terc-butildimetilsililamino o grupo fosfido, que está sustituido con un grupo alquilo, y preferiblemente, un grupo dimetilamino, grupo dietilamino o grupo difenilamida.

Mientras tanto, con el fin de usar el catalizador de metal de transición, representado por la fórmula 1 anterior, como componente de catalizador activo que se usa para producir un homopolímero de etileno o copolímeros de etileno y olefinas, se extrae un ligando X de un complejo de metal de transición para convertir el metal central en cationes, y se usan compuestos de aluminóxano o compuestos de boro que pueden actuar como iones opuestos que tienen una fuerza de unión débil, es decir, aniones, junto con un cocatalizador.

Tal como se conoce bien en la técnica, se usa frecuentemente aluminóxano, que está representado por la fórmula 2 ó 3 a continuación, como compuesto de aluminosiloxano en la presente invención.



En las fórmulas anteriores, R¹¹ es un grupo alquilo de 1 a 20 átomos de carbono, y preferiblemente, es un grupo

metilo, un grupo isobutilo o una mezcla en la que los dos grupos se mezclan a una razón predeterminada, y m y p son números enteros que oscilan entre 5 y 20.

5 Cuando se usa un cocatalizador de aluminóxano con el fin de usar el catalizador de metal de transición de la presente invención como catalizador activo, la razón de mezclado del catalizador de metal de transición y el cocatalizador se fija preferiblemente de modo que la razón molar del metal central con respecto al aluminio oscile entre 1:20 y 1:10.000, y más preferiblemente, entre 1:50 y 1:5.000.

Además, un compuesto de boro que puede usarse como cocatalizador en la presente invención puede seleccionarse de compuestos representados por las fórmulas 4 a 6 a continuación, tal como se da a conocer en la patente estadounidense n.º 5.198.401.

10 [Fórmula 4] $B(R^{12})_3$

[Fórmula 5] $[R^{13}]_n[B(R^{12})_4]^m$

[Fórmula 6] $[(R^{14})_qZH]_n[B(R^{12})_4]^m$

15 En las fórmulas anteriores, B es un átomo de boro; R^{12} es un grupo fenilo no sustituido, o un grupo fenilo que está sustituido con de 3 a 5 grupos sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en un grupo alquilo de 1 a 4 átomos de carbono que está sustituido o no sustituido con un átomo de flúor y un grupo alcoxilo de 1 a 4 átomos de carbono que está sustituido o no sustituido con el átomo de flúor; R^{13} es un catión aromático de 5 a 7 átomos de carbono o un catión aromático sustituido con alquilo, por ejemplo, un catión de trifenilmetilo; Z es un átomo de nitrógeno o un átomo de fósforo; R^{14} es un radical alquilo de 1 a 4 átomos de carbono o un radical anilinio que está sustituido con dos grupos alquilo de 1 a 4 átomos de carbono junto con un átomo de nitrógeno; y q es un número entero de 2 ó 3.

20 Los ejemplos del cocatalizador basado en boro pueden incluir 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, tetrakis(pentafluorofenil)borato, tetrakis(2,3,5,6-tetrafluorofenil)borato, tetrakis(2,3,4,5-tetrafluorofenil)borato, tetrakis(3,4,5-tetrafluorofenil)borato, tetrakis(2,2,4-trifluorofenil)borato, bis(pentafluorofenil)borato de fenilo y tetrakis(3,5-bistrifluorometilfenil)borato. Además, ejemplos de combinación del cocatalizador basado en boro pueden incluir tetrakis(pentafluorofenil)borato de ferrocenio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de 1,1'-dimetilferrocenio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de plata, tetrakis(pentafluorofenil)borato de trifenilmetilo, tetrakis(3,5-bistrifluorometilfenil)borato de trifenilmetilo, tetrakis(pentafluorofenil)borato de trietilamonio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de tripropilamonio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de tri(n-butil)amonio, tetrakis(3,5-bistrifluorometilfenil)borato de tri(n-butil)amonio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de N,N-dietilanilinio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de N,N-2,4,6-pentametilanilinio, tetrakis(3,5-bistrifluorometilfenil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de diisopropilamonio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de dicitlohexilamonio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de trifenilfosfonio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de tri(metilfenil)fosfonio y tetrakis(pentafluorofenil)borato de tri(dimetilfenil)fosfonio, y preferiblemente, tetrakis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de trifenilmetilinio y tris(pentafluoro)borano.

En un sistema de catalizador que usa el cocatalizador basado en boro, la razón molar del metal central con respecto al átomo de boro puede ser de 1:0,01~1:100, y preferiblemente, 1:0,5~1:5.

40 Mientras tanto, si es necesario, puede usarse una mezcla del compuesto de boro y un compuesto de aluminio orgánico o una mezcla del compuesto de boro y el compuesto de aluminosiloxano. En relación con esto, el compuesto de aluminio se usa para eliminar compuestos polares, que actúan como veneno catalítico, de un disolvente de reacción, y pueden actuar como agente alquilante si X de los componentes de catalizador es halógeno.

45 El compuesto de aluminio orgánico está representado por la fórmula 7 a continuación.

[Fórmula 7] $(R^{15})_rAl(E)_{3-r}$

En la fórmula anterior, R^{15} es un grupo alquilo de 1 a 8 átomos de carbono, E es un átomo de hidrógeno o un átomo de halógeno y r es un número entero que oscila entre 1 y 3.

50 Específicamente, los ejemplos del compuesto de aluminio orgánico pueden incluir trialquilaluminio, tal como trimetilaluminio, trietilaluminio, tripropilaluminio, trisobutilaluminio y trihexilaluminio; cloruro de dialquilaluminio, tal como cloruro de dimetilaluminio, cloruro de dietilaluminio, cloruro de dipropilaluminio, cloruro de diisobutilaluminio y

cloruro de dihexilaluminio; dicloruro de alquilaluminio, tal como dicloruro de metilaluminio, dicloruro de etilaluminio, dicloruro de propilaluminio, dicloruro de isobutilaluminio y dicloruro de hexilaluminio; e hidruro de dialquilaluminio, tal como hidruro de dimetilaluminio, hidruro de dietilaluminio, hidruro de dipropilaluminio, hidruro de diisobutilaluminio e hidruro de dihexilaluminio. En este caso, es preferible trialquilaluminio, y son más preferibles trietilaluminio y triisobutilaluminio.

En relación con esto, la razón molar del metal central:el átomo de boro:el átomo de aluminio puede ser de 1:0,1-100:2-1000, y preferiblemente, 1:0,5-5:5-500.

En un método de producción de polímeros de etileno usando el sistema de catalizador de metal de transición según otro aspecto de la presente invención, el catalizador de metal de transición, el cocatalizador y etileno o un comonómero basado en vinilo entran en contacto entre sí en presencia de un disolvente orgánico predeterminado. En este caso, el catalizador de metal de transición y el cocatalizador se introducen por separado en un reactor, o se introducen en el reactor tras mezclarse en primer lugar entre sí. Las condiciones de mezclado, tales como el orden de introducción, la temperatura, la concentración no están particularmente limitadas.

El disolvente orgánico que puede usarse en el método incluye hidrocarburos de 3 a 20 átomos de carbono, y los ejemplos específicos del disolvente orgánico pueden incluir butano, isobutano, pentano, hexano, heptano, octano, isooctano, nonano, decano, dodecano, ciclohexano, metilciclohexano, benceno, tolueno, xileno.

Específicamente, cuando se produce el homopolímero de etileno, la presión de etileno en el reactor es de 101.325 - 101.325.000 Pa (1 ~ 1000 atm), y preferiblemente, 506.625 - 15.198.750 Pa (5 ~ 150 atm). Además, la temperatura de polimerización es de 30°C ~ 300°C, y preferiblemente, 60°C ~ 250°C.

Además, cuando se producen copolímeros de etileno y olefinas, pueden usarse olefinas de 3 a 18 átomos de carbono como comonómeros junto con etileno, y específicamente, pueden seleccionarse del grupo que consiste en propileno, 1-buteno, 1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno, 1-dodeceno, 1-hexadeceno, 1-octadeceno y vinilciclohexano. Más preferiblemente, pueden copolimerizarse propileno, 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno o vinilciclohexano con etileno. En relación con esto, la presión de etileno preferible en el reactor y la temperatura de polimerización son las mismas que en el método de producción de un homopolímero de etileno. Los copolímeros de etileno producidos usando el método según la presente invención incluyen el 50% en peso o más de etileno, y preferiblemente, el 60% en peso o más de etileno. El polietileno de baja densidad lineal (LLDPE), que se produce usando α -olefina de 4 a 10 átomos de carbono como comonómero, tiene una densidad de 0,910~0,940 g/cc y, en relación con esto, es posible producir polietileno de densidad muy baja o ultra baja (ULDPE o ULDPE) que tiene una densidad de 0,910 g/cc o menos.

Además, en el momento de producir el homopolímero de etileno o copolímeros según la presente invención, puede usarse hidrógeno como agente de control del peso molecular para controlar el peso molecular del mismo, y el homopolímero de etileno o copolímeros tienen generalmente un peso molecular promedio en peso (Mw) de 50.000~500.000 g/mol.

Puesto que el sistema de catalizador de la presente invención es homogéneo en un reactor de polimerización, se prefiere que el sistema de catalizador se aplique a un procedimiento de polimerización en disolución que se realiza a una temperatura igual a o superior al punto de fusión del polímero que va a producirse. Sin embargo, tal como se da a conocer en la patente estadounidense n.º 4.752.597, el catalizador de metal de transición y el cocatalizador pueden estar soportados por un soporte de óxido de metal poroso para usarlo en un procedimiento de polimerización en suspensión o un procedimiento de polimerización gaseosa como sistema de catalizador heterogéneo.

Ejemplos

Puede obtenerse una mejor comprensión de la presente invención a través de los siguientes ejemplos que se exponen para ilustrar, pero no debe interpretarse que limitan la presente invención.

La síntesis de todos los ligandos y catalizadores se realizó usando una tecnología de caja de guantes o Schlenk convencional en una atmósfera de nitrógeno si no se indica particularmente otra cosa. Los disolventes orgánicos usados en las reacciones se sometieron a reflujo en presencia de sodio metálico y benzofenona para eliminar la humedad, y se destilaron inmediatamente antes de que se usaran. Se llevaron a cabo análisis de ^1H -RMN de los ligandos y catalizadores producidos a temperatura ambiente usando un instrumento Varian Oxford 300 MHz. Se midió el peso molecular del compuesto de catalizador sintetizado con un instrumento Quattro micro MS, fabricado por Micromass Corp., usando una fuente de ionización en modo APCI a una velocidad de flujo de efusión directa de 20 ml/min.

Se hizo pasar ciclohexano, que sirve como disolvente de polimerización, a través de una columna en la que se

empaquetaron un tamiz molecular 5A y alúmina activada, y se burbujeó usando nitrógeno altamente puro para eliminar suficientemente humedad, oxígeno y otros materiales de veneno catalítico, y entonces se usó. Se analizaron los polímeros resultantes usando los siguientes métodos.

1. Índice de fusión (MI)

5 Se realizó la medición basándose en la norma ASTM D 2839.

2. Densidad

Se realizó la medición usando una columna de gradiente de densidad basándose en la norma ASTM D 1505.

3. Peso molecular y distribución de peso molecular

10 Se realizó la medición usando un instrumento de CPG PL210 que estaba dotado de PL Mixed-BX2+preCol en un disolvente de 1,2,3-triclorobenceno a 135°C y una velocidad de flujo de 1,0 ml/min, y se compensó el peso molecular usando un material patrón de poliestireno PL.

4. Contenido en α -olefina del copolímero (% en peso)

15 Se realizó la medición usando un espectroscopio de resonancia magnética nuclear Bruker DRX500 a 125 MHz en un disolvente mixto de 1,2,4-triclorobenceno/ C_6D_6 (fracción en peso 7/3) a 120°C en un modo de ^{13}C -RMN (documento de referencia: Randal, J. C. JMS-Rev. Macromol. Chem. Phys. 1980, C29.201).

Ejemplo de preparación 1

N-fenilbifenil-2-amina

20 Se pusieron trisdibencilidenacetoadipaladio (0,276 g, 0,3 mmol) y tri-terc-butilfosfina (0,121 g, 0,6 mmol) en un matraz, y entonces se disolvieron en 40 ml de tolueno. Posteriormente, se añadieron al matraz 2-bifenilamina (2,53 g, 15 mmol), bromobenceno (2,36 g, 15 mmol) y terc-butoxisodio (2,16 g, 22,5 mmol), y entonces se sometieron a reflujo a una temperatura de 110°C durante 12 horas. Tras enfriar el matraz que incluye la mezcla de reactantes hasta temperatura ambiente, se lavó la mezcla de reactantes usando una disolución acuosa de cloruro de amonio (150 ml) para separar una fase orgánica. Se lavó la fase orgánica separada con agua destilada tres veces, y entonces se secó con sulfato de magnesio. Después de eso, se purificaron los residuos de los que se eliminaron los componentes volátiles a presión reducida usando un tubo de cromatografía de gel de sílice en un disolvente mixto de hexano y acetato de etilo (1:10) para producir 3,51 g de líquido de N-fenilbifenil-2-amina incoloro. Rendimiento: 95%, 1H -RMN ($CDCl_3$) δ = 6,91-7,06(m, 6H), 7,20-7,45 (m, 8H) ppm. IR: ν_{NH} = 3402 cm^{-1} .

Síntesis de dicloruro de C(N-fenilbifenil-2-amido)(pentametilciclopentadienil)titanio (IV)

30 Se disolvió N-fenilbifenil-2-amina (0,61 g, 2,5 mmol) en 100 ml de hexano normal, se añadió lentamente a la misma butil-litio normal (disolución en hexano 2,5 M, 1,3 ml) a una temperatura de -78°C, y entonces se agitó la mezcla de reactantes a temperatura ambiente durante 3 horas. Tras finalizar la reacción, se disolvió un sólido blanco, que se obtuvo eliminando hexano del producto de reacción y lavándolo usando el hexano, en 50 ml de tolueno, y entonces se añadió lentamente por goteo en la misma una disolución en la que se disolvió tricloruro de (pentametilciclopentadienil)titanio(IV) (0,56 g, 2,0 mol) en 5 ml de tolueno a una temperatura de -78°C, y entonces se sometió a reflujo durante 12 horas. Tras finalizar la reacción, se lavó el producto de reacción, del que se eliminaron los materiales volátiles, usando pentano purificado, se recristalizó a una temperatura de -35°C, se filtró y entonces se secó a una presión reducida para producir 0,3 g de un componente sólido de color marrón rojizo. Rendimiento: 30%, 1H -RMN (C_6D_6) δ = 1,86 (s, 15H), 6,82-7,25 (m, 14H) ppm. Masa (modo APCI, m/z): 497.

Ejemplo de preparación 2

Síntesis de cloruro de bis(N-fenilbifenil-2-amido)(pentametilciclopentadienil)titanio (IV)

45 Se disolvió N-fenilbifenil-2-amina (1,35 g, 5,5 mmol), producida en el ejemplo de preparación 1, en 100 ml de hexano normal, se añadió lentamente a la misma butil-litio normal (disolución en hexano 2,5 M, 2,6 ml) a una temperatura de -78°C, y entonces se agitó la mezcla de reactantes a temperatura ambiente durante 3 horas. Tras finalizar la reacción, se disolvió un sólido blanco, que se obtuvo eliminando hexano del producto de reacción y lavándolo usando el hexano, en 50 ml de tolueno, y entonces se añadió lentamente por goteo en la misma una disolución en la que se disolvió tricloruro de (pentametilciclopentadienil)titanio (IV) (0,56 g, 2,0 mol) en 5 ml de tolueno a una temperatura de -78°C, y entonces se sometió a reflujo durante 12 horas. Tras finalizar la reacción, se lavó el

producto de reacción, del que se eliminaron los materiales volátiles, usando pentano purificado, se recrystalizó a una temperatura de -35°C , se filtró y entonces se secó a presión reducida para producir 0,4 g de un componente sólido de color marrón rojizo. Rendimiento: 28%, $^1\text{H-RMN}$ (C_6D_6) $\delta = 1,79$ (s, 15H), 6,68-7,48 (m, 28H) ppm. Masa (modo APCI, m/z): 705.

5 Ejemplo de preparación 3

N-(Bifenil-2-il)naftalen-1-amina

Se pusieron en un matraz trisdibencilidenacetoadipaladio (0,276 g, 0,3 mmol) y tri-terc-butilfosfina (0,121 g, 0,6 mmol), y entonces se disolvieron en 40 ml de tolueno. Posteriormente, se añadieron al matraz 2-bifenilamina (2,53 g, 15 mmol), 1-bromonaftaleno (3,11 g, 15 mol) y terc-butoxisodio (2,16 g, 22,5 mmol), y entonces se sometió a reflujo a una temperatura de 110°C durante 12 horas. Tras enfriar el matraz que incluye la mezcla de reactantes hasta temperatura ambiente, se lavó la mezcla de reactantes usando una disolución acuosa de cloruro de amonio (150 ml) para separar una fase orgánica. Se lavó la fase orgánica separada con agua destilada tres veces, y entonces se secó con sulfato de magnesio. Después de eso, se purificaron los residuos de los que se eliminaron los componentes volátiles usando un tubo de cromatografía de gel de sílice en un disolvente mixto de hexano y acetato de etilo (1:10), y entonces se recrystalaron en hexano normal para producir 2,88 g de N-(bifenil-2-il)naftalen-1-amina. Rendimiento: 65%, $^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3) $\delta = 6,96-7,62$ (m, 14H), 7,87-7,91 (m, 2H) ppm. Masa (modo APCI, m/z): 295.

Síntesis de dicloruro de (N-(bifenil-2-il)naftalen-1-amido)(pentametilciclopentadienil)titanio (IV)

Se disolvió N-(bifenil-2-il)naftalen-1-amina (0,74 g, 2,5 mmol) en 100 ml de hexano normal, se añadió lentamente a la misma butil-litio normal (disolución en hexano 2,5 M, 1,3 ml) a una temperatura de -78°C , y entonces se agitó la mezcla de reactantes a temperatura ambiente durante 3 horas. Tras finalizar la reacción, se disolvió un sólido blanco, que se obtuvo eliminando hexano del producto de reacción y lavándolo usando el hexano, en 50 ml de tolueno, y entonces se añadió lentamente por goteo en la misma una disolución en la que se disolvió tricloruro de (pentametilciclopentadienil)titanio (IV) (0,56 g, 2,0 mol) en 5 ml de tolueno a una temperatura de -78°C , y entonces se sometió a reflujo durante 12 horas. Tras finalizar la reacción, se lavó el producto de reacción del que se eliminaron los materiales volátiles, usando pentano purificado, se recrystalizó a una temperatura de -35°C , se filtró y entonces se secó a presión reducida para producir 0,38 g de un componente sólido negro. Rendimiento: 35%, $^1\text{H-RMN}$ (C_6D_6) $\delta = 1,85$ (s, 15H), 6,65-8,15 (m, 16H) ppm. Masa (modo APCI, m/z): 548.

Ejemplo de preparación 4

Dibifenil-2-ilamina

Se pusieron en un matraz trisdibencilidenacetoadipaladio (0,276 g, 0,3 mmol) y tri-terc-butilfosfina (0,121 g, 0,6 mmol), y entonces se disolvieron en 40 ml de tolueno. Posteriormente, se añadieron al matraz 2-bifenilamina (2,53 g, 15 mmol), 2-bromobifenilo (3,50 g, 15 mmol) y terc-butoxisodio (2,16 g, 22,5 mmol), y entonces se sometió a reflujo a una temperatura de 110°C durante 12 horas. Tras enfriar el matraz que incluye la mezcla de reactantes hasta temperatura ambiente, se lavó la mezcla de reactantes usando una disolución acuosa de cloruro de amonio (150 ml) para separar una fase orgánica. Se lavó la fase orgánica separada con agua destilada tres veces, y entonces se secó con sulfato de magnesio. Después de eso, se purificaron los residuos de los que se eliminaron los componentes volátiles usando un tubo de cromatografía de gel de sílice en un disolvente mixto de hexano y acetato de etilo (1:10), y entonces se recrystalaron en hexano normal para producir 3,42 g de dibifenil-2-ilamina. Rendimiento: 71%, $^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3) $\delta = 6,96-7,04$ (m, 2H), 7,19-7,48 (m, 16H) ppm. IR: $\nu_{\text{NH}} = 3401 \text{ cm}^{-1}$.

Síntesis de dicloruro de (dibifenil-2-ilamido)(pentametilciclopentadienil)titanio (IV)

Se disolvió dibifenil-2-ilamina (0,80 g, 2,5 mmol) en 100 ml de hexano normal, se añadió lentamente a la misma butil-litio normal (disolución en hexano 2,5 M, 1,3 ml) a una temperatura de -78°C , y entonces se agitó la mezcla de reactantes a temperatura ambiente durante 3 horas. Tras finalizar la reacción, se disolvió un sólido blanco, que se obtuvo eliminando hexano del producto de reacción y lavándolo usando el hexano, en 50 ml de tolueno, y entonces se añadió lentamente por goteo en la misma una disolución en la que se disolvió tricloruro de (pentametilciclopentadienil)titanio (IV) (0,56 g, 2,0 mmol) en 5 ml de tolueno a una temperatura de -78°C , y entonces se sometió a reflujo durante 12 horas. Tras finalizar la reacción, se lavó el producto de reacción, del que se eliminaron los materiales volátiles, usando pentano purificado, se recrystalizó a una temperatura de -35°C , se filtró y entonces se secó a presión reducida para producir 0,38 g de un componente sólido de color marrón rojizo. Rendimiento: 32%, $^1\text{H-RMN}$ (C_6D_6) $\delta = 1,88$ (s, 15H), 6,57-7,21 (m, 18H) ppm. Masa (modo APCI, m/z): 590.

Ejemplo de preparación 5

N-(2'-Metoxifenil)bifenil-2-amina

Se pusieron en un matraz trisdibencilidenacetoadipaladio (0,276 g, 0,3 mmol) y tri-terc-butilfosfina (0,121 g, 0,6 mmol), y entonces se disolvieron en 40 ml de tolueno. Posteriormente, se añadieron al matraz 2-bifenilamina (2,53 g, 15 mmol), 1-bromo-2-metoxibenceno (2,81 g, 15 mmol) y terc-butoxisodio (2,16 g, 22,5 mmol), y entonces se sometió a reflujo a una temperatura de 110°C durante 12 horas. Tras enfriar el matraz que incluye la mezcla de reactantes hasta temperatura ambiente, se lavó la mezcla de reactantes usando una disolución acuosa de cloruro de amonio (150 ml) para separar una fase orgánica. Se lavó la fase orgánica separada con agua destilada tres veces, y entonces se secó con sulfato de magnesio. Después de eso, se purificaron los residuos de los que se eliminaron los componentes volátiles usando un tubo de cromatografía de gel de sílice en un disolvente mixto de hexano y acetato de etilo (1:10), y entonces se recrystalizaron en hexano normal para producir 3,39 g de N-(2'-metoxifenil)bifenil-2-amina. Rendimiento: 82%, ¹H-RMN (CDCl₃) δ = 3,77(s, 3H), 6,87-7,09(m, 4H), 7,28-7,452 (m, 9H) ppm. IR: ν_{NH} = 3400 cm⁻¹.

Síntesis de dicloruro de (N-(2'-metoxifenil)bifenil-2-amido)(pentametilciclopentadienil)titanio (IV)

Se disolvió N-(2'-metoxifenil)bifenil-2-amina (0,69 g, 2,5 mmol) en 100 ml de hexano normal, se añadió lentamente a la misma butil-litio normal (disolución en hexano 2,5 M, 1,3 ml) a una temperatura de -78°C, y entonces se agitó la mezcla de reactantes a temperatura ambiente durante 3 horas. Tras finalizar la reacción, se disolvió un sólido blanco, que se obtuvo eliminando hexano del producto de reacción y lavándolo usando el hexano, en 50 ml de tolueno, y entonces se añadió lentamente por goteo en la misma una disolución en la que se disolvió tricloruro de (pentametilciclopentadienil)titanio (IV) (0,56 g, 2,0 mmol) en 5 ml de tolueno a una temperatura de -78°C, y entonces se sometió a reflujo durante 12 horas. Tras finalizar la reacción, se lavó el producto de reacción, del que se eliminaron los materiales volátiles, usando pentano purificado, se recrystalizó a una temperatura de -35°C, se filtró y entonces se secó a presión reducida para producir 0,38 g de componente sólido de color marrón rojizo. Rendimiento: 36%, ¹H-RMN (C₆D₆) δ = 1,89 (s, 15H), 3,62 (s, 3H), 6,15-7,52 (m, 13H) ppm. Masa (modo APCI, m/z): 528.

Ejemplo 1

Se pusieron 300 ml de ciclohexano en un reactor de acero inoxidable que tenía un volumen de 500 ml, que se purgó con nitrógeno tras secar suficientemente, y entonces se añadieron 1,0 ml de metilaluminoxano-7 modificado (fabricado por Akzo Nobel Corp., MAO-7 modificado, disolución en Al Isopar al 7% en peso) (disolución en tolueno 100 mM) al reactor de acero inoxidable. Después de eso, se calentó el reactor hasta una temperatura de 140°C, y entonces se añadieron secuencialmente al mismo 0,2 ml de dicloruro de (N-fenilbifenil-2-amido)(pentametilciclopentadienil)titanio (IV) (disolución en tolueno 5 mM), producido en el ejemplo de preparación 1, y 0,3 ml de tetrakis(pentafluorofenil)borato de trifenilmetilinio (99%, Boulder Scientific) (disolución en tolueno 5 mM). Posteriormente, se inyectó etileno en el reactor hasta que la presión en el reactor era de 30 kg/cm², y entonces se suministró de manera continua al interior del mismo para la polimerización. 3 min tras iniciarse la reacción, la temperatura máxima del reactor alcanzó 160°C. 10 min tras iniciarse la reacción, se añadieron 10 ml de etanol, que incluía disolución acuosa de ácido clorhídrico al 10% en volumen, para finalizar la polimerización, y se agitó el producto de reacción durante 4 horas junto con 1500 ml de etanol adicional, se filtró y entonces se separó. Se secó el producto de reacción separado en un horno de vacío a 60°C durante 8 horas para producir 9,2 g de polímero. Fue imposible medir el índice de fusión del polímero. El polímero tenía un peso molecular promedio en peso (Mw) de 350.000 g/mol y una distribución de peso molecular (Mw/Mn) de 3,4, tal como se determinó a través de análisis de cromatografía en gel.

Ejemplo 2

Se realizó la polimerización usando el mismo método que en el ejemplo 1, excepto porque la temperatura de iniciación de la polimerización fue de 80°C. La temperatura máxima del reactor alcanzó 121°C, y se produjeron 22,0 g de polímero. Fue imposible medir el índice de fusión del polímero. El polímero tenía un peso molecular promedio en peso (Mw) de 410.000 g/mol y una distribución de peso molecular (Mw/Mn) de 3,9, tal como se determinó a través de análisis de cromatografía en gel.

Ejemplo 3

Se realizó la polimerización usando el mismo método que en el ejemplo 2, excepto porque se usó el cloruro de bis(N-fenilbifenil-2-amido)(pentametilciclopentadienil)titanio (IV) producido en el ejemplo de preparación 2 como componente catalítico. La temperatura máxima del reactor alcanzó 163°C, y se produjeron 10,3 g de polímero. Fue imposible medir el índice de fusión del polímero. El polímero tenía un peso molecular promedio en peso (Mw) de 396,000 g/mol y una distribución de peso molecular (Mw/Mn) de 3,2, tal como se determinó a través de análisis de cromatografía en gel.

Ejemplo 4

Se realizó la polimerización usando el mismo método que en el ejemplo 1, excepto porque se usó dicloruro de (N-fenilbifenil-2-il)naftalen-1-amido(pentametilciclopentadienil)titanio (IV) producido en el ejemplo de preparación 3 como componente catalítico. La temperatura máxima del reactor alcanzó 159°C, y se produjeron 9,5 g de polímero. Fue imposible medir el índice de fusión del polímero. El polímero tenía un peso molecular promedio en peso (Mw) de 456.000 g/mol y una distribución de peso molecular (Mw/Mn) de 2,8, tal como se determinó a través de análisis de cromatografía en gel.

Ejemplo 5

Se realizó la polimerización usando el mismo método que en el ejemplo 1, excepto porque se usó dicloruro de (dibifenil-2-il-amido)(pentametilciclopentadienil)titanio (IV) producido en el ejemplo de preparación 4 como componente catalítico. La temperatura máxima del reactor alcanzó 166°C, y se produjeron 12,4 g de polímero. Fue imposible medir el índice de fusión del polímero. El polímero tenía un peso molecular promedio en peso (Mw) de 372.000 g/mol y una distribución de peso molecular (Mw/Mn) de 2,3, tal como se determinó a través de análisis de cromatografía en gel.

Ejemplo 6

Se realizó la polimerización usando el mismo método que en el ejemplo 1, excepto porque se usó dicloruro de (N-(2'-metoxifenil)bifenil-2-amido)(pentametilciclopentadienil)titanio (IV), producido en el ejemplo de preparación 5, como componente catalítico. La temperatura máxima del reactor alcanzó 166°C, y se produjeron 10,4 g de polímero. Fue imposible medir el índice de fusión del polímero. El polímero tenía un peso molecular promedio en peso (Mw) de 350.000 g/mol y una distribución de peso molecular (Mw/Mn) de 2,5, tal como se determinó a través de análisis de cromatografía en gel.

Ejemplo 7

Se realizó la copolimerización de etileno y 1-octeno usando un aparato de polimerización continua de alta temperatura. Todos los reactantes, incluyendo un catalizador, un disolvente de reacción y monómeros, se inyectaron de manera continua en un reactor que tenía un volumen de 420 ml usando una bomba cuantitativa, y también se realizaron de manera continua la eliminación de los monómeros que no reaccionaron y disolvente y la recogida de los productos polimerizados. Se usó ciclohexano como disolvente de polimerización. Se suministró etileno al reactor a una velocidad de flujo de 0,5 kg/h, se suministró 1-octeno al mismo a una velocidad de flujo de 0,14 kg/h, y la velocidad de flujo total de la disolución fue de 5,0 kg/h. Se mantuvo el reactor a una presión de 110 kg/cm² y una temperatura de 150°C. Como catalizador, se inyectó en el reactor dicloruro de (N-fenilbifenil-2-amido)(pentametilciclopentadienil)titanio (IV) (disolución en tolueno 0,7 mM), producido en el ejemplo de preparación 1, a una velocidad de flujo de 75 mmol de Ti/h, como cocatalizador, se inyectó en el mismo tetrakis(pentafluorofenil)borato de trifenilmetilinio (99%, Boulder Scientific) (disolución en tolueno 3,2 mM) y, como agente para eliminar impurezas del reactor y alquilar un catalizador, se inyectó en el mismo metilaluminoxano-3A modificado (Akzo Nobel Corp., MAO-3A modificado, disolución en Al Isopar al 7% en peso) (disolución en tolueno 31,5 mM) a una velocidad de flujo de 0,60 mmol/h tras haberse puesto en contacto con el catalizador. Se añadió ácido palagónico al producto de reacción que fluía del reactor a una velocidad de flujo de 5,2 mmol/h para desactivar el catalizador, y entonces se eliminaron los monómeros que no reaccionaron y el disolvente del mismo para producir un polímero. La razón de conversión de etileno fue del 92%, y la actividad del catalizador fue de 7,9 kg de PE/mmol de Ti, tal como se midió a través de cromatografía de gases. Como resultado del análisis del polímero, se halló que el polímero tenía un índice de fusión de 0,6 g/10 min y una densidad de 0,906 g/cc. Además, el polímero tenía un contenido en 1-octano del 11,3% en peso, y un peso molecular promedio en peso de 92.000 g/mol y una distribución de peso molecular (Mw/Mn) de 2,37, tal como se determinó a través de análisis de cromatografía en gel.

Ejemplo 8

Se realizó la copolimerización de etileno y 1-octeno usando el mismo método que en el ejemplo 7, excepto porque se usó cloruro de bis(N-fenilbifenil-2-amido)(pentametilciclopentadienil)titanio (IV) (disolución en tolueno 0,7 mM), producido en el ejemplo de preparación 2, a una velocidad de flujo de 65 mmol de Ti/h. La razón de conversión de etileno fue del 93%, y la actividad del catalizador fue de 9,8 kg de PE/mmol de Ti. Como resultado del análisis del polímero, se halló que el polímero tenía un índice de fusión de 1,4 g/10 min y una densidad de 0,9035 g/cc. Además, se halló que el polímero tenía un contenido en 1-octeno del 12,5% en peso, un peso molecular promedio en peso de 78.600 g/mol y una distribución de peso molecular (Mw/Mn) de 2,33, tal como se determinó a través de análisis de cromatografía en gel.

Ejemplo 9

Se realizó la copolimerización de etileno y 1-octeno usando un aparato de polimerización discontinua tal como sigue.

5 Se pusieron 300 ml de ciclohexano y 5 ml de 1-octeno en un reactor de acero inoxidable, que tenía un volumen de 500 ml, que se purgó con nitrógeno tras secar suficientemente, y entonces se añadieron al reactor de acero inoxidable 1,5 ml de metilaluminoxano-7 modificado (fabricado por Akzo Nobel Corp., MAO-7 modificado, disolución en A1 Isopar al 7% en peso) (disolución en tolueno 100 mM). Después de eso, se calentó el reactor hasta una temperatura de 140°C, y entonces se añadieron secuencialmente al mismo 0,2 ml de dicloruro de (N-(bifenil-2-il)naftalen-1-amido)(pentametilciclopentadienil)titanio (IV) (disolución en tolueno 5 mM), producido en el ejemplo de preparación 3, y 0,3 ml de tetrakis(pentafluorofenil)borato de trifenilmetilinio (99%, Boulder Scientific) (disolución en tolueno 5 mM). Posteriormente, se inyectó etileno en el reactor hasta que la presión en el reactor era de 30 kg/cm², y entonces se suministró de manera continua al interior del mismo para la polimerización. 1 min tras iniciarse la reacción, la temperatura máxima del reactor alcanzó 164°C. 1 min tras iniciarse la reacción, se añadieron 10 ml de etanol, que incluía disolución acuosa de ácido clorhídrico al 10% en volumen, para finalizar la polimerización, y se agitó el producto de reacción durante 4 horas junto con 1500 ml de etanol adicional, se filtró y entonces se separó. Se secó el producto de reacción separado en un horno de vacío a 60°C durante 8 horas para producir 8,8 g de polímero. El polímero tenía un índice de fusión de 0,197 y una densidad de 0,9126 g/cc. Además, el polímero tenía un peso molecular promedio en peso (Mw) de 159.000 g/mol y una distribución de peso molecular (Mw/Mn) de 2,5, tal como se determinó a través de análisis de cromatografía en gel.

Ejemplo 10

20 Se realizó la polimerización usando el mismo método que en el ejemplo 9, excepto porque se usó dicloruro de (dibifenil-2-ilamido)(pentametilciclopentadienil)titanio (IV), producido en el ejemplo de preparación 4, como componente catalítico. La temperatura máxima del reactor alcanzó 162°C, y se produjeron 7,1 g de polímero. El polímero tenía un índice de fusión de 0,058 y una densidad de 0,9126 g/cc. Además, el polímero tenía un peso molecular promedio en peso (Mw) de 203.000 g/mol y una distribución de peso molecular (Mw/Mn) de 2,3, tal como se determinó a través de análisis de cromatografía en gel.

Ejemplo 11

25 Se realizó la polimerización usando el mismo método que en el ejemplo 9, excepto porque se usó dicloruro de (N-(2'-metoxifenil)bifenil-2-amido)(pentametilciclopentadienil)titanio (IV), producido en el ejemplo de preparación 5, como componente catalítico. La temperatura máxima del reactor alcanzó 154°C, y se produjeron 4,5 g de polímero. El polímero tenía un índice de fusión de 2,19 y una densidad de 0,9118 g/cc. Además, el polímero tenía un peso molecular promedio en peso (Mw) de 68.000 g/mol y una distribución de peso molecular (Mw/Mn) de 2,4, tal como se determinó a través de análisis de cromatografía en gel.

Ejemplo comparativo 1

35 Se realizó la polimerización usando el mismo método que en el ejemplo 1 excepto porque se usaron 0,2 ml de (triclora)(pentametilciclopentadienil)titanio (IV) (97%, Strem) (disolución en tolueno 5 mM) como componente catalítico, produciendo de ese modo 4,5 g de polímero. El polímero tenía un índice de fusión de 0,16 g/10 min. Además, el polímero tenía un peso molecular promedio en peso (Mw) de 150.000 g/mol y una distribución de peso molecular (Mw/Mn) de 5,5, tal como se determinó a través de análisis de cromatografía en gel.

Ejemplo comparativo 2

40 Se realizó la copolimerización de etileno y 1-octeno usando el mismo método que en el ejemplo 7 excepto porque se usó (trimetil)(pentametilciclopentadienil)titanio (IV) (97%, Strem) (disolución en tolueno 5 mM) a una velocidad de flujo de 150 mmol de Ti/h, se usó tetrakis(pentafluorofenil)borato de trifenilmetilinio (99%, Boulder Scientific) (disolución en tolueno 3,2 mM) a una velocidad de flujo de 300 mmol/h, y se usó metilaluminoxano-3A modificado (Akzo Nobel Corp., MAO-3A modificado, y disolución en Al Isopar al 7% en peso) (tolueno 31,5 mM) a una velocidad de flujo de 0,50 mmol/h. La razón de conversión de etileno fue del 95%, y la actividad del catalizador fue de 4,3 kg de PE/mmol de Ti. El polímero tenía un índice de fusión de 1,06 g/10 min y una densidad de 0,905 g/cc.

Ejemplo comparativo 3

50 Se realizó la polimerización en las mismas condiciones que en el ejemplo comparativo 1 excepto porque se usaron 0,2 ml de dicloruro de rac-dimetilsililbis(2-metilindenil)zirconio (Boulder Scientific) (disolución en tolueno 5 mM) como componente catalítico. Se secó el producto para producir 15,0 g de polímero. El polímero tenía un índice de fusión de 110 g/10 min. Además, el polímero tenía un peso molecular promedio en peso (Mw) de 28.000 g/mol y una distribución de peso molecular (Mw/Mn) de 12,0, tal como se determinó a través de análisis de cromatografía en gel.

[Tabla 1]

	Temperatura de iniciación de la polimerización (°C)	Polímero (g)	Índice de fusión (g/10 min)	Mw (g/mol)	Mw/Mn
Ejemplo 1	140	9,2	-	350.000	3,4
Ejemplo 2	80	22,0	-	410.000	3,9
Ejemplo 3	80	10,3	-	396.000	3,2
Ejemplo 4	140	9,5	-	456.000	2,8
Ejemplo 5	140	12,4	-	372.000	2,3
Ejemplo 6	140	10,4	-	350.000	2,5
Ejemplo comparativo 1	140	4,5	0,160	150.000	5,5
Ejemplo comparativo 3	140	15,0	110,0	28.000	12,0

[Tabla 2]

	Ejemplo 7	Ejemplo 8	Ejemplo comparativo 2
Velocidad de flujo de catalizador de metal de transición (mmol de Ti/h)	75	65	150
Velocidad de flujo de cocatalizador (mmol/h)	150	150	300
Velocidad de flujo de MMAO (mmol/h)	0,60	0,60	0,50
Razón de conversión de etileno (%)	92	93	95
Actividad catalítica (kg de PE/mmol de Ti)	7,9	9,8	4,3
Índice de fusión (g/10 min)	0,6	1,4	1,06
Densidad (g/cc)	0,906	0,9035	0,905

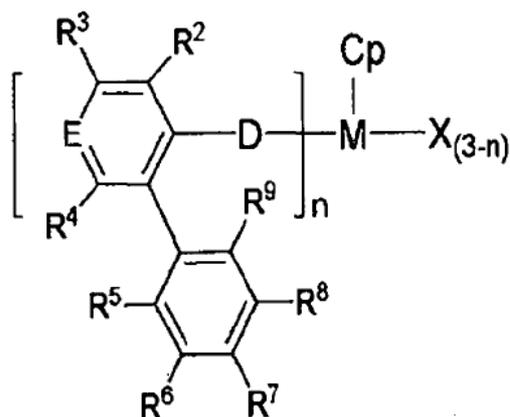
5 La tabla 1 muestra los resultados obtenidos realizando un procedimiento de polimerización en un reactor de acero inoxidable discontinuo, y la tabla 2 muestra los resultados obtenidos copolimerizando etileno y 1-octeno usando un reactor de polimerización continua de alta temperatura.

10 Tal como puede observarse en la tabla 1 y la tabla 2, en los ejemplos 1 y 4 a 6, se produjeron polímeros que tenían un peso molecular promedio en peso mayor que en los ejemplos comparativos 1 y 3 con una distribución de peso molecular pequeña incluso a una alta temperatura (140°C), y en los ejemplos 7 y 8, se obtuvieron las mismas razones de conversión de etileno que en el ejemplo comparativo 2 aunque se usó en los ejemplos 7 y 8 la mitad de la cantidad de catalizador convencional usada en el ejemplo comparativo 2.

REIVINDICACIONES

1. Catalizador de metal de transición para producir un homopolímero de etileno o copolímeros de etileno-olefina, representado por la fórmula 1 a continuación, que incluye un derivado de ciclopentadieno y uno o más ligandos aniónicos que tienen un grupo arilo sustituido con un derivado de arilo en una posición orto del mismo alrededor de un metal de transición, no estando los ligandos reticulados entre sí:

[Fórmula 1]



en la que M es titanio;

- 10 Cp es un grupo ciclopentadienilo o pentametilciclopentadienilo que puede formar un enlace η^5 junto con un metal central, o derivados del mismo;

D es N-R¹, en el que R¹ es un átomo de hidrógeno o un grupo arilo de 6 a 30 átomos de carbono;

R², R³ y R⁴ son cada uno un átomo de hidrógeno,

- 15 R⁵, R⁶, R⁷, R⁸ y R⁹ son cada uno independientemente un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo alquilo lineal o no lineal de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo arilo de 6 a 30 átomos de carbono o un grupo alcoxilo que incluye un grupo alquilo de 1 a 20 átomos de carbono sustituido con uno o más átomos de halógeno;

E es C-R¹⁰, en el que R¹⁰ es un átomo de hidrógeno;

n es un número entero de 1 ó 2; y

- 20 X es un átomo de halógeno, un grupo alquilo de 1 a 20 átomos de carbono, que no es un derivado de ciclopentadieno, un grupo arilalquilo de 7 a 30 átomos de carbono, un grupo alcoxilo que incluye un grupo alquilo de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo siloxilo sustituido con un grupo alquilo de 3 a 20 átomos de carbono o un grupo amido o un grupo fosfido que incluye un grupo hidrocarbonado de 1 a 20 átomos de carbono.

2. Catalizador de metal de transición según la reivindicación 1, en el que R⁵, R⁶, R⁷, R⁸ y R⁹ se seleccionan cada uno independientemente del grupo que consiste en un átomo de hidrógeno, un átomo de flúor, un grupo metilo, un grupo isopropilo y un grupo trifluorometilo.

- 25 3. Catalizador de metal de transición según la reivindicación 1, en el que X se selecciona del grupo que consiste en un átomo de cloro, un grupo metilo, un grupo metoxilo, un grupo isopropoxilo y un grupo dimetilamino.

4. Sistema de catalizador de metal de transición para producir un homopolímero de etileno o copolímeros de etileno-olefina, que comprende:

el catalizador de metal de transición según la reivindicación 1; y

- 30 un cocatalizador de compuesto de boro o aluminosiloxano.

5. Sistema de catalizador de metal de transición según la reivindicación 4, en el que el cocatalizador de aluminosiloxano

es metilaluminoxano, y la razón molar del metal central con respecto a aluminio del mismo es de 1:50 ~ 1:5.000.

6. Sistema de catalizador de metal de transición según la reivindicación 4, en el que el cocatalizador de compuesto de boro se selecciona de entre tetrakis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio y tetrakis(pentafluorofenil)borato de trifenilmetilinio.
- 5 7. Sistema de catalizador de metal de transición según la reivindicación 4, en el que el cocatalizador de compuesto de boro se mezcla adicionalmente con aluminoxano o un alquilaluminio orgánico de manera que la razón molar del metal central:el átomo de boro:el átomo de aluminio es de 1 : 0,5 ~ 5 : 5 ~ 500.
8. Sistema de catalizador de metal de transición según la reivindicación 7, en el que el aluminoxano es metilaluminoxano, y el alquilaluminio orgánico es trietilaluminio o triisobutilaluminio.
- 10 9. Método de producción de un homopolímero de etileno usando el sistema de metal de transición según la reivindicación 4.
10. Método de producción de un homopolímero de etileno según la reivindicación 9, en el que, en el momento de la polimerización de monómeros de etileno, la presión en el reactor es de 1.013.250 - 15.198.750 Pa (10 ~ 150 atm) y la temperatura de polimerización es de 60 ~ 250°C.
- 15 11. Método de producción de un copolímero de etileno-olefina usando el sistema de metal de transición según la reivindicación 4.
12. Método de producción de un copolímero de etileno-olefina según la reivindicación 11, en el que el comonómero de olefina que se usa para realizar la polimerización junto con etileno es uno o más seleccionado del grupo que consiste en propileno, 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno y 1-deceno, y la cantidad de etileno en el copolímero es del 60% en peso o más.
- 20 13. Método de producción de un copolímero de etileno-olefina según la reivindicación 11 ó 12, en el que la presión de monómeros de etileno en el reactor es de 1.013.250 - 15.198.750 Pa (10 ~ 150 atm), y la temperatura de polimerización es de 60 ~ 250°C.