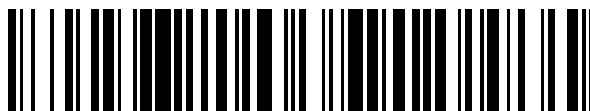


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 562 781**

51 Int. Cl.:

**C08F 4/64** (2006.01)

**C08F 10/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.09.2006 E 06798714 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.11.2015 EP 1934266**

54 Título: **Sistema de catalizador homogéneo para producir hopolímero de etileno o copolímero de etileno con  $\alpha$ -olefinas**

30 Prioridad:

**09.09.2005 KR 20050084108**

**07.09.2006 KR 20060086200**

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

**08.03.2016**

73 Titular/es:

**SABIC SK NEXLENE COMPANY PTE. LTD.**

**(100.0%)**

**1 Marina Boulevard, 28-00**

**Singapore 018989, SG**

72 Inventor/es:

**WOO, TAE WOO;**

**OK, MYUNG AHN;**

**HAHN, JONG SOK;**

**KANG, SANG OOK y**

**JUNG, JAE HO**

74 Agente/Representante:

**LINAGE GONZÁLEZ, Rafael**

**Observaciones :**

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

**ES 2 562 781 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Sistema de catalizador homogéneo para producir homopolímero de etileno o copolímero de etileno con  $\alpha$ -olefinas.

## 5 CAMPO TÉCNICO

La presente invención se refiere a sistemas de catalizador homogéneo para producir homopolímeros de etileno o copolímeros de etileno con  $\alpha$ -olefinas y, más específicamente, a un catalizador de un metal de transición del Grupo IV que es estable bajo alta temperatura a 120 ~ 250 °C, en el que un derivado de ciclopentadieno y un sustituyente donador de electrones, los cuales están ambos unidos a un metal de transición del Grupo IV, se reticularan por medio de un derivado sililo sustituido con un ciclohexilo, a un sistema de catalizador que comprende dicho catalizador de metal de transición y un cocatalizador de aluminóxano o un cocatalizador de compuesto de boro, y a un procedimiento de producción de un homopolímero de etileno o un copolímero de etileno con una  $\alpha$ -olefina usando el sistema de catalizador.

15

## ANTECEDENTES DE LA TÉCNICA

Convencionalmente, los homopolímeros de etileno o los copolímeros de etileno con  $\alpha$ -olefinas se han producido usando un sistema de catalizador que se denomina de Ziegler-Natta que comprende un compuesto de titanio o un compuesto de vanadio, que sirve como catalizador principal, y un compuesto de alquil aluminio, que sirve como cocatalizador. Aunque el sistema de catalizador de Ziegler-Natta es muy activo en la polimerización de etileno, este tiene sitios activos heterogéneos, que conducen a un polímero que tiene una amplia distribución de peso molecular y, en particular, un copolímero de etileno con  $\alpha$ -olefina que tiene una distribución de composición no uniforme.

20

Recientemente, se ha llevado a cabo el desarrollo de un sistema de catalizador de metalloceno, que comprende un compuesto de metalloceno de un metal de transición del Grupo IV de la tabla periódica, tal como titanio, circonio o hafnio, y un cocatalizador de metilaluminóxano. Puesto que el sistema de catalizador de metalloceno es un catalizador homogéneo que tiene un único sitio activo, este tiene la característica de poder producir polietileno con una distribución de peso molecular más estrecha y una distribución de composición más uniforme que cuando se usan sistemas de catalizador convencionales de Ziegler-Natta. Por ejemplo, las publicaciones abiertas a consulta pública EP números 320762 y 3726325 o la publicación japonesa abierta a consulta pública número Sho. 63-092621 y las publicaciones japonesas abiertas a consulta pública números Hei. 02-84405 y 03-2347 divulgan compuestos de metalloceno, tales como  $Cp_2TiCl_2$ ,  $Cp_2ZrCl_2$ ,  $Cp_2ZrMeCl$ ,  $Cp_2ZrMe_2$  o etileno( $IndH_4$ ) $_2ZrCl_2$ , activados con metilaluminóxano como cocatalizador para polimerizar etileno a alta actividad catalítica, haciendo posible de este modo producir polietileno con una distribución de peso molecular ( $M_w/M_n$ ) de 1,5~2,0.

25

30

35

Sin embargo, resulta difícil obtener polímeros que tienen altos pesos moleculares usando el sistema de catalizador anterior. Adicionalmente, en el caso de que dicho sistema de catalizador se aplica a una polimerización en solución a altas temperaturas de 140 °C o superiores, la actividad de polimerización disminuye drásticamente y se produce principalmente  $\beta$ -deshidrogenación, y así el sistema de catalizador se sabe que es inadecuado para la producción de polímeros de alto peso molecular que tienen un peso molecular promedio en peso ( $M_w$ ) igual o superior a 100.000.

40

Por otro lado, la patente de Estados Unidos número 5.084.534, concedida a Exxon, divulga la producción de un copolímero que tiene una distribución de peso molecular estrecha de 1,8~3,0 y una distribución de composición uniforme por homopolimerización de etileno o copolimerización de etileno con 1-hexeno o 1-octeno a 150~200 °C usando un catalizador de  $(n-BuCp)_2ZrCl_2$  un cocatalizador de metilaluminóxano. Además, las patentes europeas números 0416815 y 0420436, concedidas a Dow, divulgan un catalizador que tiene una estructura geoméricamente impedida en el que un grupo amida está unido a un ligando de ciclopentadieno sencillo para formar la forma de un anillo. El catalizador divulgado es altamente activo en la homopolimerización de etileno o en la copolimerización de etileno con  $\alpha$ -olefina no solo en una polimerización en suspensión, sino también en polimerización en solución, y así, es posible producir un polímero de alto peso molecular que tenga una reactividad excelente con el comonomero y una distribución de composición uniforme. Sin embargo, tal sistema de catalizador es desventajoso puesto que la estabilidad del mismo se reduce drásticamente a medida que aumenta la temperatura bajo condiciones de polimerización en solución a alta temperatura a 140 °C o más, y la compatibilidad con un disolvente parafínico hidrocarbonado, usado típicamente en procesos comerciales, es baja.

50

55

Aunque el documento US 6.207.773 divulga un catalizador de metalloceno en el que un derivado de ciclopentadieno y un sustituyente donador de electrones, los cuales están ambos unidos a un metal de transición del Grupo IV, se reticularan por medio de un derivado sililo sustituido con un compuesto hidrocarbonado cíclico, aquel no muestra propiedades adecuadas para la polimerización en solución a alta temperatura.

60

El documento US 6207773 B1 divulga un catalizador para producir un polímero de etileno que comprende un grupo silaciclobutilo  $C_3$ .

65

KIM, SUNG-JOON ET AL., ORGANOMETALLICS, 22 (19), 3958-3966 divulga un catalizador que comprende dos

ciclopentadienilos para producir grupos de polímero de etileno.

## DIVULGACIÓN

### 5 PROBLEMA TÉCNICO

La presente invención, investigación intensa y exhaustiva sobre sistemas de catalizador, llevada a cabo por los autores de la presente invención, con el objeto de superar los problemas encontrados en la técnica anterior, condujo al desarrollo de un catalizador que es adecuado para su uso en la producción de un homopolímero de etileno o un copolímero de etileno con  $\alpha$ -olefina, que tiene un alto peso molecular, a alta actividad a través de la polimerización en solución a altas temperaturas de 120 ~ 250 °C y que tiene una buena compatibilidad con un disolvente parafínico hidrocarbonado, basado en el hallazgo de que un catalizador de geometría impedida obtenido por reticulación de un derivado de ciclopentadieno y un sustituyente donador de electrones usando un derivado de sililo sustituido con un ciclohexilo tiene una estabilidad a alta temperatura enormemente aumentada.

Por consiguiente, el objeto de la presente invención es proporcionar un catalizador de sitio único que tiene una estabilidad térmica superior y buena compatibilidad con un disolvente parafínico hidrocarbonado, que hace posible el uso de una polimerización a alta temperatura que permite producir fácilmente un homopolímero de etileno o un copolímero de etileno con  $\alpha$ -olefina, desde un punto de vista comercial.

Otro objeto de la presente invención es proporcionar un sistema de catalizador que comprende el catalizador de sitio único citado antes para la polimerización en solución a alta temperatura y un cocatalizador para el sistema.

Otro objeto de la presente invención es proporcionar un procedimiento de polimerización que usa el sistema de catalizador.

### SOLUCIÓN TÉCNICA

Con el fin de llevar a cabo el objeto anterior, la presente invención proporciona un catalizador homogéneo para producir un copolímero de etileno como catalizador de sitio único que tiene estabilidad térmica bajo polimerización en solución a alta temperatura a 120 ~ 250 °C, en el que un derivado de ciclopentadieno y un sustituyente donador de electrones, los cuales están unidos ambos a un metal de transición del Grupo IV, se reticulan por medio de un derivado de sililo sustituido con un ciclohexilo, estando representado el catalizador homogéneo por la Fórmula 1 siguiente

Fórmula 1



en la que M es un metal de transición del Grupo IV en la tabla periódica;  
 Cp es ciclopentadienilo o un derivado del mismo, que puede estar unido mediante una unión  $\eta^5$  a un metal central;  
 D es un sustituyente donador de electrones que incluye un elemento cualquiera seleccionado del grupo que consiste en nitrógeno, fósforo, oxígeno y azufre, con un grupo alquilo C1~C20;  
 X es un átomo de halógeno, un grupo alquilo C1~C20 con la excepción de derivados Cp, un grupo arilalquilo C7~C30, un grupo alcoxi que contiene alquilo C1~C20, un grupo siloxi sustituido con alquilo C3~C20, o un grupo amido que contiene una cadena hidrocarbonada C1~C20;  
 m es 3; y  
 n es 1 o 2 dependiendo del valor de oxidación del metal de transición.

Además, la presente invención proporciona un sistema de catalizador, que comprende el catalizador homogéneo que es estable bajo polimerización en solución a alta temperatura a 120 ~ 250 °C, que está representado por la fórmula 1 anterior, en el que, un derivado de ciclopentadieno y un sustituyente donador de electrones, los cuales están unidos ambos a un metal de transición del Grupo IV, se reticulan por medio de un derivado de sililo con un compuesto hidrocarbonado cíclico, y un cocatalizador de aluminio o compuesto de boro.

Además, la presente invención proporciona un procedimiento de producción de un homopolímero de etileno o un copolímero de etileno con  $\alpha$ -olefina usando el sistema de catalizador en el que la presión en el sistema de reacción es de  $10^{13} \sim 15195 \times 10^3$  kPa (10 ~ 150 atm), y la polimerización se lleva a cabo a 120 ~ 250 °C. En el caso de que el procedimiento de producción de un copolímero de etileno con  $\alpha$ -olefina que usa el sistema de catalizador, en

el que la  $\alpha$ -olefina polimerizada con monómero de etileno es al menos una seleccionada del grupo que consiste en 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno, y 1-deceno, y el copolímero tiene 60 % en peso o más de etileno.

#### EFFECTOS VENTAJOSOS

5 De acuerdo con la presente invención, el catalizador tiene excelente estabilidad térmica, es eficaz en polimerización en solución a altas temperaturas de 120 ~ 250 °C, y tiene una buena compatibilidad con un disolvente parafínico hidrocarbonado, y así puede aplicarse de forma comercialmente sencilla. Además, el polietileno creado usando el cocatalizador de la presente invención puede controlarse fácilmente en lo que se refiere a peso molecular, distribución de peso molecular y densidad, y pueden sintetizarse polímeros de alto peso molecular incluso bajo condiciones de polimerización a alta temperatura.

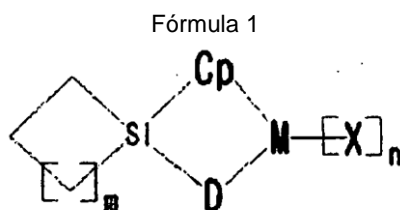
#### DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

15 FIG. 1 muestra la estructura cristalina del catalizador de (dicloro)((*tert*-butilamino)-2,3,4,5-tetrametil ciclopentadienil-silaciclohexil)titanio(IV) preparado en el Ejemplo de preparación 1 de la presente invención;  
 FIG. 2 muestra la estructura cristalina del catalizador de (dicloro)(*tert*-butilamino)-2,3,4,5-tetrametil  
 20 ciclopentadienil-silaciclobutil)titanio(IV) preparado en el Ejemplo comparativo 1 de la presente invención; y  
 FIG. 3 muestra la estructura cristalina del catalizador de (dicloro)((*tert*-butilamino)-2,3,4,5-tetrametil  
 ciclopentadienil-silaciclo-3-pentenil)titanio(IV) preparado en el Ejemplo comparativo 4 de la presente invención.

#### MEJOR MODO DE LLEVAR A CABO LA INVENCIÓN

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

25 El catalizador de sitio activo único de la presente invención, tal como se representa por la fórmula 1 siguiente, se refiere a un catalizador homogéneo par producir un polímero de etileno, que tiene una estabilidad térmica bajo polimerización en solución a alta temperatura a 120 ~ 250 °C, en el que, un derivado de ciclopentadieno y un sustituyente donador de electrones, los cuales están unidos ambos a un metal de transición del Grupo IV, se reticularan por medio de un derivado de sililo sustituido con un ciclohexilo.



35 En el complejo de metal de transición representado por la Fórmula 1, M es preferiblemente titanio, circonio o hafnio. Adicionalmente, Cp es un anión ciclopentadieno o derivado del mismo, que puede estar unido mediante una unión  $\eta^5$  a un metal central, incluyendo ejemplos específicos de los mismos ciclopentadienilo, metilciclopentadienilo, dimetilciclopentadienilo, tetrametilciclopentadienilo, pentametilciclopentadienilo, butilciclopentadienilo, sec-butilciclopentadienilo, *tert*-butilmetilciclopentadienilo, trimetilsililciclopentadienilo, indenilo, metilindenilo,  
 40 dimetilindenilo, etilindenilo, isopropilindenilo, fluorenilo, metilfluorenilo, dimetilfluorenilo, etilfluorenilo, isopropilfluorenilo.

D es un sustituyente donador de electrones que comprende un elemento cualquiera seleccionado del grupo que consiste en nitrógeno, fósforo, oxígeno y azufre, con un grupo alquilo C1-C20, y más específicamente es un sustituyente donador de electrones, que está compuesto de uno cualquiera seleccionado del grupo de elementos anterior y un grupo alquilo tal como un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo, un grupo isopropilo, un grupo *tert*-butilo, un grupo ciclohexilo, un grupo dicitlohexilmetilo, un grupo fenilo, un grupo metilfenilo, un grupo adamantilo. Más preferiblemente, dicho sustituyente donador de electrones es un grupo amido o un grupo fosfido sustituido con un grupo *tert*-butilo o un grupo adamantilo.

50 El sustituyente donador de electrones D y el derivado de ciclopentadieno se reticularan por medio de un derivado de sililo sustituido con un compuesto hidrocarbonado, como se representa por la Fórmula 1. Como tal, el derivado de sililo sustituido con el compuesto hidrocarbonado cíclico funciona para aumentar la compatibilidad con un disolvente parafínico hidrocarbonado y potenciar la estabilidad estructural del propio catalizador para así aumentar la actividad del catalizador tras la polimerización a alta temperatura a 120 °C o más. En particular, el derivado de sililo que tiene una estructura de anillo hexagonal que cae bajo la condición de que m es 3, que provoca menos deformación en el anillo, está presente en diversos isómeros que incluyen las formas de silla y de bote, tal que el catalizador puede absorber o emitir vibraciones térmicas externas, aumentando enormemente de este modo la estabilidad estructural del catalizador.

60

X es un átomo de halógeno, por ejemplo, flúor, cloro, bromo o yodo; un grupo alquilo C1~C20 con la excepción de derivados Cp, por ejemplo, un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo n-propilo, un grupo isopropilo, un grupo n-butilo, un grupo sec-butilo, un grupo *terc*-butilo, un grupo n-pentilo, un grupo neopentilo, un grupo amilo, un grupo n-hexilo, un grupo n-octilo, un grupo n-decilo, un grupo n-dodecilo, un grupo n-pentadecilo, o un grupo n-eicosilo, y preferiblemente, un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo isopropilo, un grupo *terc*-butilo o un grupo amilo; un grupo arilalquilo C7~C30, por ejemplo, un grupo bencilo, un grupo (2-metilfenil)metilo, un grupo (3-metilfenil)metilo, un grupo (4-metilfenil)metilo, un grupo (2,3-dimetilfenil)metilo, (2,4-dimetilfenil)metilo, un grupo (2,5-dimetilfenil)metilo, un grupo (2,6-dimetilfenil)metilo, un grupo (3,4-dimetilfenil)metilo, un grupo (4,6-dimetilfenil)metilo, un grupo (2,3,4-trimetilfenil)metilo, un grupo (2,3,5-trimetilfenil)metilo, un grupo (2,3,6-trimetilfenil)metilo, un grupo (3,4,5-trimetilfenil)metilo, un grupo (2,4,6-trimetilfenil)metilo, un grupo (2,3,4,5-tetrametilfenil)metilo, un grupo (2,3,4,6-tetrametilfenil)metilo, un grupo (2,3,5,6-tetrametilfenil)metilo, un grupo (pentametilfenil)metilo, un grupo (etilfenil)metilo, un grupo (n-propilfenil)metilo, un grupo (iso-propilfenil)metilo, un grupo (n-butilfenil)metilo, un grupo (sec-butilfenil)metilo, un grupo (*terc*-butilfenil)metilo, un grupo (n-pentilfenil)metilo, un grupo (neopentilfenil)metilo, un grupo (n-hexilfenil)metilo, un grupo (n-octilfenil)metilo, un grupo (n-decilfenil)metilo, un grupo (n-decilfenil)metilo, un grupo (n-tetradecilfenil)metilo, un grupo naftilmetilo, o un grupo antraceniilmetilo, y preferiblemente, un grupo bencilo; un grupo alcoxi C1~C20, por ejemplo, un grupo metoxi, un grupo etoxi, un grupo n-propoxi, un grupo isopropoxi, un grupo n-butoxi, un grupo sec-butoxi, un grupo *terc*-butoxi, un grupo n-pentoxi, un grupo neopentoxi, un grupo n-hexoxi, un grupo n-octoxi, un grupo n-dodecoxi, un grupo n-pentadecoxi, o un grupo n-eicosoxi, y preferiblemente, un grupo metoxi, un grupo etoxi, un grupo isopropoxi, o un grupo *terc*-butoxi; un grupo siloxi sustituido con alquilo C3~C20, por ejemplo, un grupo trimetilsiloxi, un grupo trietilsiloxi, un grupo tri-n-propilsiloxi, un grupo triisopropilsiloxi, un grupo tri-n-butilsiloxi, un grupo tri-sec-butilsiloxi, un grupo tri-*terc*-butilsiloxi, un grupo tri-isobutilsiloxi, un grupo *terc*-butildimetilsiloxi, un grupo tri-n-pentilsiloxi, un grupo tri-n-hexilsiloxi, o un grupo triciclohexilsiloxi, y preferiblemente un grupo trimetilsiloxi o un grupo *terc*-butildimetilsiloxi; un grupo amido que contiene un compuesto hidrocarbonado C1~C20 o un grupo fosfido, por ejemplo, un grupo dimetilamino, un grupo dietilamino, un grupo di-n-propilamino, un grupo diisopropilamino, un grupo di-n-butilamino, un grupo di-sec-butilamino, un grupo di-*terc*-butilamino, un grupo diisobutilamino, un grupo *terc*-butilisopropilamino, un grupo di-n-hexilamino, un grupo di-n-octilamino, un grupo di-n-decilamino, un grupo difenilamino, un grupo dibencilamida, un grupo metiletilamida, un grupo metilfenilamida, un grupo bencilhexilamida, un grupo bistrimetilsililamino, o un grupo bis-*terc*-butildimetilsililamino, grupos fosfido sustituidos con los mismos alquilos que antes, y preferiblemente un grupo dimetilamino, un grupo dietilamino o un grupo difenilamino.

El catalizador de metal de transición representado por la Fórmula 1 puede sintetizarse por procedimientos típicos, y el procedimiento específico de síntesis del mismo se ejemplifica como sigue.

En primer lugar, se hacen reaccionar cuantitativamente un compuesto de ciclopentadienil litio y un dihaluro de silacicloalcano o dihaluro de silacicloalquenilo a -78~50 °C, y se separa un producto de reacción. El producto separado se hace reaccionar con una sal de litio de un compuesto cualquiera seleccionado del grupo que consiste en  $R^1R^2NCH_2NR^3R^4$ ,  $NH_2NR^1R^2$ ,  $NH_2PR^1R^2$ ,  $PH_2NR^2R^2$  y  $PH_2PR^1R^2$  a una razón molar de 1:2 o más, a -78~50 °C y se separa el producto de reacción, proporcionando un compuesto ligando. Como tal Cp es un derivado de ciclopentadienilo, dihaluro de silacicloalcano o dihaluro de silacicloalquenilo se selecciona de silacicloalcanos o silacicloalquenilos de C4~C6 y Cl o Br, y  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ , y  $R^4$ , que son iguales o distintos entre sí, son hidrógeno o un radical hidrocarbonado C1~C20.

Además, el disolvente que puede usarse en las reacciones anteriores incluye dietil éter, tetrahidrofurano (THF), n-pentano, n-hexano, tolueno, benceno, diclorometano.

El compuesto ligando así sintetizado se hace reaccionar con uno cualquiera seleccionado del grupo que consiste en n-BuLi y reactivos de Grignard, por ejemplo, BuMgCl, EtMgCl, y MeMgCl a una razón molar de 1:2 a -78~50 °C para formar un anión del mismo, que a continuación se hace reaccionar con un compuesto representado por  $MX_o$  o  $MX_o(6-o)THF$  a una razón molar de 1:1 a -78~50 °C. Como tal, M es Ti, Zr, o Hf; X es un átomo de halógeno, un grupo alquilo C1~C20 con la excepción de derivados Cp, un grupo arilalquilo C7~C30, un grupo alcoxi que contiene alquilo C1~C20, un grupo siloxi sustituido con alquilo C3~C20, o un grupo amido que contiene una cadena hidrocarbonada C1~C20; y o es un número entero de 3 o 4.

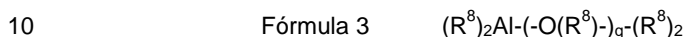
A continuación, el producto se precipita en dietil éter o n-pentano, y la porción de solución disuelta se recristaliza, seguida de separación de un precipitado de la solución, sintetizando de este modo un catalizador de compuesto de complejo de metal de transición representado por la Fórmula 1.

De forma alternativa, el compuesto ligando sintetizado y un compuesto representado por  $ML_4$  se hacen reaccionar a una razón molar de 1:1 a 0~200 °C sin el uso de un disolvente, y se extraen mediante un proceso de cristalización con sublimación bajo presión reducida, sintetizando de este modo el compuesto representado por la Fórmula 1. Como tal M es Ti, Zr o Hf, y L es  $NR^5R^6$ ,  $PR^5R^6$ ,  $OR^7$  o  $SR^7$ , en el que  $R^3$ ,  $R^6$  y  $R^7$  son cada uno de forma independiente un grupo alquilo C1~C20 o grupo arilo.

Con el fin de usar el catalizador metal de transición representado por la Fórmula 1 como catalizador activo para su uso en la producción de un homopolímero de etileno o un copolímero de etileno con un comonomero de  $\alpha$ -olefina, se

requiere un cocatalizador que pueda actuar como un anión y como un ion contrario que tiene una fuerza de unión débil mientras que provoca que el metal central sea un catión mediante la extracción del ligando X del catalizador. De forma típica, puede usarse un compuesto de aluminóxano o un compuesto de boro.

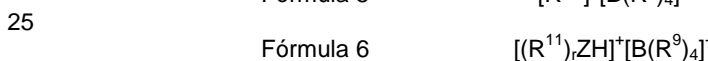
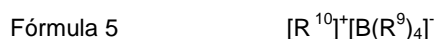
- 5 Como compuesto de aluminóxano usado en la presente invención, se usa fundamentalmente un compuesto de aluminóxano representado por la Fórmula 2 o 3 siguiente, que es conocido en la técnica.



en las que  $R^8$  es un grupo alquilo C1~C20, y p y q son cada uno un número entero de 5 o más.

- 15 Con el objeto de usar el catalizador de metal de transición de la presente invención como un catalizador activo real, los dos componentes del mismo pueden mezclarse a una razón molar de metal central a aluminio de 1:20~1:10.000, y preferiblemente 1:50~1:5.000.

Además, el cocatalizador de compuesto de boro usado en la presente invención, que se divulga en la patente de Estados Unidos número 5.198.401, puede seleccionarse del grupo de compuestos representados por las Fórmula 4 a 6 siguientes:



en las que B es un átomo de boro;

- 30  $R^9$  es un grupo fenilo no sustituido o un grupo fenilo sustituido con 3~5 sustituyentes seleccionados de grupos alquilo C1~C4 sustituidos con flúor o no sustituidos, y grupos alcoxi C1~C4 sustituidos con flúor o no sustituidos;  $R^{10}$  es un catión aromático cíclico C5~C7 o catión aromático sustituido con alquilo, por ejemplo, un catión trifenilmetilo;
- Z es un átomo de nitrógeno o un átomo de fósforo;
- 35  $R^{11}$  es un radical alquilo C1~C4, o tomado junto con un átomo de nitrógeno forma un radical anilinio que está sustituido con dos grupos alquilo C1~C4; y r es un número entero de 2 o 3.

Los ejemplos preferidos del cocatalizador de boro incluyen tris(pentafluorofenil)borano, tris(2,3,5,6-tetrafluorofenil)borano, tris(2,3,4,5-tetrafluorofenil)borano, tris(3,4,5-trifluorofenil)borano, tris(2,3,4-trifluorofenil)borano, fenilbis(pentafluorofenil)borano, tetraquis(pentafluorofenil)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-bistrifluorometilfenil)borato. Adicionalmente, ejemplos de combinación específicos de los mismos incluyen tetraquis(pentafluorofenil)borato de ferroceno, tetraquis(pentafluorofenil)borato 1,1'-dimetilferroceno, tetraquis(pentafluorofenil)borato plata, tetraquis(pentafluorofenil)borato trifenilmetilo, tetraquis(3,5-bistrifluorometilfenil)borato trifenilmetilo, tetraquis(pentafluorofenil)borato trietilamonio, tetraquis(pentafluorofenil)borato tripropilamonio, tetraquis(pentafluorofenil)borato tri(n-butil)amonio, tetraquis(3,5-bistrifluorometilfenil)borato tri(n-butil)amonio, tetraquis(pentafluorofenil)borato N,N-dimetilanilinio, tetraquis(pentafluorofenil)borato N,N-dietilanilinio, N,N-2,4,6-pentametilanilinio tetraquis(pentafluorofenil)borato, tetraquis(3,5-bistrifluorometilfenil)borato N,N-dimetilanilinio, tetraquis(pentafluorofenil)borato diisopropilamonio, tetraquis(pentafluorofenil)borato dicitclohexilamonio, tetraquis(pentafluorofenil)borato trifenilfosfonio; tetraquis(pentafluorofenil)borato tri(metilfenil)fosfonio, o tetraquis(pentafluorofenil)borato tri(dimetilfenil)fosfonio. En particular, se prefieren tetraquispentafluorofenilborato N,N-dimetilanilinio, tetraquispentafluorofenilborato trifenilmetilinio o trispentafluoroborano.

55 En el sistema de catalizador que usa el cocatalizador de boro, la razón molar del metal central a átomo de boro es 1:0,01~1:100, y preferiblemente 1:0,5-1:5.

Además, puede usarse, si es necesario, una mezcla de compuesto de boro y compuesto de aluminio orgánico o una mezcla de compuesto de boro y aluminóxano. Como tal, el compuesto de aluminio puede usarse para retirar un compuesto polar que actúa como veneno del catalizador en el disolvente de reacción, o puede funcionar como agente de alquilación cuando X del catalizador es halógeno.

Adicionalmente, el compuesto de aluminio orgánico está representado por la Fórmula 7 siguiente:



en la que  $R^{12}$  es un grupo alquilo C1~C8;  
E es un átomo de hidrógeno o un átomo de halógeno; y  
s es un número entero de 1 a 3.

5 Ejemplos específicos del compuesto de aluminio orgánico incluyen trialquilaluminio, incluyendo trimetilaluminio, trietilaluminio, tripropilaluminio, triisobutilaluminio 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, y hidruro de dihexilaluminio. En particular, se prefiere trialquilaluminio, y son más preferidos trietilaluminio y triisobutilaluminio.

15 Como tal, la razón molar del metal central al átomo de boro al átomo de aluminio es 1:0,1-100:10-1.000, y preferiblemente 1:0,5~5:25~500.

Adicionalmente la presente invención proporciona un procedimiento de producción de un polímero de etileno usando el sistema de catalizador de metal de transición, que se lleva a cabo poniendo el catalizador de metal de transición y el cocatalizador en contacto con etileno o un comonómero de vinilo, si fuera necesario, en presencia de un disolvente orgánico apropiado. Como tal, el catalizador de metal de transición y el cocatalizador pueden introducirse por separado en un reactor o pueden mezclarse juntos y seguidamente introducirse en un reactor, sin limitación particular en cuando a las condiciones de mezcla, tal como la secuencia de introducción, temperatura o concentración.

25 El disolvente orgánico usado en el procedimiento de producción de la presente invención incluye compuestos hidrocarbonados C3~C20, y preferiblemente compuestos hidrocarbonados parafínicos. Ejemplos específicos del disolvente usado en el procedimiento de producción anterior incluyen butano, isobutano, pentano, hexano, heptano, octano, iso-octano, nonano, decano, dodecano, ciclohexano, metilciclohexano, benceno, tolueno y xileno.

30 De forma específica, cuando se prepara polietileno de alta densidad (HDPE) como homopolímero de etileno, se usa solo como monómero etileno, la presión del etileno adecuada para el mismo es de  $101,3\text{--}101300 \times 10^3$  kPa (1~1000 atm), y preferiblemente  $1013\text{--}15195 \times 10^3$  kPa (10~150 atm). Además, la polimerización se lleva a cabo a 80~300 °C, y preferiblemente a 120~250 °C.

35 En general, cuando la polimerización en solución se lleva a cabo en condiciones tales como a alta temperatura, es difícil obtener un polímero que tenga propiedades deseables, debido a que a medida que la temperatura en el reactor aumenta, la actividad del catalizador disminuye por deformación o deterioro del catalizador.

40 Pero el catalizador de polimerización de etileno de la presente invención tiene una estabilidad bajo polimerización en solución a alta temperatura a 120~250 °C y no muestra drásticamente disminución de la actividad. Más preferiblemente el catalizador muestra actividad estable a 140~210 °C. Tal actividad, por ejemplo, como en el siguiente Ejemplo, produce un polímero producto estable usando polimerización en solución a alta temperatura.

45 Adicionalmente, cuando se produce el copolímero de etileno y  $\alpha$ -olefina, el comonómero usado junto con el etileno está ejemplificado por  $\alpha$ -olefinas C3~C18, y preferiblemente puede estar seleccionado del grupo que consiste en propileno, 1-buteno, 1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno, 1-dodeceno, 1-hexadeceno y 1-octadeceno. Más preferiblemente, la copolimerización de 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno o 1-deceno y etileno es eficaz. Como tal, la presión preferida de etileno y la temperatura de polimerización son las mismas que en la producción de HDPE. El copolímero de etileno producido de acuerdo con el procedimiento de la presente invención contiene 60 % en peso o más de etileno, y preferiblemente 75 % en peso o más de etileno. De este modo, pueden producirse el polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) preparado usando como comonómero  $\alpha$ -olefina C4~C10 tiene una densidad de 0,910~0,935 g/cc, y el polietileno de densidad ultra-baja (ULDPE o ULDPE) que tiene una densidad de 0,910 g/cc o menos. Adicionalmente, tras la producción de homopolímero o copolímero de etileno, puede usarse hidrógeno como agente de control del peso molecular para controlar el peso molecular del polímero. De forma típica, el polímero tiene un peso molecular promedio en peso (Mw) de 80.000~500.000.

60 Puesto que el sistema de catalizador de la presente invención está presente de forma homogénea en el reactor de polimerización, este puede aplicarse a la polimerización en solución, que requiere una temperatura no menor que la temperatura de fusión del polímero correspondiente. Además, el catalizador de metal de transición y el cocatalizador anteriores pueden estar soportados en un soporte de óxido metálico poroso para formar un sistema de catalizador heterogéneo adecuado para su aplicación a polimerización en suspensión o polimerización en fase vapor, que se divulga en la patente de Estados Unidos número 4.752.597.

65 MODO DE REALIZACIÓN DE LA INVENCION

Puede conseguirse una mejor comprensión de la presente invención por medio de los siguientes ejemplos que se presentan para ilustrar, y no deben considerarse que limitan la presente invención.

Todas las pruebas síntesis de de ligando y catalizador se llevaron a cabo en una atmósfera de nitrógeno usando técnicas convencionales de Schlenk y de campana de manipulación con guantes, salvo cuando se indica de otro modo. El disolvente orgánico usado en la reacción se llevó a reflujo en presencia de sodio metálico y benzofenona para eliminar el agua del mismo y luego se destiló justo antes de usar. El análisis de RMN de  $^1\text{H}$  del ligando sintetizado y el catalizador se llevó a cabo a temperatura ambiente usando un espectrómetro Varian Oxford 300 MHz.

Como disolvente de polimerización, se usó n-heptano haciendo pasar el mismo a través de una columna rellena con tamices moleculares de 5A y alúmina activada, y luego burbujando el mismo con nitrógeno de alta pureza para eliminar suficientemente el agua, el oxígeno y otros materiales venenos del catalizador. El polímero resultante se analizó usando los siguientes procesos.

#### 1. Análisis de la temperatura de fusión ( $T_m$ )

Usando Dupont DSC2910, se midió la  $T_m$  a una velocidad de 10 °C/min bajo 2<sup>as</sup> condiciones de calentamiento en una atmósfera de nitrógeno.

#### 2. Peso molecular y distribución de peso molecular

Usando PL210 GPC equipada con PL Mixed-BX2+preCol, se determinaron el peso molecular y la distribución de peso molecular a 135 °C a una velocidad de 1,0 ml/min en presencia de un disolvente de 1,2,3-triclorobenceno, y el peso molecular se corrigió usando material patrón de poliestireno PL.

#### Ejemplo 1

##### Síntesis de (*terc*-butilamido)(2,3,4,5-tetrametilciclopenta-2,4-dienil)silaciclohexano

En un matraz que contiene 100 ml de tetrahidrofurano, se añadió 2,3,4,5-tetrametilciclopenta-2,4-dieno (3,67 g, 30 mmol), y a continuación se añadió al mismo en gotitas n-butil litio (12 ml) a 0 °C. La temperatura de reacción se aumentó de forma gradual hasta temperatura ambiente, y se dejó reaccionar la mezcla de reacción durante 8 horas. La temperatura de la solución de reacción se redujo hasta -78 °C, después de lo cual la solución de reacción se añadió con diclorosilaciclohexano (5,07 g, 30 mmol) y luego se dejó reaccionar durante 12 horas. Después de la reacción, se eliminó el material volátil, se extrajo el producto de reacción resultante con 100 ml de hexano, y se eliminó más material volátil, obteniendo así 7,01 g de cloro-2,3,4,5-tetrametilciclopentadienil silaciclohexano como aceite amarillo claro. A continuación, el cloro-2,3,4,5-tetrametilciclopentadienil silaciclohexano así obtenido se disolvió en 100 ml de tetrahidrofurano, sin purificación adicional, y se añadieron al mismo en gotitas 2,18 g de *terc*-butilamida de litio a 0 °C, después de lo cual se dejó reaccionar la mezcla de reacción a temperatura ambiente durante 2 horas. Después de la reacción, se eliminó el material volátil, el producto de reacción resultante se extrajo con 100 ml de hexano, y se eliminó más material volátil, obteniendo así 7,42 g de (*terc*-butilamido)(2,3,4,5-tetrametilciclopenta-2,4-dienil)silaciclohexano como aceite amarillo claro.

Rendimiento: 85 %, RMN de  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ =0,75-0,77 (t, 4H), 1,06 (s, 9H), 1,14-1,19 (m, 4H), 1,70-1,72 (m, 2H), 1,82 (s, 6H), 1,97 (s, 6H), 2,96 (s, 1H) ppm

##### Síntesis de (dicloro)((*terc*-butilamido)(2,3,4,5-tetrametilciclopentadienil)silaciclohexil)titanio(IV)

Se disolvió (*terc*-butilamido)(2,3,4,5-tetrametilciclopenta-2,4-dienil)silaciclohexano (7,42 g, 25,5 mmol) en 100 ml de dietil éter, y se añadieron en gotitas al mismo 10,2 ml de n-butil litio a -78 °C. La temperatura de reacción se aumentó de forma gradual hasta temperatura ambiente, y se dejó reaccionar la mezcla de reacción durante 12 horas. Después de completarse la reacción, se eliminó el material volátil, y el producto de reacción resultante se lavó con hexano, obteniendo así 7,54 g de un sólido naranja. El sólido así obtenido se disolvió en 100 ml de tolueno, y se añadieron en gotitas al mismo 4,72 g de tetraclorotitanio (IV) a -78 °C. La temperatura de reacción se aumentó hasta temperatura ambiente, y se dejó reaccionar la mezcla de reacción durante 7 horas. Después de completarse la reacción, se eliminó el material volátil, y el producto de reacción resultante se extrajo con pentano purificado, se recristalizó a -35 °C, se filtró, y luego se secó a vacío, proporcionando de este modo 1,47 g de un sólido naranja. La estructura cristalina del catalizador sintetizado se muestra en la FIG. 1.

Rendimiento: 12 %, RMN de  $^1\text{H}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$ =0,82-0,85 (t, 4H), 1,24 (m, 4H), 1,46 (s, 9H), 1,76 (m, 2H), 2,01 (s, 6H), 2,02 (s, 6H) ppm

#### Ejemplo 2

En un reactor de acero inoxidable de 500 ml que se había secado suficientemente y luego purgado con nitrógeno se



añadieron secuencialmente 300 ml de n-heptano y 0,25 g de metilaluminoxano sólido (disponible de Albemarle). La temperatura del reactor se aumentó hasta 180 °C, y se añadieron 0,2 ml de una solución homogénea de (dicloro)((*tert*-butilamido)(2,3,4,5-tetrametilciclopentadienil)silaciclohexil) titanio (IV) 5 mM del Ejemplo 1 disuelto en n-heptano. A continuación, se ajustó la presión en el reactor hasta  $3039 \times 10^3$  kPa (30 atm) usando etileno, y se continuó suministrando continuamente etileno para polimerizar el mismo. 10 min después de iniciarse la reacción, se añadieron 10 ml de etanol (que contenía solución acuosa al 10 % en volumen de ácido clorhídrico) para terminar la polimerización. El producto de reacción se agitó con 1500 ml de etanol durante 4 horas, se filtró y se separó. El producto de reacción recuperado se secó en un horno de vacío a 60 °C durante 8 horas, obteniendo así 9,4 g de un polímero. El polímero tenía una temperatura de fusión de 133,3 °C, y se determinó que su Mw era 416.000 usando cromatografía sobre gel, y que la distribución de peso molecular era de 7,5.

#### Ejemplo 3

En un reactor preparado como en el Ejemplo 2, se introdujeron 0,5 ml de triisobutilaluminio (disponible de Aldrich) y solución 200 mM de n-heptano. La temperatura del reactor se aumentó hasta 140 °C, después de lo cual se llevó a cabo la polimerización de etileno del mismo modo que en el Ejemplo 2, con la excepción de que se añadieron secuencialmente 0,2 ml de una solución homogénea de (dicloro)((*tert*-butilamido)(2,3,4,5-tetrametilciclopentadienil)silaciclohexil) titanio (IV) 5 mM del Ejemplo 1 disuelto en n-heptano y 0,3 ml de trifenilmetilinio tetraquispentafluorofenil borato (99 %, Boulder Scientific) (solución en tolueno 5 mM), obteniendo así 9,9 g de un polímero. El polímero tenía una temperatura de fusión de 134,0 °C, y se determinó que su Mw era 327.000 usando cromatografía sobre gel, y que la distribución de peso molecular era 3,3.

#### Ejemplo 4

25 Copolimerización de monómero de etileno y 1-octeno

En un reactor preparado como en el Ejemplo 2, se introdujeron 15 ml 1-octeno y 0,75 ml de triisobutilaluminio (disponible de Aldrich). La temperatura del reactor se aumentó hasta 140 °C, después de lo cual se llevó a cabo la polimerización del etileno del mismo modo que en el Ejemplo 2, con la excepción de que se añadieron secuencialmente 0,3 ml de una solución homogénea de (dicloro)((*tert*-butilamido)(2,3,4,5-tetrametilciclopentadienil)silaciclohexil) titanio (IV) 5 mM de Ejemplo 1 disuelto en n-heptano y 0,45 ml de trifenilmetilinio tetraquispentafluorofenil borato (99 %, Boulder Scientific) (solución en tolueno 5 mM), obteniendo así 9,9 g de un polímero. El polímero tenía una temperatura de fusión de 123,1 °C, la densidad fue 0,9282, y se determinó que su Mw era 282,000 usando cromatografía sobre gel, y que la distribución de peso molecular era 3,4.

#### Ejemplo comparativo 1

La polimerización se llevó a cabo bajo las mismas condiciones que en el Ejemplo 2, con la excepción de que se usaron 0,2 ml de una solución homogénea de (dicloro)((*tert*-butilamido)(2,3,4,5-tetrametilciclopentadienil)silaciclobutil) titanio (IV) 5 mM disuelto en n-heptano. El polímero resultante se secó, obteniendo así 5,5 g de un polímero, determinándose que su Mw era de 409.000 usando cromatografía sobre gel, y que la distribución de peso molecular era 7,2.

#### Ejemplo comparativo 2

La polimerización se llevó a cabo bajo las mismas condiciones que en el Ejemplo 3, con la excepción de que se usaron 0,2 ml de una solución homogénea de (dicloro)((*tert*-butilamido)(2,3,4,5-tetrametilciclopentadienil)silaciclobutil) titanio (IV) 5 mM de disuelto en n-heptano. El polímero resultante se secó, obteniendo así 6,0 g de un polímero, determinándose que su Mw era de 418.000 usando cromatografía sobre gel, y que la distribución de peso molecular era 3,0.

#### Ejemplo comparativo 3

La polimerización se llevó a cabo bajo las mismas condiciones que en el Ejemplo 2, con la excepción de que se usaron 0,2 ml de una solución homogénea de (dicloro)((*tert*-butilamido)(2,3,4,5-tetrametilciclopentadienil)silaciclo-3-pentenil) titanio (IV) 5 mM disuelto en n-heptano. El polímero resultante se secó, obteniendo así 5,5 g de un polímero y tal polímero tenía una temperatura de fusión de 130,0 °C, y se determinó que su Mw era 398.000 usando cromatografía sobre gel, y que la distribución de peso molecular era 7,9.

60 Ejemplo comparativo 4

La polimerización se llevó a cabo bajo las mismas condiciones que en el Ejemplo 3, con la excepción de que se usaron 0,2 ml de una solución homogénea de (dicloro)((*tert*-butilamido)(2,3,4,5-tetrametilciclopentadienil)silaciclo-3-pentenil) titanio (IV) 5 mM disuelto en n-heptano. El polímero resultante se secó, obteniendo así 6,7 g de un polímero. El polímero tenía una temperatura de fusión de 131,9 °C, y se determinó que su Mw era 392.000 usando cromatografía sobre gel, y que la distribución de peso molecular era 2,8.

Ejemplo comparativo 5

5 La polimerización se llevó a cabo bajo las mismas condiciones que en el Ejemplo 2, con la excepción de que se usaron 0,2 ml de una solución de (dicloro)((dimetil)(*terc*-butilamido)(2,3,4,5-tetrametilciclopentadienil)silil) titanio (IV) 5 mM disuelto en tolueno. El polímero resultante se secó, obteniendo así 4,4 g de un polímero. El polímero tenía una temperatura de fusión de 136,1 °C, determinándose que su Mw era de 350.000 usando cromatografía sobre gel, y que la distribución de peso molecular era 12,2.

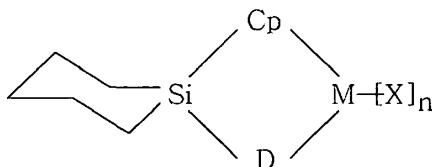
10 Ejemplo comparativo 6

10 La polimerización se llevó a cabo bajo las mismas condiciones que en el Ejemplo 3, con la excepción de que se usaron 0,2 ml de una solución de (dicloro)(dimetil)(*terc*-butilamido)(2,3,4,5-tetrametilciclopentadienil)silil) titanio (IV) 5 mM disuelto en tolueno. El polímero resultante se secó, obteniendo así 8,7 g de un polímero. El polímero tenía una temperatura de fusión de 132,2 °C, determinándose que su Mw era de 404.000 usando cromatografía sobre gel, y  
15 que la distribución de peso molecular era 2,9.

## REIVINDICACIONES

1. Un catalizador homogéneo que es estable bajo polimerización en solución a alta temperatura a 120 ~ 250 °C, para producir un polímero de etileno en el que un derivado de ciclopentadieno y un sustituyente donador de electrones, los cuales están unidos ambos a un metal de transición del Grupo IV, se reticulan por medio de un derivado de sililo sustituido con un ciclohexilo, estando representado el catalizador homogéneo por la Fórmula 1 siguiente

Fórmula 1

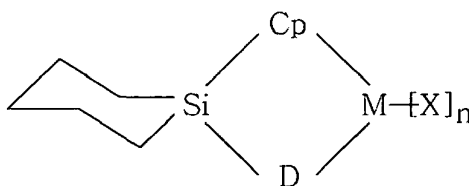


- 10 en la que M es un metal de transición del Grupo IV en la tabla periódica; Cp es ciclopentadienilo o un derivado del mismo, que puede estar unido mediante una unión  $\eta^5$  a un metal central;  
 D es un sustituyente donador de electrones que incluye un elemento cualquiera seleccionado del grupo que consiste en nitrógeno, fósforo, con un grupo alquilo C1-C20;  
 15 X es un átomo de halógeno, un grupo alquilo C1-C20 con la excepción de derivados Cp, un grupo arilalquilo C7-C30, un grupo alcoxi que contiene alquilo C1-C20, un grupo siloxi sustituido con alquilo C3-C20, o un grupo amido que contiene una cadena hidrocarbonada C1-C20; y n es 1 o 2 dependiendo del valor de oxidación del metal de transición.

- 20 2. Catalizador según la reivindicación 1, en el que el M es titanio.  
 3. Catalizador según la reivindicación 1, en el que el Cp es un anión ciclopentadieno o un derivado del mismo, que puede estar unido mediante una unión  $\eta^5$  al metal central, y está seleccionado del grupo que consiste en ciclopentadienilo, dimetilciclopentadienilo, tetrametilciclopentadienilo, indenilo y fluorenilo.  
 25 4. Catalizador según la reivindicación 1, en el que el catalizador es estable bajo polimerización en solución a alta temperatura a 140-210 °C.

5. Un sistema de catalizador homogéneo, que comprende un catalizador homogéneo que es estable bajo polimerización en solución a alta temperatura a 120-250 °C durante la producción de un polímero de etileno representado por la Fórmula 1 siguiente, en el que un derivado de ciclopentadieno y un sustituyente donador de electrones, los cuales están ambos unidos a un metal de transición del Grupo IV, se reticulan por medio de un derivado de sililo sustituido con una cadena hidrocarbonada cíclica, y un cocatalizador de aluminoxano un cocatalizador de compuesto de boro:

Fórmula 1

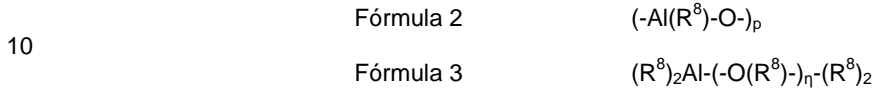


- 35 en la que M es un metal de transición del Grupo IV de la tabla periódica;  
 Cp es ciclopentadienilo o un derivado del mismo, que puede estar unido mediante una unión  $\eta^5$  a un metal central;  
 40 D es un sustituyente donador de electrones que incluye un elemento cualquiera seleccionado del grupo que consiste en nitrógeno, fósforo, con un grupo alquilo C1-C20;  
 X es un átomo de halógeno, un grupo alquilo C1-C20 con la excepción de derivados Cp, un grupo arilalquilo C7-C30, un grupo alcoxi que contiene alquilo C1-C20, un grupo siloxi sustituido con alquilo C3-C20, o un grupo amido que contiene una cadena hidrocarbonada C1-C20;  
 45 y n es 1 o 2 dependiendo del valor de oxidación del metal de transición.

6. Sistema catalizador según la reivindicación 5, en el que el cocatalizador de aluminoxano es metilaluminoxano.  
 7. Sistema catalizador según la reivindicación 5, en el que el cocatalizador de compuesto de boro está seleccionado del grupo que consiste en N,N-dimetilanilinio tetraquis(pentafluorofenil)borato, trifenilmetilinio tetraquis(pentafluorofenil)borato y tris(pentafluoro)borano.

8. Sistema catalizador según la reivindicación 5, en el que el aluminoxano o alquil aluminio orgánico está adicionalmente mezclado tal que la razón molar del metal de transición central:átomo de boro:átomo de aluminio es 1:0,5~5:25~500 tras el uso del cocatalizador de compuesto de boro.

5 9. Sistema catalizador según la reivindicación 5, en el que el aluminoxano está seleccionado del grupo de compuestos representado por las Fórmulas 2 y 3 siguientes, y el alquil aluminio orgánico es trimetilaluminio, trietilaluminio o triisobutilaluminio:



en las que  $R^8$  es un grupo alquilo C1-C20, y p y q son cada uno un número entero de 5 o más.

15 10. Sistema catalizador según la reivindicación 5, en el que el catalizador es estable bajo polimerización en solución a alta temperatura a 140-210 °C.

20 11. Un procedimiento de producción de un homopolímero de etileno o un copolímero de etileno con  $\alpha$ -olefina usando el sistema de catalizador de la reivindicación 5, en el que la presión en el sistema de reacción es  $1013 \sim 15195 \times 10^3$  kPa (10~150 atm), y la polimerización se lleva a cabo a 120~250 °C.

25 12. Un procedimiento de producción de un copolímero de etileno con  $\alpha$ -olefina usando el sistema de catalizador de la reivindicación 5, en el que la  $\alpha$ -olefina polimerizada con monómero de etileno es al menos una seleccionada del grupo que consiste en 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno y 1-deceno, y el copolímero tiene 60 % en peso o más de etileno.

FIG. 1

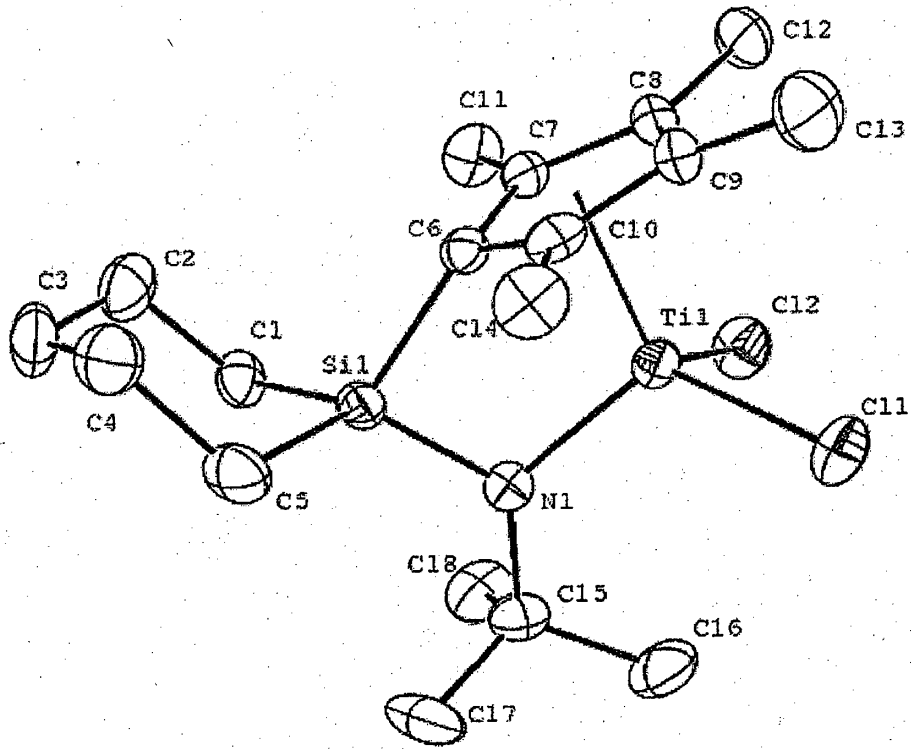


FIG. 2

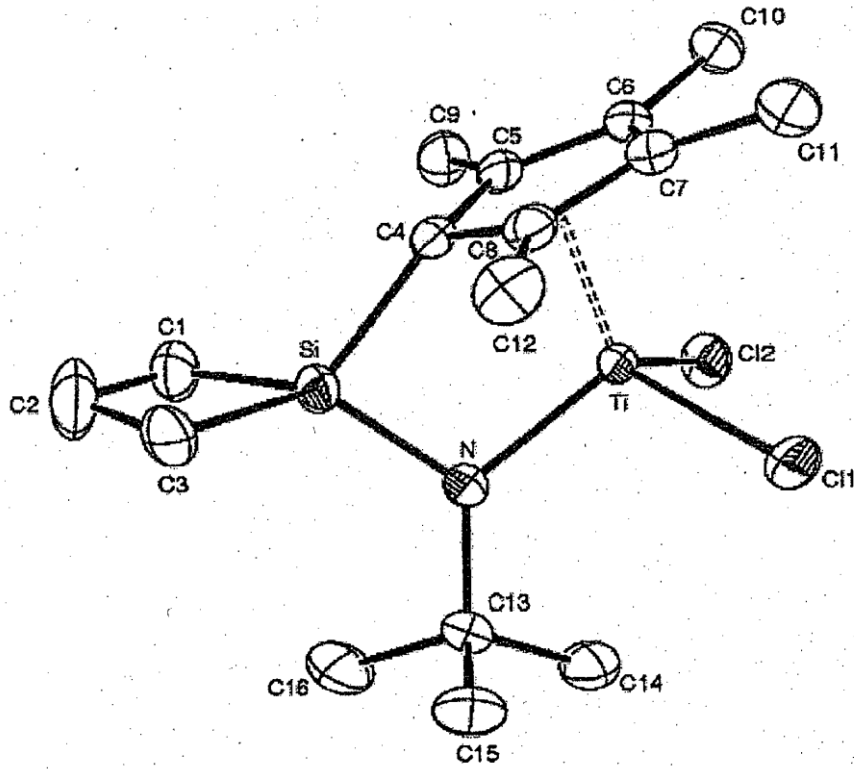


FIG. 3

