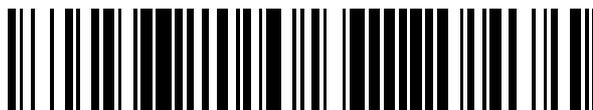


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 596 717**

51 Int. Cl.:

C08F 4/6592	(2006.01)	C08F 236/04	(2006.01)
C08F 10/00	(2006.01)	C08F 4/659	(2006.01)
C07F 7/00	(2006.01)	C08F 10/02	(2006.01)
C07F 17/00	(2006.01)		
C08F 4/76	(2006.01)		
B01J 31/00	(2006.01)		
B01J 31/02	(2006.01)		
C07D 409/04	(2006.01)		
C07F 7/28	(2006.01)		
C08F 210/16	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.04.2011 PCT/KR2011/002581**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **20.10.2011 WO11129590**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.04.2011 E 11769056 (0)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.07.2016 EP 2559710**

54 Título: **Composición de catalizador para la polimerización de olefina y procedimiento de preparación de poliolefina usando la misma**

30 Prioridad:

16.06.2010 KR 20100057102
12.04.2010 KR 20100033273

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
11.01.2017

73 Titular/es:

LOTTE CHEMICAL CORPORATION (100.0%)
51 Boramae 5-gil (Shindaebangdong) Dongjakgu
Seoul 07071, KR

72 Inventor/es:

LEE, BUN-YEOUL;
PARK, JI-HAE;
DO, SEUNG-HYUN;
KIM, YOUNG-KOOK;
NAM, IN-SUNG y
YOON, SEUNG-WOONG

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 596 717 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

Composición de catalizador para la polimerización de olefina y procedimiento de preparación de poliolefina usando la misma

Campo de la invención

- 5 La presente invención se refiere a una composición de catalizador para la polimerización de olefina y un procedimiento de preparación de poliolefina usando la misma.

Antecedentes de la invención

- 10 Se han realizado intentos sostenibles en los campos académico e industrial para preparar una poliolefina con propiedades deseadas usando una diversidad de catalizadores homogéneos desde que el Prof. Kaminsky desarrolló el catalizador de Ziegler-Natta homogéneo usando un compuesto de metalloceno del Grupo 4 activado con un cocatalizador de metilaluminoxano a finales de la década de 1970.

- 15 Los catalizadores heterogéneos convencionales en la copolimerización de etileno/ α -olefina no solo proporcionan una baja cantidad de incorporación de α -olefina pero provocan que la incorporación de α -olefina se produzca principalmente en la cadena polimérica de bajo peso molecular solamente. Por el contrario, los catalizadores homogéneos en la copolimerización de etileno/ α -olefina conducen a inducir una alta cantidad de incorporación de α -olefina y proporcionan una distribución uniforme de α -olefina.

A diferencia de los catalizadores heterogéneos, sin embargo, es difícil que los catalizadores homogéneos proporcionen un polímero con alto peso molecular.

- 20 Con bajo peso molecular, los polímeros encuentran una limitación en el desarrollo de su uso, tal como que son inaplicables a los productos que necesitan tener alta resistencia. Por esa razón, los catalizadores heterogéneos convencionales se han utilizado en la fabricación industrial de polímeros y el uso de los catalizadores homogéneos se limita a la fabricación de algunos grados de polímeros.

- 25 Desde mediados de la década de los 1980, los catalizadores de metalloceno se han utilizado para preparar una poliolefina con una distribución de peso molecular y una distribución de composición estrechas. Sin embargo, el uso de catalizadores de metalloceno convencionales conduce a la producción de poliolefina, que tiene la distribución de peso molecular de aproximadamente 2 a 3, en consecuencia, tiene una limitación en la preparación de una poliolefina con un amplio intervalo de propiedades.

- 30 El documento WO 2008/084931 desvela complejos metálicos del grupo 4 que tienen un ligando de monociclopentadienilo al que se coordina un grupo amido. Los compuestos son activos en la polimerización de olefinas, en la que el catalizador es, por ejemplo, dicloruro de Isopropilidien-bis(indenil)circonio o dicloruro de (dimetil(t-butilamido)Cp*silano)titanio.

El *Journal of Organometallic Chemistry* 690 (2005) 4213-4221 desvela complejos de Ti y Zr de polimerización de olefinas que contienen ligandos de ciclopentadienilo que se prestan a sí mismos a la polimerización de etileno y octeno.

- 35 *Organometallics* 2009, 28, 6915-6926, desvela complejos de Ti-ciclopentadienilo y su uso en la polimerización de etileno y 1-hexeno.

El documento KR 10 0820542 y su equivalente de los EE.UU. el documento US 2007/0225158 desvelan ciertos compuestos de ansa-Titanoceno.

El documento KR 10 2008 0070989 desvela ciertos compuestos de ansa-Titanoceno.

- 40 *Dalton Trans.*, 2010, 39, 9994-10002 publicado el 21-09-2010, entre la prioridad reivindicada (16-06-2010) y la fecha de presentación efectiva (12-04-11) desvela semi-metallocenos de ligandos de ciclopentadienilo enlazado a tetrahidroquinolina y condensado con tiofeno para la copolimerización de etileno/alfa-olefina.

- 45 El documento WO 03/024982 desvela un procedimiento para preparar poliolefinas que incluye propileno con un catalizador de Cr que tiene un quinolinilo y un ligando de ciclopenta[b]dieniltiofeno, en el que el resto quinolinilo no está hidrogenado en posición 1,2,3,4.

- El documento US 2004/0242880 desvela complejos de monociclopentadienilo en los que el sistema de ciclopentadienilo comprende al menos un heterociclo condensado y al menos un donador no cargado y un sistema catalizador que comprende al menos uno de los complejos de monociclopentadienilo. El metal se selecciona entre los metales del grupo 3, 4, 5 y 6 de la tabla periódica de los elementos. El sistema puede usarse en la polimerización o copolimerización de olefinas.

El documento US 2010/0062927 desvela catalizadores soportados que comprenden un metal de transición y un

cocatalizador, véase en particular la página 16, columna de la izquierda. El presente documento considera el catalizador desvelado para su uso en la polimerización de propileno sin proporcionar un ejemplo para la polimerización de polipropileno.

5 El documento US 2005/0192418 desvela metallocenos heterocíclicos, un sistema catalítico que los contiene y un procedimiento para polimerizar monómeros polimerizables de adición con dicho sistema catalítico; los metallocenos heterocíclicos corresponden a la fórmula (I): $YR^i g jMeQ$, P1 en la que Y es un grupo de coordinación que contiene un radical central de seis electrones que coordina directamente Me, al que se asocian uno o más radicales que contienen al menos un átomo que no es de carbono seleccionado entre B, N, O, Al, Si, P, S, Ga, Ge, As, Se, In, Sn, Sb y Te; R^i es una unión divalente entre los grupos Y y Z; Z es un grupo de coordinación, que es opcionalmente igual a Y; Me es un elemento que pertenece al Grupo 3, 4, 5, 6 o a la serie de los lantánidos o los actínidos de la Tabla Periódica de los Elementos; Q es un radical alquilo lineal o ramificado, saturado o insaturado, radical arilo, radical alquilarilo, radical arilalquilo o un átomo de halógeno; P es un contraión no coordinante o pseudo no coordinante estable; i es 0 o 1; j es 1-3; jj es 0-2; k es 1-3; y l es 0-2.

15 *Organometallics*, Vol. 26. n.º 27, 2007, págs. 6685-6687 desvela un complejo de titanio derivado de 2-metiltetrahydroquinolina que puede usarse en la copolimerización de etileno/1-octeno.

Organometallics 2005, 248, 894-904 desvela ansa-Titanocenos. Después de la reacción con metilaluminoxanos o con agentes de cationización, estos compuestos son activos como catalizadores para la polimerización de alfa-olefinas.

Descripción de la invención

20 Problema técnico

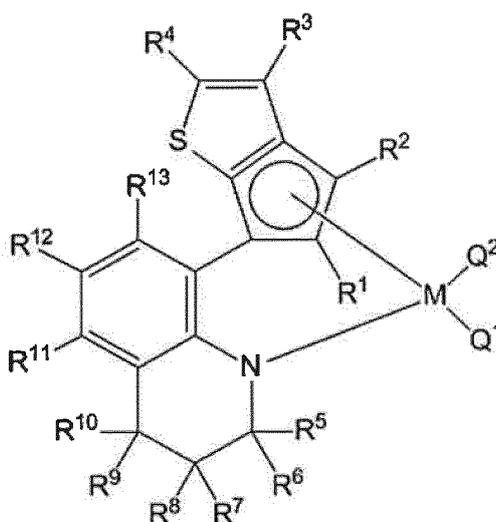
Por tanto, un objeto de la presente invención es proporcionar un procedimiento para preparar una composición de catalizador para la polimerización de olefina que tiene una alta actividad catalítica para la polimerización de monómeros a base de olefina y que permite controlar fácilmente las propiedades de la poliolefina, tales como la distribución del peso molecular, etc., en un amplio intervalo.

25 Otro objeto de la presente invención es proporcionar un procedimiento para preparar una poliolefina usando la composición de catalizador.

Solución técnica

30 Para lograr los objetos, la presente invención proporciona una composición de catalizador para la polimerización de olefinas que comprende un compuesto de metal de transición representado por la siguiente fórmula 1; y un compuesto de metal de transición representado por la siguiente fórmula 2.

[Fórmula 1]

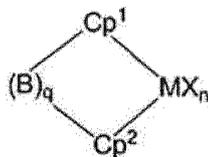


35 En la fórmula 1, M unido a Q^1 y Q^2 es un metal de transición del Grupo 4; Q^1 y Q^2 son independientemente un halógeno, alquilo C_1-C_{20} , alqueno C_2-C_{20} , alquino C_2-C_{20} , arilo C_6-C_{20} , alquil C_1-C_{20} arilo C_6-C_{20} , aril C_6-C_{20} alquilo C_1-C_{20} , alquilamido C_1-C_{20} o arilamido C_6-C_{20} ; $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9$ y R^{10} son independientemente hidrógeno; alquilo C_1-C_{20} con o sin un grupo acetal, cetal o éter; alqueno C_2-C_{20} con o sin un grupo acetal, cetal o éter; alquil C_1-C_{20} arilo C_6-C_{20} con o sin un grupo

acetal, cetal o éter; aril C₆-C₂₀ alquilo C₁-C₂₀ con o sin un grupo acetal, cetal o éter; o sililo C₁-C₂₀ con o sin un grupo acetal, cetal o éter; y

- 5 R¹¹, R¹² y R¹³ son independientemente hidrógeno; alquilo C₁-C₂₀ con o sin un grupo acetal, cetal o éter; alquenilo C₂-C₂₀ con o sin un grupo acetal, cetal o éter; alquil C₁-C₂₀ arilo C₆-C₂₀ con o sin un grupo acetal, cetal o éter; aril C₆-C₂₀ alquilo C₁-C₂₀ con o sin un grupo acetal, cetal o éter; sililo C₁-C₂₀ con o sin un grupo acetal, cetal o éter; alcoxi C₁-C₂₀; o ariloxi C₆-C₂₀.

[Fórmula 2]



En la fórmula 2, M unido a X es uno cualquiera seleccionado entre los elementos de los Grupos 3 a 10 de la tabla periódica;

- 10 X es alquilo C₁-C₂₀, alquilsililo C₁-C₂₀, sililalquilo C₁-C₂₀, cicloalquilo C₃-C₂₀, arilo C₆-C₂₀, aril C₆-C₂₀ alquilo C₁-C₂₀, alquil C₁-C₂₀ arilo C₆-C₂₀, arilsililo C₆-C₂₀, sililarilo C₆-C₂₀, alcoxi C₁-C₂₀, alquilsiloxi C₁-C₂₀, ariloxi C₆-C₂₀, halógeno o amina;

n es un número entero de 1 a 5;

Cp¹ y Cp² son independientemente un ligando con una cadena principal de ciclopentadienilo;

- 15 B es dimetilsilileno, dietilsilileno, difenilsilileno o etileno; y

q es un número entero de 0 a 4.

En el compuesto de metal de transición de fórmula 1, preferentemente, M unido a Q¹ y Q² es titanio (Ti), circonio (Zr) o hafnio (Hf); Q¹ y Q² son independientemente metilo o cloro; R¹, R², R³, R⁴ y R⁵ son independientemente hidrógeno o metilo; y R⁶, R⁷, R⁸, R⁹, R¹⁰, R¹¹, R¹² y R¹³ son independientemente hidrógeno.

- 20 En el compuesto de metal de transición de fórmula 2, M unido a X es titanio (Ti), circonio (Zr) o hafnio (Hf); X es metilo, etilo, metoxi, fenoxi, halógeno, dimetilamino o dietilamino; Cp¹ y Cp² son independientemente ciclopentadienilo, indenilo o fluorenilo; y B es dimetilsilileno, dietilsilileno, difenilsilileno o etileno.

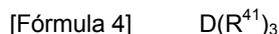
La composición de catalizador puede comprender el compuesto de metal de transición de fórmula 2 en una relación molar (basada en la relación molar del átomo de metal de transición) de 1:0,05 a 1:20 con respecto al compuesto de metal de transición de fórmula 1.

- 25 La composición de catalizador puede comprender adicionalmente al menos un compuesto cocatalizador seleccionado entre el grupo que consiste en compuestos representados por la siguiente fórmula 3, 4 o 5.

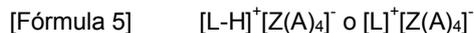


En la fórmula 3, R³¹ es independientemente un radical halógeno, un radical hidrocarbilo C₁-C₂₀ o un radical hidrocarbilo C₁-C₂₀ sustituido con halógeno; y a es un número entero de 2 o superior.

- 30



En la fórmula 4, D es aluminio (Al) o boro (B); y R⁴¹ es independientemente un radical halógeno, un radical hidrocarbilo C₁-C₂₀ o un radical hidrocarbilo C₁-C₂₀ sustituido con halógeno.



- 35 En la fórmula 5, L es un ácido de Lewis neutro o catiónico; Z es un elemento del Grupo 13; y A es independientemente un radical arilo C₆-C₂₀ o alquilo C₁-C₂₀ que tiene al menos un átomo de hidrógeno sustituido con un radical halógeno, un radical hidrocarbilo C₁-C₂₀, un radical alcoxi C₁-C₂₀ o un radical ariloxi C₆-C₂₀.

En el compuesto cocatalizador, R³¹ en la fórmula 3 es metilo, etilo, n-butilo o isobutilo. En la fórmula 4, D es aluminio y R⁴¹ es metilo o isobutilo; o D es boro y R⁴¹ es pentafluorofenilo. En la fórmula 5, [L-H]⁺ es un catión dimetilaniolinio, [Z(A)₄]⁻ es [B(C₆F₅)₄]⁻, y [L]⁺ es [(C₆H₅)₃C]⁺.

- 40

El contenido del compuesto cocatalizador se proporciona de manera que la relación molar de un metal en el compuesto cocatalizador con respecto a un mol de un metal de transición en el compuesto de metal de transición de fórmula 1 o 2 es 1:1 a 1:100.000.

La composición de catalizador puede comprender adicionalmente un soporte para soportar el compuesto de metal de transición de fórmula 1 y el compuesto de metal de transición de fórmula 2 por separado o simultáneamente.

- 45

A este respecto, el soporte es al menos uno seleccionado entre el grupo que consiste en SiO₂, Al₂O₃, MgO, MgCl₂,

CaCl₂, ZrO₂, TiO₂, B₂O₃, CaO, ZnO, BaO, ThO₂, SiO₂-Al₂O₃, SiO₂-MgO, SiO₂-TiO₂, SiO₂-V₂O₅, SiO₂-CrO₂O₃, SiO₂-TiO₂-MgO, bauxita, zeolita, almidón y ciclodextrina.

Por otra parte, la presente invención proporciona un procedimiento para preparar una poliolefina que comprende polimerizar al menos un monómero a base de olefina en presencia de la composición de catalizador.

- 5 El monómero a base de olefina puede ser al menos uno seleccionado entre el grupo que consiste en α -olefina C₂-C₂₀, diolefina C₁-C₂₀, ciclo-olefina C₃-C₂₀ y ciclo-diolefina C₃-C₂₀.

Adicionalmente, la etapa de polimerización puede realizarse a modo de polimerización en solución, gas, en masa o suspensión.

La etapa de polimerización puede realizarse a una temperatura de -50 a 500 °C y una presión de 1 a 3.000 atm.

- 10 La poliolefina puede tener un peso molecular promedio en peso (Pm) de 10.000 a 1.000.000; y una distribución de peso molecular (Pm/Nm) de 3 a 25.

Efectos ventajosos

- 15 La composición de catalizador de la presente invención tiene una alta actividad catalítica para la polimerización de monómeros basados en olefina y permite controlar las características estructurales finas de la poliolefina, tales como la distribución de peso molecular, en un amplio intervalo, proporcionando de esta manera fácilmente una poliolefina con las propiedades deseadas.

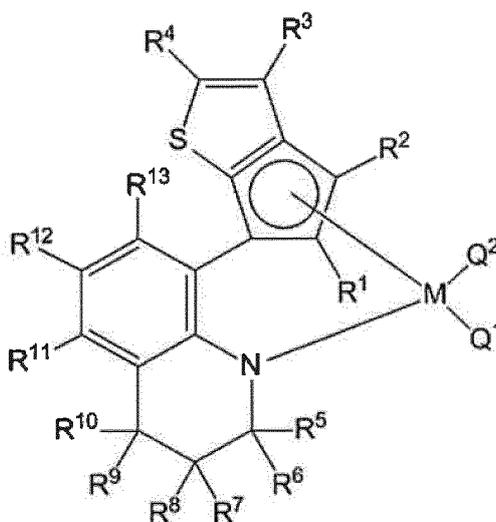
Descripción detallada de la invención

- 20 En lo sucesivo en el presente documento, se proporciona una descripción en cuanto a una composición de catalizador para la polimerización de olefina y un procedimiento de preparación de poliolefina usando la misma de acuerdo con realizaciones de la presente invención.

- En el curso de estudios repetidos acerca de los catalizadores para la polimerización de olefinas, los inventores de la presente invención han descubierto que el uso de una mezcla de los compuestos de metal de transición de las siguientes fórmulas 1 y 2 como catalizador para la polimerización de monómeros a base de olefina hace posible controlar las características estructurales finas de la poliolefina, tales como la distribución del peso molecular, en un amplio intervalo y proporcionar de este modo fácilmente una poliolefina con las propiedades deseadas, completando de este modo la presente invención.

De acuerdo con una realización de la presente invención, se proporciona una composición de catalizador para la polimerización de olefinas que comprende un compuesto de metal de transición representado por la siguiente fórmula 1; y un compuesto de metal de transición representado por la siguiente fórmula 2.

[Fórmula 1]

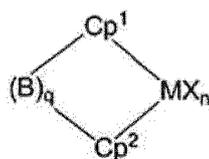


- 30 En la fórmula 1, M unido a Q¹ y Q² es un metal de transición del Grupo 4; Q¹ y Q² son independientemente un halógeno, alquilo C₁-C₂₀, alqueno C₂-C₂₀, alquino C₂-C₂₀, arilo C₆-C₂₀, alquil C₁-C₂₀, arilo C₆-C₂₀, aril C₆-C₂₀, alquilo C₁-C₂₀, alquilamido C₁-C₂₀ o arilamido C₆-C₂₀; R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹ y R¹⁰ son independientemente hidrógeno; alquilo C₁-C₂₀ con o sin un grupo acetal,

cetal o éter; alquenilo C₂-C₂₀ con o sin un grupo acetal, cetal o éter; alquil C₁-C₂₀ arilo C₆-C₂₀ con o sin un grupo acetal, cetal o éter; aril C₆-C₂₀ alquilo C₁-C₂₀ con o sin un grupo acetal, cetal o éter; o sililo C₁-C₂₀ con o sin un grupo acetal, cetal o éter; y

- 5 R¹¹, R¹² y R¹³ son independientemente hidrógeno; alquilo C₁-C₂₀ con o sin un grupo acetal, cetal o éter; alquenilo C₂-C₂₀ con o sin un grupo acetal, cetal o éter; alquil C₁-C₂₀ arilo C₆-C₂₀ con o sin un grupo acetal, cetal o éter; aril C₆-C₂₀ alquilo C₁-C₂₀ con o sin un grupo acetal, cetal o éter; sililo C₁-C₂₀ con o sin un grupo acetal, cetal o éter; alcoxi C₁-C₂₀; o ariloxi C₆-C₂₀.

[Fórmula 2]



- 10 En la fórmula 2, M unido a X es uno cualquiera seleccionado entre los elementos de los Grupos 3 a 10 de la tabla periódica;

X es alquilo C₁-C₂₀, alquilsililo C₁-C₂₀, sililalquilo C₁-C₂₀, cicloalquilo C₃-C₂₀, arilo C₆-C₂₀, aril C₆-C₂₀ alquilo C₁-C₂₀, alquil C₁-C₂₀ arilo C₆-C₂₀, arilsililo C₆-C₂₀, sililarilo C₆-C₂₀, alcoxi C₁-C₂₀, alquilsiloxi C₁-C₂₀, ariloxi C₆-C₂₀, halógeno o amina;

n es un número entero de 1 a 5;

- 15 Cp¹ y Cp² son independientemente un ligando con una cadena principal de ciclopentadienilo; B es dimetilsilileno, dietilsilileno, difenilsilileno o etileno; y q es un número entero de 0 a 4.

En lo sucesivo en el presente documento, se describirán los componentes utilizados en la composición de catalizador de la presente invención.

- 20 En primer lugar, la composición de catalizador para la polimerización de olefinas de acuerdo con la presente invención comprende un compuesto de metal de transición representado por la fórmula 1.

El compuesto de metal de transición de fórmula 1 comprende un ligando novedoso en el que un ligando de amido está enlazado a un ligando de orto-fenileno para formar un anillo condensado y un ligando pi cíclico de 5 miembros enlazado al ligando de orto-fenileno está condensado con un ligando de tiofeno heterocíclico. En consecuencia, el compuesto de metal de transición presenta una mayor actividad catalítica para la polimerización de monómeros a base de olefinas que el compuesto de metal de transición no condensado con un ligando de tiofeno heterocíclico.

- 25

De acuerdo con la presente invención, en el compuesto de fórmula 1, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹, R¹⁰, R¹¹, R¹² y R¹³ están sustituidos independientemente con un sustituyente, incluyendo grupos acetal, cetal y éter. Con dichos sustituyentes, puede favorecerse más que el compuesto de metal de transición esté soportado sobre la superficie de un soporte.

- 30

En el compuesto de la fórmula 1, M unido a Q¹ y Q² es preferentemente titanio (Ti), circonio (Zr) o hafnio (Hf).

Preferentemente, Q¹ y Q² son independientemente halógeno o alquilo C₁-C₂₀. Más preferentemente, Q¹ y Q² son independientemente cloro o metilo.

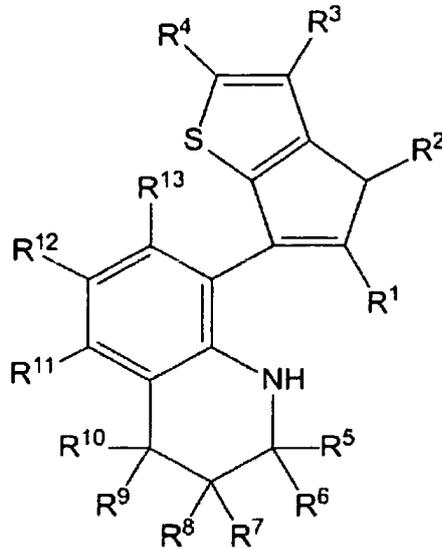
- 35 R¹, R², R³, R⁴ y R⁵ son independientemente hidrógeno o alquilo C₁-C₂₀, preferentemente hidrógeno o metilo. Más preferentemente, R¹, R², R³, R⁴ y R⁵ son independientemente hidrógeno o metilo, a condición de que al menos uno de R³ y R⁴ sea metilo; y R⁵ sea metilo.

Preferentemente, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹, R¹⁰, R¹¹, R¹² y R¹³ son independientemente hidrógeno.

El compuesto de metal de transición de fórmula 1 incluye preferentemente los sustituyentes mencionados anteriormente con el fin de controlar los entornos electrónico y estérico alrededor del metal.

- 40 Por otra parte, el compuesto de metal de transición de fórmula 1 puede obtenerse a partir de un compuesto precursor representado por la siguiente fórmula 1-a:

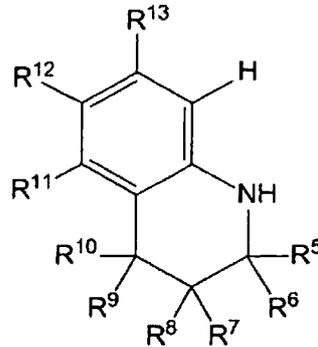
[Fórmula 1-a]



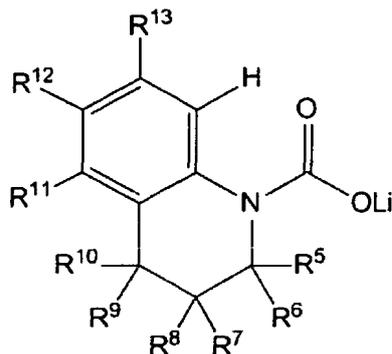
En la fórmula 1-a, R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^9 , R^{10} , R^{11} , R^{12} y R^{13} son como se han definido en la fórmula 1.

- 5 A este respecto, el compuesto precursor de fórmula 1-a puede prepararse mediante un procedimiento que comprende: (a) hacer reaccionar un derivado de tetrahidroquinolina representado por la siguiente fórmula 1-b con alquil litio y añadir dióxido de carbono para preparar un compuesto representado por la siguiente fórmula 1-c; y (b) hacer reaccionar el compuesto de fórmula 1-c con alquil litio, añadir un compuesto representado por la siguiente fórmula 1-d y, después, tratar con un ácido:

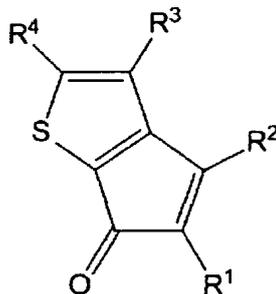
[Fórmula 1-b]



[Fórmula 1-c]



[Fórmula 1-d]



En las fórmulas 1-a, 1-b y 1-c R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^9 , R^{10} , R^{11} , R^{12} y R^{13} son como se han definido en la fórmula 1.

5 En las fórmulas 1-a, 1-b y 1-c, R^1 , R^2 , R^3 , R^4 y R^5 son independientemente hidrógeno o alquilo C_1 - C_{20} , preferentemente hidrógeno o metilo. Más preferentemente, R^1 , R^2 , R^3 , R^4 y R^5 son independientemente hidrógeno o metilo, a condición de que al menos uno de R^3 y R^4 sea metilo; y R^5 sea metilo. Preferentemente, R^6 , R^7 , R^8 , R^9 , R^{10} , R^{11} , R^{12} y R^{13} son independientemente hidrógeno. De esta manera, el compuesto precursor es ventajoso para asegurar la fácil accesibilidad y reactividad de un material de partida y controlar los entornos electrónico y estérico para el compuesto de metal de transición deseado de fórmula 1.

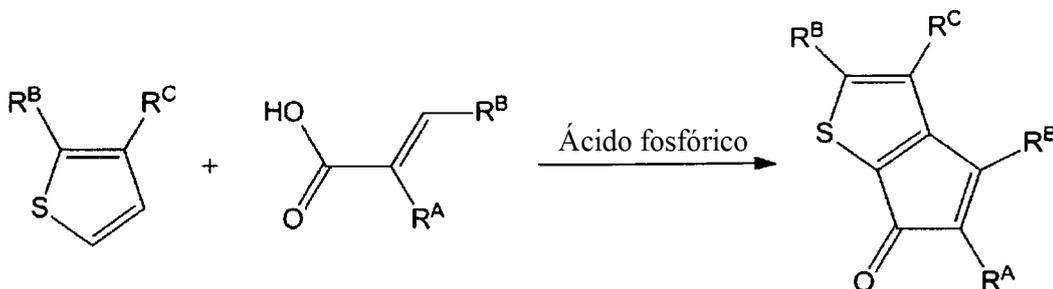
10 La etapa (a) implicó hacer reaccionar un derivado de tetrahydroquinolina de fórmula 1-b con alquil litio y después añadir dióxido de carbono para formar un compuesto de fórmula 1-c, procedimiento que puede lograrse mediante los procedimientos desvelados en los documentos conocidos (*Tetrahedron Lett.* 1985, 26, 5935; *Tetrahedron* 1986, 42, 2571; y *J. Chem. SC. Perkin Trans.* 1989, 16).

15 En la etapa (b), el compuesto de fórmula 1-c se hizo reaccionar con alquil litio para activar la desprotonación y producir un compuesto de orto-litio, que después se hizo reaccionar con un compuesto de fórmula 1-d y se trató con un ácido para obtener un precursor para el compuesto de metal de transición de fórmula 1-a.

20 El procedimiento de producción de un compuesto de orto-litio mediante la reacción entre el compuesto de fórmula 1-c y alquil litio puede entenderse a partir de los documentos conocidos (*Organometallics* 2007, 27, 6685; y la Patente Coreana de N.º de Registro 2008-0065868). En la presente invención, el compuesto de orto-litio se hizo reaccionar con un compuesto de fórmula 1-d y se trató con un ácido para producir un precursor para el compuesto de metal de transición de fórmula 1-a.

25 El compuesto de fórmula 1-d puede prepararse mediante una diversidad de procedimientos conocidos. Por ejemplo, el siguiente Esquema 1 puede usarse para preparar el precursor para el compuesto de metal de transición de la presente invención con facilidad en un procedimiento de una sola etapa, que es económicamente beneficioso al usar materiales de partida económicos (*J. Organomet. Chem.*, 2005, 690, 4213).

[Esquema 1]



30 Por otra parte, puede emplearse una diversidad de procedimientos conocidos para sintetizar el compuesto de metal de transición de fórmula 1 a partir del precursor para el compuesto de metal de transición representado por la fórmula 1-a obtenido mediante el procedimiento de preparación indicado anteriormente. De acuerdo con una realización de la presente invención, se añadieron 2 equivalentes de alquil litio al precursor para el compuesto de metal de transición de fórmula 1-a para inducir la desprotonación para producir un compuesto de dilitio del anión ciclopentadienilo y el anión amida y, después, se añadió $(Q^1)(Q^2)MCl_2$ al compuesto de dilitio para eliminar 2 equivalentes de LiCl, preparando de este modo el compuesto de metal de transición de fórmula 1.

35 De acuerdo con otra realización de la presente invención, el compuesto de fórmula 1-a se hizo reaccionar con $M(NMe_2)_4$ para eliminar 2 equivalentes de $HNMe_2$ y producir un compuesto de metal de transición de fórmula 1, en

la que tanto Q¹ como Q² son NMe₂. Después, el compuesto de metal de transición se hizo reaccionar con Me₃SiCl o Me₂SiCl₂ para reemplazar el ligando de NMe₂ por un ligando de cloro.

Por otra parte, la composición de catalizador para la polimerización de olefinas de acuerdo con la presente invención comprende además un compuesto de metal de transición representado por la fórmula 2.

- 5 El compuesto de metal de transición de fórmula 2 puede ser un compuesto de metaloceno conocido en la técnica relacionada de la presente invención. En particular, el uso del compuesto de metal de transición de fórmula 2 en combinación con el compuesto de metal de transición de fórmula 1 hace posible controlar el peso molecular y la distribución del peso molecular del polímero en amplios intervalos y proporciona una poliolefina con buenas características de copolimerización. En otras palabras, el uso del compuesto de metal de transición de fórmula 1 proporciona una poliolefina con un peso molecular más alto que el uso del compuesto de metal de transición de fórmula 2, pero una combinación del compuesto de metal de transición de fórmula 1 y el compuesto de metal de transición de fórmula 2 puede utilizarse para preparar una poliolefina con propiedades en un intervalo más amplio.

10 En la fórmula 2, M unido a X es cualquier elemento seleccionado entre los elementos de los Grupos 3 a 10 de la tabla periódica, preferentemente un elemento del Grupo 4, más preferentemente titanio (Ti), circonio (Zr) o hafnio (Hf).

Adicionalmente, X es alquilo C₁-C₂₀, alquilsililo C₁-C₂₀, sililalquilo C₁-C₂₀, cicloalquilo C₃-C₂₀, arilo C₆-C₂₀, aril C₆-C₂₀, alquilo C₁-C₂₀, alquil C₁-C₂₀, arilo C₆-C₂₀, arilsililo C₆-C₂₀, sililarilo C₆-C₂₀, alcoxi C₁-C₂₀, alquilsiloxi C₁-C₂₀, ariloxi C₆-C₂₀, halógeno o amina; preferentemente metilo, etilo, metoxi, fenoxi, halógeno, dimetilamino o dietilamino.

15 Cp¹ y Cp² son independientemente un ligando con una cadena principal de ciclopentadienilo, preferentemente ciclopentadienilo, indenilo o fluorenilo.

B no se coordina con el M unido a X pero actúa como una unión entre Cp¹ y Cp². Preferentemente, B tiene un grupo alquilsililo C₁-C₂₀, un grupo cicloalquilo C₃-C₂₀, un grupo arilo C₆-C₂₀, un grupo aril C₆-C₂₀, un grupo alquilo C₁-C₂₀, un grupo alquil C₁-C₂₀, arilo C₆-C₂₀ o un átomo de hidrógeno que está unido a carbono (C), silicio (Si) o germanio (Ge). Más preferentemente, B es dimetilsilileno, dietilsilileno, difenilsilileno o etileno.

20 Como se ha descrito anteriormente, la composición de catalizador comprende el compuesto de metal de transición de fórmula 1 y el compuesto de metal de transición de fórmula 2.

El contenido de los compuestos de metal de transición puede determinarse teniendo en consideración la actividad de los compuestos, las condiciones para el procedimiento de polimerización y así sucesivamente. De acuerdo con la presente invención, la composición de catalizador puede comprender el compuesto de metal de transición de fórmula 2 en una relación molar (basada en la relación molar del átomo de metal de transición) de 1:0,05 a 1:20, preferentemente de 1:0,07 a 1:15, más preferentemente de 1:0,1 a 1:10, con respecto al compuesto de metal de transición de fórmula 1.

25 Por otra parte, la composición de catalizador de la presente invención puede comprender adicionalmente un compuesto cocatalizador. El compuesto cocatalizador es para activar los compuestos de metal de transición de fórmula 1 y 2. Por tanto, puede usarse cualquier tipo de compuesto como compuesto cocatalizador, sin limitación en su construcción, a condición de que pueda activar los compuestos de metal de transición sin deteriorar la actividad catalítica del catalizador de la presente invención.

De acuerdo con una realización de la presente invención, el compuesto cocatalizador es preferentemente al menos uno seleccionado entre el grupo que consiste en compuestos representados por la siguiente fórmula 3, 4 o 5.

40 [Fórmula 3] $-\text{Al}(\text{R}^{31})_a-\text{O}-$

En la fórmula 3, R³¹ es independientemente un radical halógeno, un radical hidrocarbilo C₁-C₂₀ o un radical hidrocarbilo C₁-C₂₀ sustituido con halógeno; y a es un número entero de 2 o superior.

[Fórmula 4] $\text{D}(\text{R}^{41})_3$

45 En la fórmula 4, D es aluminio (Al) o boro (B); y R⁴¹ es independientemente un radical halógeno, un radical hidrocarbilo C₁-C₂₀ o un radical hidrocarbilo C₁-C₂₀ sustituido con halógeno.

[Fórmula 5] $[\text{L}-\text{H}]^+[\text{Z}(\text{A})_4]^-$ o $[\text{L}]^+[\text{Z}(\text{A})_4]^-$

En la fórmula 5, L es un ácido de Lewis neutro o catiónico; Z es un elemento del Grupo 13; y A es independientemente un radical arilo C₆-C₂₀ o alquilo C₁-C₂₀ que tiene al menos un átomo de hidrógeno sustituido con un radical halógeno, un radical hidrocarbilo C₁-C₂₀, un radical alcoxi C₁-C₂₀ o un radical ariloxi C₆-C₂₀.

50 A este respecto, el compuesto cocatalizador de fórmula 3 no está específicamente limitado en su construcción, a condición de que sea alquilaluminoxano. Preferentemente, el compuesto cocatalizador de fórmula 3 puede ser metilaluminoxano, etilaluminoxano, butilaluminoxano, hexilaluminoxano, octilaluminoxano, decilaluminoxano, etc.

Adicionalmente, el compuesto cocatalizador de fórmula 4 puede ser trialkilaluminio (por ejemplo, trimetilaluminio, trietilaluminio, tributilaluminio, trihexilaluminio, trioctilaluminio, tridecilaluminio, etc.); alcóxido de dialquilaluminio (por ejemplo, metóxido de dimetilaluminio, metóxido de dietilaluminio, metóxido de dibutilaluminio, etc.); haluro de dialquilaluminio (por ejemplo, cloruro de dimetilaluminio, cloruro de dietilaluminio, cloruro de dibutilaluminio, etc.); dialcóxido de alquilaluminio (por ejemplo, de dimetóxido de metilaluminio, dimetóxido de etilaluminio, dimetóxido de butilaluminio, etc.); dihaluro de alquilaluminio (por ejemplo, dicloruro de metilaluminio, dicloruro de etilaluminio, dicloruro de butilaluminio, etc.); trialkil boro (por ejemplo, trimetil boro, trietil boro, triisobutil boro, tripropil boro, tributil boro, etc.); o tris-pentafluorofenil boro.

Adicionalmente, el compuesto cocatalizador de fórmula 5 puede ser tetraquis(pentafluorofenil)borato de trimetilamonio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de trietilamonio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de tripropilamonio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de tri(n-butil)amonio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de tri(sec-butil)amonio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio, n-butil tris(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio, bencil tris(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetraquis(4-(t-butildimetilsilil)-2,3,5,6-tetrafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetraquis(4-(t-triisopropilsilil)-2,3,5,6-tetrafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio, pentafluorofenoxi tris(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de N,N-dietilanilinio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetil-2,4,6-trimetilanilinio, tetraquis(2,3,5,6-tetrafluorofenil)borato de N,N-dimetilamonio, tetraquis(2,3,4,6-tetrafluorofenil)borato de N,N-dietilamonio, tetraquis(2,3,4,6-tetrafluorofenil)borato de tripropilamonio, tetraquis(2,3,4,6-tetrafluorofenil)borato de tri(n-butil)amonio, tetraquis(2,3,4,6-tetrafluorofenil)borato de dimetil(t-butil)amonio, tetraquis(2,3,4,6-tetrafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetraquis(2,3,4,6-tetrafluorofenil)borato de N,N-dimetil-2,4,6-trimetilanilinio y así sucesivamente.

El compuesto cocatalizador de fórmula 5 también puede ser dialquilamonio (por ejemplo, tetraquis(pentafluorofenil)borato de di-(i-propil)amonio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de dicitohexilamonio, etc.); trialkilfosfonio (por ejemplo, tetraquis(pentafluorofenil)borato de trifenilfosfonio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de tri(o-tolil)fosfonio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de tri(2,6-dimetilfenil)fosfonio, etc.); dialquiloxonio (por ejemplo, tetraquis(pentafluorofenil)borato de difeniloxonio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de di(o-tolil)oxonio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de di(2,6-dimetilfenil)oxonio, etc.); dialquilsulfonio (por ejemplo, tetraquis(pentafluorofenil)borato de difenilsulfonio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de di(o-tolil)sulfonio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de bis(2,6-dimetilfenil)sulfonio, etc.); o sales de carbonio (por ejemplo, tetraquis(pentafluorofenil)borato de tropilio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de trifenilmetilcarbenio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de benceno(diazonio), etc.)

De acuerdo con la presente invención, para que el compuesto cocatalizador muestre el efecto de activación potenciado, las condiciones se proporcionan preferentemente de la siguiente manera: en la fórmula 3, R³¹ es metilo, etilo, n-butilo o isobutilo; en la fórmula 4, D es aluminio (Al) y R⁴¹ es metilo o isobutilo; o D es boro (B) y R⁴¹ es pentafluorofenilo; y en la fórmula 5, [L-H]⁺ es un catión dimetilanilinio, [Z(A)₄]⁻ es [B(C₆F₅)₄]⁻ y [L]⁺ es [(C₆H₅)₃C]⁺.

La cantidad añadida del compuesto cocatalizador puede determinarse teniendo en consideración la cantidad necesaria de cocatalizador para la activación suficiente de los compuestos de metal de transición de fórmula 1 y 2.

En cuanto al contenido del compuesto cocatalizador, la relación molar de un metal en el compuesto cocatalizador con respecto a un mol de un metal de transición en los compuestos de metal de transición de fórmula 1 y 2 es de 1:1 a 1:100.000, preferentemente de 1:1 a 1:10.000, más preferentemente de 1:1 a 1:5.000.

Más específicamente, el compuesto cocatalizador de fórmula 3 puede usarse en una relación molar de 1:1 a 1:100.000, preferentemente de 1:5 a 1:50.000, más preferentemente de 1:10 a 1:20.000 con respecto a los compuestos de metal de transición.

Adicionalmente, el compuesto cocatalizador de fórmula 4, donde D es boro (B), puede usarse en una relación molar de 1:1 a 1:100, preferentemente de 1:1 a 1:10, más preferentemente de 1:1 a 1:3, con respecto a los compuestos de metal de transición.

Aunque depende de la cantidad de agua en el sistema de polimerización, el compuesto cocatalizador de fórmula 4, donde D es el aluminio (Al), puede usarse en una relación molar de 1:1 a 1:1000, preferentemente de 1:1 a 1:500, más preferentemente de 1:1 a 1:100, con respecto a los compuestos de metal de transición.

Adicionalmente, el compuesto cocatalizador de fórmula 5 puede usarse en una relación molar de 1:1 a 1:100, preferentemente de 1:1 a 1:10, más preferentemente de 1:1 a 1:4 con respecto a los compuestos de metal de transición.

Por otra parte, la composición de catalizador de la presente invención puede ser un catalizador en el que el compuesto de metal de transición de fórmula 1 y el compuesto de metal de transición de fórmula 2 están unidos por separado o simultáneamente a la superficie de un soporte.

A este respecto, el soporte como se usa en el presente documento puede ser cualquier tipo de soporte inorgánico u orgánico utilizado en la preparación de un catalizador en la técnica relacionada de la presente invención.

De acuerdo con una realización de la presente invención, el soporte puede ser SiO₂, Al₂O₃, MgO, MgCl₂, CaCl₂, ZrO₂, TiO₂, B₂O₃, CaO, ZnO, BaO, ThO₂, SiO₂-Al₂O₃, SiO₂-MgO, SiO₂-TiO₂, SiO₂-V₂O₅, SiO₂-CrO₂O₃, SiO₂-TiO₂-MgO, bauxita, zeolita, almidón, ciclodextrina o un polímero sintético.

5 Preferentemente, el soporte incluye grupos hidroxilo en su superficie y puede ser al menos un soporte seleccionado entre el grupo que consiste en sílice, sílice-alúmina y sílice-magnesia.

La composición de catalizador puede ser un catalizador que contenga tanto el compuesto de metal de transición de fórmula 1 como el compuesto de metal de transición de fórmula 2 en un mismo soporte; o un catalizador que contenga el compuesto de metal de transición de fórmula 1 en un soporte y el compuesto de metal de transición de fórmula 2 en otro soporte. Adicionalmente, el compuesto cocatalizador puede soportarse en cada soporte o añadirse por separado mientras que está en un estado no soportado.

10 El procedimiento de soporte para el compuesto de metal de transición en un soporte puede incluir: un procedimiento para soportar directamente el compuesto de metal de transición en un soporte deshidratado; un procedimiento para pretratar el soporte con el compuesto cocatalizador y después añadir el compuesto de metal de transición; un procedimiento para soportar el compuesto de metal de transición en un soporte y después añadir el compuesto cocatalizador para el tratamiento posterior del soporte; o un procedimiento para hacer reaccionar el compuesto de metal de transición con el compuesto cocatalizador y después añadir un soporte.

De acuerdo con una realización de la presente invención, el disolvente que se usa en el procedimiento de soporte es, por ejemplo, disolventes a base de hidrocarburos alifáticos (por ejemplo, pentano, hexano, heptano, octano, nonano, decano, undecano, dodecano, etc.); disolventes a base de hidrocarburos aromáticos (por ejemplo, benceno, monoclorobenceno, diclorobenceno, triclorobenceno, tolueno, etc.); disolventes a base de hidrocarburos alifáticos halogenados (por ejemplo, diclorometano, triclorometano, dicloroetano, tricloroetano, etc.); o mezclas de los mismos.

En términos de la eficacia del procedimiento para soportar el compuesto de metal de transición en un soporte, el procedimiento de soporte puede realizarse preferentemente a una temperatura de -70 a 200 °C, preferentemente de -50 a 150 °C, más preferentemente de 0 a 100 °C.

25 De acuerdo con otra realización de la presente invención, se proporciona un procedimiento para preparar una poliolefina que comprende polimerizar al menos un monómero a base de olefina en presencia de la composición de catalizador mencionada anteriormente.

A este respecto, el monómero a base de olefina no está específicamente limitado y puede incluir cualquier tipo de monómeros de olefinas utilizados generalmente en la técnica relacionada de la presente invención.

30 De acuerdo con una realización de la presente invención, el monómero a base de olefina es al menos uno seleccionado entre el grupo que consiste en α -olefina C₂-C₂₀, diolefina C₁-C₂₀, ciclo-olefina C₃-C₂₀, ciclo-diolefina C₃-C₂₀ y estireno sustituido o sin sustituir.

Preferentemente, el monómero a base de olefina puede ser α -olefina C₂-C₂₀, incluyendo etileno, propileno, 1-buteno, 1-penteno o 1-hexeno; diolefina C₁-C₂₀, incluyendo 1,3-butadieno, 1,4-pentadieno o 2-metil-1,3-butadieno; cicloolefina C₃-C₂₀ o cicloolefina, incluyendo ciclopenteno, ciclohexeno, ciclopentadieno, ciclohexadieno, norborneno o metil-2-norborneno; estireno sustituido que tiene un grupo alquilo C₁-C₁₀, alcoxi, halógeno, amina, sililo o haloalquilo unido a estireno o a un anillo de fenilo de estireno; o mezclas de los mismos.

La etapa de polimerización puede realizarse a modo de polimerización en solución, gas, en masa o suspensión.

40 En la etapa de polimerización realizada en la fase de solución o suspensión, puede usarse el disolvente o el monómero a base de olefina en sí como medio.

El disolvente que se usa en la etapa de polimerización puede ser disolventes a base de hidrocarburos alifáticos (por ejemplo, butano, isobutano, pentano, hexano, heptano, octano, nonano, decano, undecano, dodecano, ciclopentano, metilciclopentano, ciclohexano, etc.); disolventes a base de hidrocarburos aromáticos (por ejemplo, benceno, monoclorobenceno, diclorobenceno, triclorobenceno, tolueno, xileno, clorobenceno, etc.); disolventes a base de hidrocarburos alifáticos halogenados (por ejemplo, diclorometano, triclorometano, cloroetano, dicloroetano, tricloroetano, 1,2-dicloroetano, etc.); o mezclas de los mismos.

En la etapa de polimerización, la cantidad añadida del catalizador no está limitada específicamente y puede determinarse dentro de un intervalo que permita una reacción de polimerización suficiente del monómero dependiendo de si el procedimiento se realiza a modo de polimerización en suspensión, solución, gas o en masa.

50 De acuerdo con la presente invención, la cantidad añadida del catalizador es de 10⁻⁸ a 1 mol/l, preferentemente de 10⁻⁷ a 10⁻¹ mol/l, más preferentemente de 10⁻⁷ a 10⁻² mol/l, en base a la concentración del metal principal (M) de los compuestos de metal de transición por unidad de volumen (l) del monómero.

Adicionalmente, la etapa de polimerización puede realizarse a modo de reacción de tipo de lote, de tipo semicontinuo o de tipo continuo.

Las condiciones de temperatura y presión para la etapa de polimerización no están limitadas específicamente y pueden determinarse teniendo en consideración la eficiencia de la reacción de polimerización dependiendo de los tipos de la reacción y del reactor utilizado.

5 De acuerdo con la presente invención, la etapa de polimerización puede realizarse a una temperatura de -50 a 500 °C, preferentemente de 0 a 400 °C, más preferentemente de 0 a 300 °C. Adicionalmente, la etapa de polimerización puede realizarse a una presión de 1 a 3000 atm, preferentemente de 1 a 1000 atm, más preferentemente 1 a 500 atm.

10 Usando la composición de catalizador anteriormente mencionada, el procedimiento de preparación de poliolefina de acuerdo con la presente invención puede controlar las características estructurales finas del copolímero en un amplio intervalo con facilidad, proporcionando de ese modo fácilmente una poliolefina con las propiedades deseadas.

15 En otras palabras, la poliolefina obtenida mediante el procedimiento de preparación puede tener una distribución de peso molecular (Pm/Nm) de 3 a 25, preferentemente de 3 a 15, más preferentemente de 3,5 a 10; y un peso molecular promedio en peso (Pm) de 10.000 o más, preferentemente de 10.000 a 1.000.000, más preferentemente de 50.000 a 1.000.000, mucho más preferentemente de 100.000 a 800.000.

Por otra parte, el procedimiento de preparación de poliolefina de acuerdo con la presente invención puede comprender adicionalmente, además de las etapas mencionadas anteriormente, una etapa conocida por los expertos en la materia antes o después de las etapas anteriormente mencionadas, que no se proporcionan para limitar el procedimiento de preparación de la presente invención.

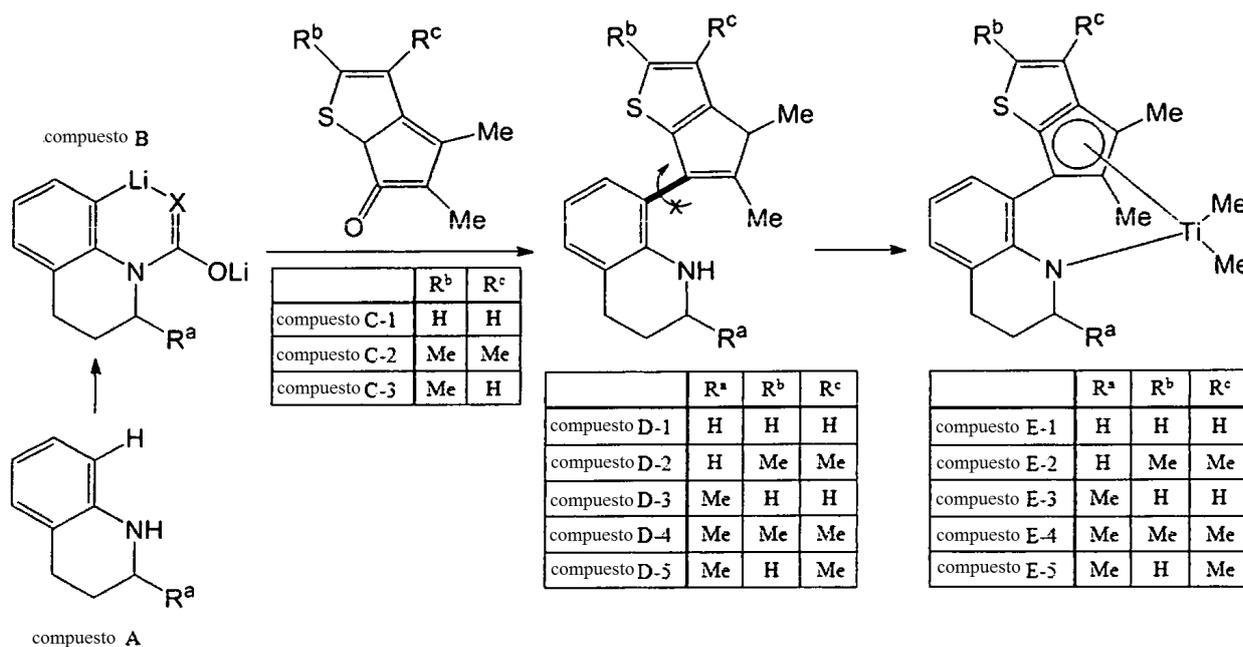
20 En lo sucesivo en el presente documento, se proporcionará una descripción detallada en cuanto a la presente invención de acuerdo con las realizaciones preferidas, que se proporcionan a modo de ilustración solamente y no pretenden limitar el ámbito de la presente invención.

25 Los siguientes procedimientos de síntesis (i) y (ii) para el precursor y el compuesto de metal de transición se realizaron en una atmósfera de gas inerte, tal como nitrógeno o argón, de acuerdo con los siguientes Esquemas 2 y 3, usando las técnicas convencionales de Schlenk y de caja de manipulación con guantes.

Los compuestos individuales del Esquema 2 vienen con diferentes sustituyentes. Los sustituyentes se presentan en la tabla que se proporciona debajo del correspondiente compuesto (por ejemplo, el compuesto D-2 indica un compuesto que tiene un átomo de hidrógeno para R^a y un grupo metilo para R^b y R^c).

30 En el Esquema 2, el compuesto C (C-1, C-2 o C-3) se sintetizó mediante un procedimiento conocido (*J. Organomet. Chem.*, 2005, 690, 4213).

[Esquema 2]



(i) Síntesis de precursor**<Ejemplo i-1> Síntesis de precursor D-1**

Un matraz de Schlenk que contenía 1,2,3,4-tetrahidroquinolina (1,00 g, 7,51^ommol) y éter dietílico (16 ml) se enfrió en un baño frío a -78 °C y se agitó mientras se añadía lentamente n-butil litio (3,0 ml, 7,5^ommol, en solución 2,5 M en hexano) en atmósfera de nitrógeno. Después de una agitación de una hora a -78 °C, el matraz se calentó gradualmente hasta la temperatura ambiente. Precipitó un sólido de color amarillento claro y el gas butano se retiró a través de un burbujeador. El matraz se enfrió de nuevo a -78 °C y se abasteció con dióxido de carbono. Tras la inyección de dióxido de carbono, la solución de tipo suspensión se convirtió en una solución homogénea transparente. Después de una agitación de una hora a -78 °C, el matraz se calentó gradualmente hasta -20 °C, mientras se retiraba el dióxido de carbono adicional a través del burbujeador para que quedase un sólido de color blanco como precipitado.

Se añadieron secuencialmente tetrahidrofurano (0,60 g, 8,3^ommol) y t-butil litio (4,9 ml, 8,3^ommol, solución 1,7 M en pentano) a -20 °C en la atmósfera de nitrógeno y el matraz se agitó durante aproximadamente 2 horas. Posteriormente, se añadió una solución de tetrahidrofurano (19 ml) que contenía cloruro de litio y el compuesto C-1 (1,06 g, 6,38^ommol) en la atmósfera de nitrógeno. El matraz se agitó a -20 °C durante una hora y después se calentó gradualmente hasta la temperatura ambiente. Después de una agitación de una hora a la temperatura ambiente, se añadió agua (15 ml) para interrumpir la reacción. La solución se trasladó a un embudo de decantación para extraer la fase orgánica. La fase orgánica extraída se puso en un embudo de decantación y después se añadió ácido clorhídrico (2 N, 40 ml). Después de agitar la solución durante aproximadamente 2 minutos, se añadió lentamente una solución acuosa de carbonato ácido de sodio (60 ml) para neutralizar la solución. La fase orgánica se separó y se retiró del agua con sulfato de magnesio anhidro para eliminar el disolvente y proporcionar un producto pegajoso. El producto obtenido de este modo se purificó mediante cromatografía en columna de gel de sílice usando un disolvente mixto de hexano y acetato de etilo (v/v, 50:1) para proporcionar 77,2 mg del compuesto deseado (rendimiento del 43 %).

En el espectro de RMN ¹H del producto final, se observó un conjunto de dos señales en una relación de 1:1, como resultado de la dificultad de rotación alrededor del enlace carbono-carbono (marcado como una línea gruesa en el Esquema 2) entre el fenileno y el ciclopentadieno. En el siguiente espectro de RMN ¹³C, los valores entre paréntesis son valores de desplazamiento químico divididos debido a la dificultad de rotación.

RMN ¹H (C₆D₆): δ 7,22 y 7,17 (d a, J = 7,2 Hz, 1H), 6,88 (s, 2H), 6,93 (d, J = 7,2 Hz, 1H), 6,73 (t a, J = 7,2 Hz, 1H), 3,84 y 3,80 (s, 1H, NH), 3,09 y 2,98 (c, J = 8,0 Hz, 1H, CHMe), 2,90-2,75 (a, 2H, CH₂), 2,65-2,55 (a, 2H, CH₂), 1,87 (s, 3H, CH₃), 1,70-1,50 (m, 2H, CH₂), 1,16 (d, J = 8,0 Hz, 3H, CH₃) ppm.

RMN ¹³C (C₆D₆): 151,64 (151,60), 147,74 (147,61), 146,68, 143,06, 132,60, 132,30, 129,85, 125,02, 121,85, 121,72, 119,74, 116,87, 45,86, 42,54, 28,39, 22,89, 16,32, 14,21 ppm.

<Ejemplo i-2> Síntesis de precursor D-2

Los procedimientos se realizaron de la misma manera que se ha descrito en el Ejemplo i-1, a excepción de que se usó el compuesto C-2 en lugar del compuesto C-1 para sintetizar el compuesto precursor D-2. El rendimiento fue del 53 %.

En el espectro de RMN ¹H del producto final, se observó un conjunto de dos señales en una relación de 1:1, como resultado de la dificultad de rotación alrededor del enlace carbono-carbono (marcado como una línea gruesa en el Esquema 2) entre el fenileno y el ciclopentadieno.

RMN ¹H (C₆D₆): δ 7,23 (d, J = 7,2 Hz, 1H), 6,93 (d, J = 7,2 Hz, 1H), 6,74 (t a, J = 7,2 Hz, 1H), 4,00 y 3,93 (s, 1H, NH), 3,05 (c a, J = 8,0 Hz, 1H, CHMe), 3,00-2,80 (a, 2H, CH₂), 2,70-2,50 (a, 2H, CH₂), 2,16 (s, 3H, CH₃), 2,04 (s a, 3H, CH₃), 1,91 (s, 3H, CH₃), 1,75-1,50 (m, 2H, CH₂), 1,21 (d, J = 8,0 Hz, 3H, CH₃) ppm.

RMN ¹³C (C₆D₆): 151,60 (151,43), 145,56 (145,36), 143,08, 141,43, 132,90, 132,68, 132,43, 129,70, 121,63, 120,01, 116,77, 46,13, 42,58, 28,42, 22,97, 15,06, 14,19, 14,08, 12,70 ppm.

<Ejemplo i-3> Síntesis de precursor D-3

Los procedimientos se realizaron de la misma manera que se ha descrito en el Ejemplo i-1, a excepción de que se usó tetrahidroquinolina en lugar de 1,2,3,4-tetrahidroquinolina para sintetizar el compuesto precursor D-3. El rendimiento fue del 63 %.

En el espectro de RMN ¹H del producto final, una determinada señal se dividió en un conjunto de cuatro señales en una relación de 1:1:1:1, como resultado de la dificultad de girar alrededor del enlace carbono-carbono (marcado como una línea gruesa en el Esquema 2) entre el fenileno y el ciclopentadieno y la isomería relacionada con la existencia de dos centros quirales.

RMN ¹H (C₆D₆): δ 7,33, 7,29, 7,22 y 7,17 (d, J = 7,2 Hz, 1H), 6,97 (d, J = 7,2 Hz, 1H), 6,88 (s, 2H), 6,80-6,70 (m, 1H), 3,93 y 3,86 (s, 1H, NH), 3,20-2,90 (m, 2H, NCHMe, CHMe), 2,90-2,50 (m, 2H, CH₂), 1,91, 1,89 y 1,86 (s, 3H, CH₃), 1,67-1,50 (m, 1H, CH₂), 1,50-1,33 (m, 1H, CH₂), 1,18, 1,16 y 1,14 (s, 3H, CH₃), 0,86, 0,85 y 0,80 (d, J = 8,0 Hz, 3H, CH₃) ppm.

RMN ¹³C (C₆D₆): 151,67, 147,68 (147,56, 147,38), 147,06 (146,83, 146,28, 146,10), 143,01 (142,88), 132,99

(132,59), 132,36 (131,92), 129,69, 125,26 (125,08, 124,92, 124,83), 122,03, 121,69 (121,60, 121,28), 119,74 (119,68, 119,46), 117,13 (117,07, 116,79, 116,72), 47,90 (47,73), 46,04 (45,85), 31,00 (30,92, 30,50), 28,00 (27,83, 27,64), 23,25 (23,00), 16,38 (16,30), 14,63 (14,52, 14,18) ppm.

<Ejemplo i-4> Síntesis de Precursor D-4

- 5 Los procedimientos se realizaron de la misma manera que se ha descrito en el Ejemplo i-1, a excepción de que se usaron el compuesto C-2 y tetrahydroquinaldina en lugar del compuesto C-1 y 1,2,3,4-tetrahydroquinolina para sintetizar el compuesto precursor D-4. El rendimiento fue del 63 %.

En el espectro de RMN ¹H del producto final, una determinada señal se dividió en un conjunto de cuatro señales en una relación de 1:1:1:1, como resultado de la dificultad de girar alrededor del enlace carbono-carbono (marcado como una línea gruesa en el Esquema 2) entre el fenileno y el ciclopentadieno y la isomería relacionada con la existencia de dos centros quirales.

10 RMN ¹H (C₆D₆): δ 7,32, 7,30, 7,22 y 7,19 (d, J = 7,2 Hz, 1H), 6,97 (d, J = 7,2 Hz, 1H), 6,85-6,65 (m, 1H), 4,10-3,90 (s, 1H, NH), 3,30-2,85 (m, 2H, NCHMe, CHMe), 2,85-2,50 (m, 2H, CH₂), 2,15 (s, 3H, CH₃), 2,02 (s, 3H, CH₃), 1,94, 1,92 y 1,91 (s, 3H, CH₃), 1,65-1,50 (m, 1H, CH₂), 1,50-1,33 (m, 1H, CH₂), 1,22, 1,21, 1,20 y 1,19 (s, 3H, CH₃), 1,10-0,75 (m, 3H, CH₃) ppm.

15 RMN ¹³C (C₆D₆): 151,67 (151,57), 145,58 (145,33, 145,20), 143,10 (143,00, 142,89), 141,62 (141,12), 134,08 (133,04), 132,84 (132,70, 136,60), 132,50 (132,08), 129,54, 121,52 (121,16), 119,96 (119,71), 117,04 (116,71), 47,90 (47,78), 46,29 (46,10), 31,05 (30,53), 28,02 (28,67), 23,37 (23,07), 15,22 (15,04), 14,87 (14,02, 14,21), 12,72 (12,67) ppm.

20 <Ejemplo i-5> Síntesis de precursor D-5

Los procedimientos se realizaron de la misma manera que se ha descrito en el Ejemplo i-1, a excepción de que se usaron el compuesto C-3 y tetrahydroquinaldina en lugar del compuesto C-1 y 1,2,3,4-tetrahydroquinolina para sintetizar el compuesto precursor D-5. El rendimiento fue del 48 %.

En el espectro de RMN ¹H del producto final, una determinada señal se dividió en un conjunto de cuatro señales en una relación de 1:1:1:1, como resultado de la dificultad de girar alrededor del enlace carbono-carbono (marcado como una línea gruesa en el Esquema 2) entre el fenileno y el ciclopentadieno y la isomería relacionada con la existencia de dos centros quirales.

25 RMN ¹H (C₆D₆): δ 7,32, 7,29, 7,22 y 7,18 (d, J = 7,2 Hz, 1H), 6,96 (d, J = 7,2 Hz, 1H), 6,84-6,68 (m, 1H), 6,60 (d, J = 7,2 Hz, 1H), 4,00-3,92 (s, 1H, NH), 3,30-2,90 (m, 2H, NCHMe, CHMe), 2,90-2,55 (m, 2H, CH₂), 2,27 (s, 3H, CH₃), 1,94, 1,91 y 1,89 (s, 3H, CH₃), 1,65-1,54 (m, 1H, CH₂), 1,54-1,38 (m, 1H, CH₂), 1,23, 1,22 y 1,20 (s, 3H, CH₃), 1,00-0,75 (m, 3H, CH₃) ppm.

30 RMN ¹³C (C₆D₆): 151,51, 145,80, 145,64, 145,45, 144,40, 144,22, 143,76, 143,03, 142,91, 139,78, 139,69, 139,52, 133,12, 132,74, 132,52, 132,11, 129,59, 121,52, 121,19, 120,75, 120,47, 119,87, 119,69, 116,99, 116,76, 47,90, 47,77, 46,43, 46,23, 32,55, 30,98, 30,51, 27,95, 27,67, 23,67, 23,31, 23,06, 16,52, 15,01, 14,44, 14,05 ppm.

35 (ii) Síntesis del compuesto de metal de transición

< Ejemplo ii-1> Síntesis del compuesto de metal de transición E-1

En una caja seca, el compuesto D-1 (0,10 g, 0,36°mmol) sintetizado en el Ejemplo i-1 y éter dimetílico se pusieron en un matraz de fondo redondo y se enfriaron hasta a -30 °C. Se añadió gradualmente N-butil litio (solución 2,5 M en hexano, 0,2 g, 0,71°mmol) al matraz con agitación para activar la reacción a -30 °C durante 2 horas. Calentado hasta la temperatura ambiente, el matraz se agitó durante más de 3 horas para la reacción. Después de enfriarse de nuevo a -30 °C, al matraz se le añadieron metil litio (solución 1,6 M en éter dietílico, 0,33 g, 0,71°mmol) y después TiCl₄•DME (DME: dimetoxietano, 10 g, 0,36°mmol). El matraz, mientras se calentaba hasta la temperatura ambiente, se agitó durante 3 horas y después se le retiró el disolvente usando una línea de vacío. Se usó pentano para extraer el compuesto. La retirada del disolvente produjo 0,085 g del compuesto final en forma de un polvo de color marrón (rendimiento del 60 %).

40 RMN ¹H (C₆D₆): δ 7,09 (d, J = 7,2 Hz, 1H), 6,91 (d, J = 7,2 Hz, 1H), 6,81 (t, J = 7,2 Hz, 1H), 6,74 (s, 2H), 4,55 (dt, J = 14, 5,2 Hz, 1H, NCH₂), 4,38 (dt, J = 14, 5,2 Hz, 1H, NCH₂), 2,50-2,30 (m, 2H, CH₂), 2,20 (s, 3H), 1,68 (s, 3H), 1,68 (quintete, J = 5,2 Hz, CH₂), 0,72 (s, 3H, TiMe), 0,38 (s, 3H, TiMe) ppm.

50 RMN ¹³C{¹H} (C₆D₆): 161,46, 142,43, 140,10, 133,03, 130,41, 129,78, 127,57, 127,34, 121,37, 120,54, 120,51, 120,34, 112,52, 58,50, 53,73, 49,11, 27,59, 23,27, 13,19, 13,14 ppm.

<Ejemplo ii-2> Síntesis del compuesto de metal de transición E-2

Los procedimientos se realizaron de la misma manera que se ha descrito en el Ejemplo ii-1, a excepción de que se usó el compuesto D-2 en lugar del compuesto D-1 para sintetizar el compuesto de metal de transición E-2. El rendimiento fue del 53 %.

55 RMN ¹H (C₆D₆): δ 7,10 (d, J = 7,2 Hz, 1H), 6,91 (d, J = 7,2 Hz, 1H), 6,81 (t, J = 7,2 Hz, 1H), 4,58 (dt, J = 14, 5,2 Hz, 1H, NCH₂), 4,42 (dt, J = 14, 5,2 Hz, 1H, NCH₂), 2,50-2,38 (m, 2H, CH₂), 2,32 (s, 3H), 2,11 (s, 3H), 2,00 (s, 3H), 1,71 (s, 3H), 1,67 (quintete, J = 5,2 Hz, CH₂), 0,72 (s, 3H, TiMe), 0,38 (s, 3H, TiMe) ppm.

RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6): 161,58, 141,36, 138,41, 137,20, 132,96, 129,70, 127,53, 127,39, 126,87, 121,48, 120,37, 120,30, 113,23, 56,50, 53,13, 49,03, 27,64, 23,34, 14,21, 13,40, 12,99, 12,94 ppm. Cálculo anal. ($\text{C}_{22}\text{H}_{27}\text{NSTi}$): C, 68,56; H, 7,06; N, 3,63. Encontrado: C, 68,35 H, 7,37 N, 3,34 %.

<Ejemplo ii-3> Síntesis del compuesto de metal de transición E-3

- 5 Los procedimientos se realizaron de la misma manera que se ha descrito en el Ejemplo ii-1, a excepción de que se usó el compuesto D-3 en lugar del compuesto D-1 para sintetizar el compuesto de metal de transición E-3. El rendimiento fue del 51 %. El producto final se identificó como una mezcla 1:1 (la dirección del radical cíclico tiofeno a la dirección del radical metilo en tetrahidroquinolina).
- 10 RMN ^1H (C_6D_6): δ 7,11 y 7,08 (d, $J = 7,2$ Hz, 1H), 6,96 y 6,95 (d, $J = 7,2$ Hz, 1H), 6,82 y 6,81 (t, $J = 7,2$ Hz, 1H), 6,77 y 6,76 (d, $J = 7,2$ Hz, 1H), 6,74 y 6,73 (d, $J = 7,2$ Hz, 1H), 5,42 (m, 1H, NCH), 2,75-2,60 (m, 1H, CH_2), 2,45-2,25 (m, 1H, CH_2), 2,24 y 2,18 (s, 3H), 1,73 y 1,63 (s, 3H), 1,85-1,50 (m, 2H, CH_2), 1,17 y 1,15 (d, $J = 4,8$ Hz, 3H), 0,76 y 0,70 (s, 3H, TiMe), 0,42 y 0,32 (s, 3H, TiMe) ppm.
- 15 RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6): 159,58, 159,28, 141,88, 141,00, 139,63, 138,98, 134,45, 130,85, 130,50, 129,59, 129,50, 129,47, 127,23, 127,20, 127,17, 127,11, 120,77, 120,70, 120,40, 120,00, 119,96, 119,91, 118,76, 118,57, 113,90, 110,48, 59,61, 56,42, 55,75, 51,96, 50,11, 49,98, 27,41, 27,11, 21,89, 20,09, 19,67, 12,94, 12,91, 12,65 ppm.

<Ejemplo ii-4> Síntesis del compuesto de metal de transición E-4

- 20 Los procedimientos se realizaron de la misma manera que se ha descrito en el Ejemplo ii-1, a excepción de que se usó el compuesto D-4 en lugar del compuesto D-1 para sintetizar el compuesto de metal de transición E-4. El rendimiento fue del 57 %. El producto final se identificó como una mezcla 1:1 (la dirección del radical cíclico tiofeno a la dirección del radical metilo en tetrahidroquinolina).
- RMN ^1H (C_6D_6): δ 7,12 y 7,10 (d, $J = 7,2$ Hz, 1H), 6,96 y 6,94 (d, $J = 7,2$ Hz, 1H), 6,82 y 6,81 (t, $J = 7,2$ Hz, 1H), 5,45 (m, 1H, NCH), 2,75-2,60 (m, 1H, CH_2), 2,45-2,20 (m, 1H, CH_2), 2,34 y 2,30 (s, 3H), 2,10 (s, 3H), 1,97 (s, 3H), 1,75 y 1,66 (s, 3H), 1,85-1,50 (m, 2H, CH_2), 1,20 (d, $J = 6,8$ Hz, 3H), 0,76 y 0,72 (s, 3H, TiMe), 0,44 y 0,35 (s, 3H, TiMe) ppm.
- 25 RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6): 160,13, 159,86, 141,33, 140,46, 138,39, 137,67, 136,74, 134,83, 131,48, 129,90, 129,78, 127,69, 127,65, 127,60, 127,45, 126,87, 126,81, 121,34, 121,23, 120,21, 120,15, 119,15, 118,93, 114,77, 111,60, 57,54, 55,55, 55,23, 51,73, 50,43, 50,36, 27,83, 27,67, 22,37, 22,31, 20,53, 20,26, 14,29, 13,51, 13,42, 13,06, 12,80 ppm.

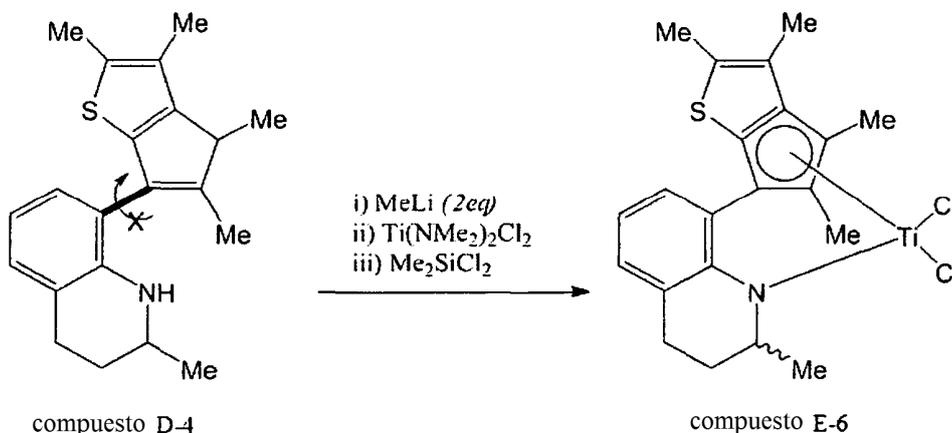
<Ejemplo ii-5> Síntesis del compuesto de metal de transición E-5

- 30 Los procedimientos se realizaron de la misma manera que se ha descrito en el Ejemplo ii-1, a excepción de que se usó el compuesto D-5 en lugar del compuesto D-1 para sintetizar el compuesto de metal de transición E-5. El rendimiento fue del 57 %. El producto final se identificó como una mezcla 1:1 (la dirección del radical cíclico tiofeno a la dirección del radical metilo en tetrahidroquinolina).
- 35 RMN ^1H (C_6D_6): δ 7,12 y 7,09 (d, $J = 7,2$ Hz, 1H), 6,96 y 6,94 (d, $J = 7,2$ Hz, 1H), 6,82 y 6,80 (t, $J = 7,2$ Hz, 1H), 6,47 y 6,46 (d, $J = 7,2$ Hz, 1H), 6,45 y 6,44 (d, $J = 7,2$ Hz, 1H), 5,44 (m, 1H, NCH), 2,76-2,60 (m, 1H, CH_2), 2,44-2,18 (m, 1H, CH_2), 2,28 y 2,22 (s, 3H), 2,09 (s, 3H), 1,74 y 1,65 (s, 3H), 1,88-1,48 (m, 2H, CH_2), 1,20 y 1,18 (d, $J = 7,2$ Hz, 3H), 0,77 y 0,71 (s, 3H, TiMe), 0,49 y 0,40 (s, 3H, TiMe) ppm.
- 40 RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6): 159,83, 159,52, 145,93, 144,90, 140,78, 139,93, 139,21, 138,86, 135,26, 131,56, 129,69, 129,57, 127,50, 127,46, 127,38, 127,24, 121,29, 121,16, 120,05, 119,96, 118,90, 118,74, 117,99, 117,74, 113,87, 110,38, 57,91, 55,31, 54,87, 51,68, 50,27, 50,12, 34,77, 27,58, 27,27, 23,10, 22,05, 20,31, 19,90, 16,66, 14,70, 13,11, 12,98, 12,68 ppm.

<Ejemplo ii-6> Síntesis del compuesto de metal de transición E-6

El compuesto de metal de transición E-6 se sintetizó de acuerdo con el siguiente Esquema 3.

[Esquema 3]



Se añadió metil litio (1,63 g, 3,55^ommol, solución 1,6 M en éter dietílico) gota a gota a una solución en éter dietílico (10 ml) que contenía el compuesto D-4 (0,58 g, 1,79^ommol). La solución se agitó durante una noche a la temperatura ambiente y se enfrió hasta -30 °C. Después, se añadió Ti(NMe₂)₂Cl₂ (0,37 g, 1,79^ommol) de una sola vez. Después de una agitación de 3 horas, a la solución se le retiró todo el disolvente con una bomba de vacío. El sólido obtenido de este modo se disolvió en tolueno (8 ml) y se añadió Me₂SiCl₂ (1,16 g, 8,96^ommol) a la solución. La solución se agitó a 80 °C durante 3 días y el disolvente se retiró con una bomba de vacío para obtener un compuesto sólido de color rojizo (0,59 g, rendimiento del 75 %). El espectro de RMN ¹H mostró la existencia de dos compuestos estereoestructurales en una relación de 2:1.

5 RMN ¹H (C₆D₆): δ 7,10 (t, J = 4,4 Hz, 1H), 6,90 (d, J = 4,4 Hz, 2H), 5,27 y 5,22 (m, 1H, NCH), 2,54-2,38 (m, 1H, CH₂), 2,20-2,08 (m, 1H, CH₂), 2,36 y 2,35 (s, 3H), 2,05 y 2,03 (s, 3H), 1,94 y 1,93 (s, 3H), 1,89 y 1,84 (s, 3H), 1,72-1,58 (m, 2H, CH₂), 1,36-1,28 (m, 2H, CH₂), 1,17 y 1,14 (d, J = 6,4, 3H, CH₃) ppm.

10 RMN ¹³C{¹H} (C₆D₆): 162,78, 147,91, 142,45, 142,03, 136,91, 131,12, 130,70, 130,10, 128,90, 127,17, 123,39, 121,33, 119,87, 54,18, 26,48, 21,74, 17,28, 14,46, 14,28, 13,80, 13,27 ppm.

15 (iii) Preparación de catalizador soportado

<Ejemplo iii-1>

En una caja de manipulación con guantes, el compuesto de metal de transición E-4 del Ejemplo ii-4 (0,015 g, 37,5^oμmol) y dicloruro de bisindenilcirconio (Ind₂ZrCl₂, 0,015 g, 37,5^oμmol, suministrado por Strem) se pusieron en un matraz Schlenk (100 ml). Después de que el matraz se sacara de la caja de manipulación con guantes, se añadieron lentamente aproximadamente 5,1 ml de metilaluminoxano (una solución que contenía el 10 % en peso de metilaluminoxano en tolueno, 7,5^ommol de Al, suministrado por Albemarle) a 10 °C. El matraz se agitó a 10 °C durante 10 minutos y a 25 °C durante 60 minutos más.

25 Aparte de eso, se puso sílice (XPO-2412, 0,5 g, suministrado por Grace) en otro matraz Schlenk (100 ml) la caja de manipulación con guantes y se añadió lentamente al matraz una solución que contenía el compuesto de metal de transición y el metilaluminoxano. Posteriormente, el matraz se agitó a 0 °C durante aproximadamente una hora, a 65 °C durante aproximadamente una hora más y después a 25 °C durante aproximadamente 24 horas más.

La solución resultante obtenida de este modo se secó al vacío, para proporcionar 0,8 g de un catalizador soportado fluido.

<Ejemplo iii-2>

30 Los procedimientos se realizaron de la misma manera que se ha descrito en el Ejemplo iii-1, a excepción de que se usó el compuesto de metal de transición E-6 del Ejemplo ii-6 en lugar del compuesto de metal de transición E-4 para producir 0,75 g de un catalizador soportado.

<Ejemplo iii-3>

35 Se preparó un catalizador en el que el compuesto de metal de transición E-4 y dicloruro de bisindenilcirconio se soportaron por separado en un soporte diferente de la siguiente manera.

En primer lugar, se realizaron los procedimientos de la misma manera que se ha descrito en el Ejemplo iii-1, a excepción de que se usó el compuesto de metal de transición E-4 (0,03 g, 75^oμmol) sin dicloruro de bisindenilcirconio para proporcionar 0,77 g de un catalizador soportado.

40 Aparte de eso, los procedimientos se realizaron de la misma manera que se ha descrito en el Ejemplo iii-1, a excepción de que se usó dicloruro de bisindenilcirconio (0,029 g, 75^oμmol) sin el compuesto de metal de transición

E-4, para proporcionar 0,82 g de un catalizador soportado.

<Ejemplo comparativo iii-1>

5 Los procedimientos se realizaron de la misma manera que se ha descrito en el Ejemplo iii-1, a excepción de que se usó el compuesto de metal de transición E-4 (0,03 g, 75° μ mol) sin dicloruro de bisindenilcirconio para proporcionar 0,77 g de un catalizador soportado.

<Ejemplo comparativo iii-2>

Los procedimientos se realizaron de la misma manera que se ha descrito en el Ejemplo iii-1, a excepción de que se usó dicloruro de bisindenilcirconio (0,029 g, 75° μ mol) sin el compuesto de metal de transición E-4 para proporcionar 0,82 g de un catalizador soportado.

10 **(iv) Preparación de poliolefina**

La reacción de polimerización individual se realizó en un autoclave hermético usando cantidades necesarias de un disolvente deshidratado para la polimerización, compuestos de metal de transición, un compuesto cocatalizador y monómeros para la copolimerización.

15 Después de la finalización de la polimerización, el producto polimérico se midió con respecto al peso molecular y la distribución del peso molecular mediante CEM (cromatografía de exclusión molecular) (instrumento: PL-GPC220 suministrado por Agilent) y el punto de fusión mediante CDB (calorimetría diferencial de barrido) (instrumento: Q200 suministrado por TA Instruments). Las propiedades medidas de los polímeros individuales se presentan en las siguientes Tablas 1 y 2.

<Ejemplo iv-1: Polimerización usando catalizador no soportado>

20 Se purgó un autoclave (capacidad: 2 l, acero inoxidable) con nitrógeno a la temperatura ambiente y se llenó con 1 l de n-hexano como disolvente para la polimerización. Después, se añadieron aproximadamente 10 ml de metilaluminoxano (una solución que contenía el 10 % en peso de metilaluminoxano en tolueno, 15°mmol de Al, suministrada por Albemarle).

25 Al autoclave se le añadieron, posteriormente, el compuesto de metal de transición E-4 (3,75° μ mol, en tolueno) y dicloruro de bisindenilcirconio (3,75° μ mol, en tolueno).

El autoclave se calentó hasta 70 °C, se le proporcionó gas de etileno y se mantuvo a la presión parcial del etileno de 600 kPa para permitir una reacción de polimerización durante 30 minutos.

30 Después de la finalización de la reacción de polimerización, la solución resultante se enfrió a la temperatura ambiente y se retiró el gas de etileno sobrante. Posteriormente, el polvo de polietileno dispersado en el disolvente se separó por filtración y se secó en un horno de vacío a 80 °C durante al menos 15 horas para proporcionar un polietileno (112 g).

<Ejemplo iv-2: Polimerización usando catalizador no soportado>

35 Los procedimientos se realizaron de la misma manera que se ha descrito en el Ejemplo iv-1, a excepción de que se usó el compuesto de metal de transición E-6 del Ejemplo ii-6 en lugar del compuesto de metal de transición E-4 para producir un polietileno (95 g).

<Ejemplo iv-3: Polimerización usando catalizador no soportado>

Los procedimientos se realizaron de la misma manera que se ha descrito en el Ejemplo iv-1, a excepción de que se suministró adicionalmente 1-octeno (50 ml) después de la adición de n-hexano como disolvente para la polimerización al autoclave para proporcionar un polietileno (130 g).

40 **<Ejemplo iv-4: Polimerización usando catalizador no soportado>**

Los procedimientos se realizaron de la misma manera que se ha descrito en el Ejemplo iv-2, a excepción de que se suministró adicionalmente 1-octeno (50 ml) después de la adición de n-hexano como disolvente para la polimerización al autoclave para proporcionar un polietileno (110 g).

<Ejemplo comparativo iv-1: Polimerización usando catalizador no soportado>

45 Los procedimientos se realizaron de la misma manera que se ha descrito en el Ejemplo iv-1, a excepción de que se añadió el compuesto de metal de transición E-4 a un volumen total de 7,5° μ mol sin usar dicloruro de bisindenilcirconio, para proporcionar un polietileno (110 g).

<Ejemplo comparativo iv-2: Polimerización usando catalizador no soportado>

Los procedimientos se realizaron de la misma manera que se ha descrito en el Ejemplo iv-1, a excepción de que se añadió dicloruro de bisindenilcirconio a un volumen total de 7,5 μmol sin usar el compuesto de metal de transición E-4, para proporcionar un polietileno (95 g).

5 **<Ejemplo iv-5: Polimerización usando catalizador soportado>**

Se purgó un autoclave (capacidad: 2 l, acero inoxidable) con nitrógeno a la temperatura ambiente y se llenó con 1 l de n-hexano como disolvente para la polimerización. Después, se añadieron secuencialmente 2 mmol de triisobutil aluminio (suministrado por Aldrich) y 0,1 g del catalizador soportado del Ejemplo iii-1.

10 El autoclave se calentó hasta 70 °C, se le proporcionó gas de etileno y se mantuvo a la presión parcial del etileno de 700 kPa para permitir una reacción de polimerización durante una hora.

Después de la finalización de la reacción de polimerización, la solución resultante se enfrió a la temperatura ambiente y se retiró el gas de etileno sobrante. Posteriormente, el polvo de polietileno dispersado en el disolvente se separó por filtración y se secó en un horno de vacío a 80 °C durante al menos 15 horas para producir un polietileno (120 g).

15 **<Ejemplo iv-6: Polimerización usando catalizador soportado>**

Los procedimientos se realizaron de la misma manera que se ha descrito en el Ejemplo iv-5, a excepción de que se usó el catalizador soportado del Ejemplo iii-2 en lugar del catalizador soportado del Ejemplo iii-1, para proporcionar un polietileno (90 g).

<Ejemplo iv-7: Polimerización usando catalizador soportado>

20 Los procedimientos se realizaron de la misma manera que se ha descrito en el Ejemplo iv-5, a excepción de que se inyectó 1-hexeno adicional (10 ml) después de la adición de n-hexano como disolvente para la polimerización al autoclave, para proporcionar un polietileno (80 g).

<Ejemplo iv-8: Polimerización usando catalizador soportado>

25 Los procedimientos se realizaron de la misma manera que se ha descrito en el Ejemplo iv-6, a excepción de que se inyectó 1-hexeno adicional (10 ml) después de la adición de n-hexano como disolvente para la polimerización al autoclave, para proporcionar un polietileno (65 g).

<Ejemplo iv-9: Polimerización usando catalizador soportado>

30 Los procedimientos se realizaron de la misma manera que se ha descrito en el Ejemplo iv-5, a excepción de que se usó el catalizador soportado del Ejemplo iii-3 (añadiendo secuencialmente 0,05 g del catalizador soportado que contenía el compuesto de metal de transición E-4 y 0,05 g del catalizador soportado que contenía dicloruro de bisindenilcirconio) en lugar del catalizador soportado del Ejemplo iii-1, para proporcionar un polietileno (100 g).

<Ejemplo comparativo iv-3: Polimerización usando catalizador soportado>

35 Los procedimientos se realizaron de la misma manera que se ha descrito en el Ejemplo iv-5, a excepción de que se usaron 0,1 g del catalizador soportado del Ejemplo Comparativo iii-1 en lugar del catalizador soportado del Ejemplo iii-1, para proporcionar un polietileno (90 g).

<Ejemplo comparativo iv-4: Polimerización usando catalizador soportado>

Los procedimientos se realizaron de la misma manera que se ha descrito en el Ejemplo iv-5, a excepción de que se usaron 0,1 g del catalizador soportado del Ejemplo Comparativo iii-2 en lugar del catalizador soportado del Ejemplo iii-1, para proporcionar un polietileno (90 g).

40 [Tabla 1]

	Catalizador	Actividad (kg-PE)/(mmol-metal)(hora)	Peso molecular (Pm) (x10 ³)	Distribución de peso molecular (Pm/Pn)	Punto de fusión (°C)
Ejemplo iv-1	(E-4) + (Ind ₂ ZrCl ₂)	29,9	445	4,21	134
Ejemplo iv-2	(E-6) + (Ind ₂ ZrCl ₂)	25,3	421	3,83	133
Ejemplo iv-3	(E-4) + (Ind ₂ ZrCl ₂)	34,7	310	4,64	78
Ejemplo iv-4	(E-6) + (Ind ₂ ZrCl ₂)	29,3	290	4,03	86

(continuación)

	Catalizador	Actividad (kg-PE)/(mmol-metal)(hora)	Peso molecular (Pm) (x10 ³)	Distribución de peso molecular (Pm/Pn)	Punto de fusión (°C)
Ejemplo comparativo iv-1	(E-4)	29,3	883	2,18	135
Ejemplo comparativo iv-2	(Ind ₂ ZrCl ₂)	25,3	284	2,84	135

[Tabla 2]

	Catalizador	Actividad (kg-PE)/(mmol-metal)(hora)	Peso molecular (Pm) (x10 ³)	Distribución de peso molecular (Pm/Pn)	Punto de fusión (°C)
Ejemplo iv-5	Ejemplo iii-1	1,2	426	7,85	135
Ejemplo iv-6	Ejemplo iii-2	0,9	386	7,24	134
Ejemplo iv-7	Ejemplo iii-1	0,8	280	8,35	128
Ejemplo iv-8	Ejemplo iii-1	0,7	265	7,51	130
Ejemplo iv-9	Ejemplo iii-3	1,0	410	6,57	135
Ejemplo comparativo iv-3	Ejemplo comparativo iii-1	0,9	3207	2,96	135
Ejemplo comparativo iv-4	Ejemplo comparativo iii-2	0,6	299	2,50	135

5 Como puede observarse a partir de las Tablas 1 y 2, en comparación con los Ejemplos Comparativos de los que las poliolefinas tenían una distribución de peso molecular reducida a 2 a 3, los Ejemplos que usaron los catalizadores de la presente invención proporcionaron poliolefinas con un mayor peso molecular y una distribución de peso molecular más amplia dentro del intervalo que no afecta a la actividad catalítica de los catalizadores.

10 Además, la presente invención hizo posible preparar poliolefinas con un amplio intervalo de propiedades al cambiar el punto de fusión a través de la copolimerización olefina-olefina.

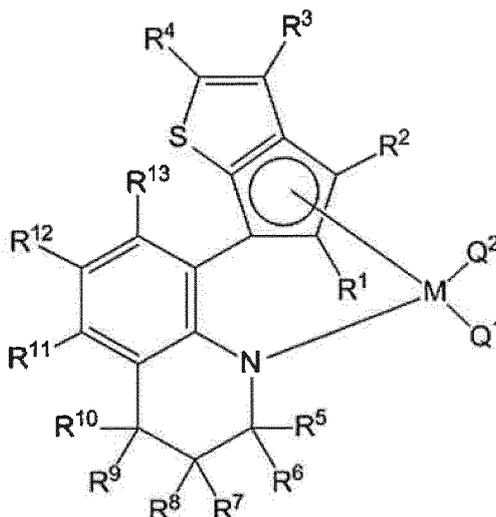
REIVINDICACIONES

1. Una composición de catalizador para la polimerización de olefinas, que comprende:

un compuesto de metal de transición representado por la siguiente fórmula 1; y

un compuesto de metal de transición representado por la siguiente fórmula 2:

[Fórmula 1]



5

en la que M unido a Q¹ y Q² es un metal de transición del Grupo 4;

Q¹ y Q² son independientemente un halógeno, alquilo C₁-C₂₀, alquenilo C₂-C₂₀, alquinilo C₂-C₂₀, arilo C₆-C₂₀, alquil C₁-C₂₀ arilo C₆-C₂₀, aril C₆-C₂₀ alquilo C₁-C₂₀, alquilamido C₁-C₂₀ o arilamido C₆-C₂₀;

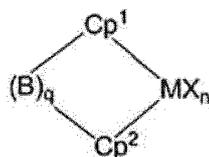
10

R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹ y R¹⁰ son independientemente hidrógeno; alquilo C₁-C₂₀ con o sin un grupo acetal, cetal o éter; alquenilo C₂-C₂₀ con o sin un grupo acetal, cetal o éter; alquil C₁-C₂₀ arilo C₆-C₂₀ con o sin un grupo acetal, cetal o éter; aril C₆-C₂₀ alquilo C₁-C₂₀ con o sin un grupo acetal, cetal o éter; o sililo C₁-C₂₀ con o sin un grupo acetal, cetal o éter; y

15

R¹¹, R¹² y R¹³ son independientemente hidrógeno; alquilo C₁-C₂₀ con o sin un grupo acetal, cetal o éter; alquenilo C₂-C₂₀ con o sin un grupo acetal, cetal o éter; alquil C₁-C₂₀ arilo C₆-C₂₀ con o sin un grupo acetal, cetal o éter; aril C₆-C₂₀ alquilo C₁-C₂₀ con o sin un grupo acetal, cetal o éter; sililo C₁-C₂₀ con o sin un grupo acetal, cetal o éter; alcoxi C₁-C₂₀; o ariloxi C₆-C₂₀,

[Fórmula 2]



20

en la que M unido a X es uno cualquiera seleccionado entre los elementos de los Grupos 3 a 10 de la tabla periódica;

X es alquilo C₁-C₂₀, alquilsililo C₁-C₂₀, sililalquilo C₁-C₂₀, cicloalquilo C₃-C₂₀, arilo C₆-C₂₀, aril C₆-C₂₀ alquilo C₁-C₂₀, alquil C₁-C₂₀ arilo C₆-C₂₀, arilsililo C₆-C₂₀, sililarilo C₆-C₂₀, alcoxi C₁-C₂₀, alquilsiloxi C₁-C₂₀, ariloxi C₆-C₂₀, halógeno o amina;

25

n es un número entero de 1 a 5;

Cp¹ y Cp² son independientemente un ligando con una cadena principal de ciclopentadienilo;

B es dimetilsilileno, dietilsilileno, difenilsilileno o etileno; y

q es un número entero de 0 a 4.

2. La composición de catalizador para la polimerización de olefinas según la reivindicación 1, en la que M unido a Q¹ y Q² es titanio (Ti), circonio (Zr) o hafnio (Hf);

Q¹ y Q² son independientemente metilo o cloro;

30

R¹, R², R³, R⁴ y R⁵ son independientemente hidrógeno o metilo; y
R⁶, R⁷, R⁸, R⁹, R¹⁰, R¹¹, R¹² y R¹³ son independientemente hidrógeno.

3. La composición de catalizador para la polimerización de olefinas según la reivindicación 2, en la que al menos uno de R³ y R⁴ es metilo; y R⁵ es metilo.
4. La composición de catalizador para la polimerización de olefinas según la reivindicación 1, en la que en la fórmula 2, M unido a X es titanio (Ti), circonio (Zr) o hafnio (Hf);
- 5 X es metilo, etilo, metoxi, fenoxi, halógeno, dimetilamino o dietilamino; Cp¹ y Cp² son independientemente ciclopentadienilo, indenilo o fluorenilo; y B es dimetilsilileno, dietilsilileno, difenilsilileno o etileno.
5. La composición de catalizador para la polimerización de olefinas según la reivindicación 1, en la que la composición de catalizador comprende el compuesto de metal de transición de fórmula 2 en una relación molar (basada en la relación molar de un átomo de metal de transición) de 1:0,05 a 1:20 con respecto al compuesto de metal de transición representado por la fórmula 1.
6. La composición de catalizador para la polimerización de olefinas según la reivindicación 1, que comprende adicionalmente al menos un compuesto cocatalizador seleccionado entre el grupo que consiste en compuestos representados por la siguiente fórmula 3, 4 o 5:
- 15 [Fórmula 3] $-\text{Al}(\text{R}^{31})-\text{O}]_a-$
 en la que R³¹ es independientemente un radical halógeno, un radical hidrocarbilo C₁-C₂₀ o un radical hidrocarbilo C₁-C₂₀ sustituido con halógeno; y a es un número entero de 2 o superior,
- [Fórmula 4] $\text{D}(\text{R}^{41})_3$
- 20 en la que D es aluminio (Al) o boro (B); y R⁴¹ es independientemente un radical halógeno, un radical hidrocarbilo C₁-C₂₀ o un radical hidrocarbilo C₁-C₂₀ sustituido con halógeno,
- [Fórmula 5] $[\text{L}-\text{H}]^+[\text{Z}(\text{A})_4]^-$ o $[\text{L}]^+[\text{Z}(\text{A})_4]^-$
 en la que L es un ácido de Lewis neutro o catiónico; Z es un elemento del Grupo 13; y
- 25 A es independientemente un radical arilo C₆-C₂₀ o alquilo C₁-C₂₀ que tiene al menos un átomo de hidrógeno sustituido con un radical halógeno, un radical hidrocarbilo C₁-C₂₀, un radical alcoxi C₁-C₂₀ o un radical ariloxi C₆-C₂₀.
7. La composición de catalizador para la polimerización de olefinas según la reivindicación 6, en la que en la fórmula 3, R³¹ es metilo, etilo, n-butilo o isobutilo;
- 30 en la fórmula 4, D es de aluminio y R⁴¹ es metilo o isobutilo; o D es boro y R⁴¹ es pentafluorofenilo; y en la fórmula 5, $[\text{L}-\text{H}]^+$ es un catión dimetilaniinio, $[\text{Z}(\text{A})_4]^-$ es $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ y $[\text{L}]^+$ es $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}]^+$.
8. La composición de catalizador para la polimerización de olefinas según la reivindicación 6, en la que el contenido del compuesto cocatalizador se proporciona de manera que una relación molar de un metal en el compuesto cocatalizador con respecto a un mol de un metal de transición en el compuesto de metal de transición de fórmula 1 o 2 es de 1:1 a 1:100.000.
- 35 9. La composición de catalizador para la polimerización de olefinas según la reivindicación 1, que comprende adicionalmente:
 un soporte para soportar el compuesto de metal de transición de fórmula 1 y el compuesto de metal de transición de fórmula 2 por separado o simultáneamente.
- 40 10. La composición de catalizador para la polimerización de olefinas según la reivindicación 9, en la que el soporte es al menos uno seleccionado entre el grupo que consiste en SiO₂, Al₂O₃, MgO, MgCl₂, CaCl₂, ZrO₂, TiO₂, B₂O₃, CaO, ZnO, BaO, ThO₂, SiO₂-Al₂O₃, SiO₂-MgO, SiO₂-TiO₂, SiO₂-V₂O₅, SiO₂-CrO₂O₃, SiO₂-TiO₂-MgO, bauxita, zeolita, almidón y ciclodextrina.
- 45 11. Un procedimiento para preparar una poliolefina, que comprende polimerizar al menos un monómero a base de olefina en presencia de la composición de catalizador según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10.
12. El procedimiento según la reivindicación 11, en el que el monómero a base de olefina es al menos uno seleccionado entre el grupo que consiste en α-olefina C₂-C₂₀, diolefina C₁-C₂₀, ciclo-olefina C₃-C₂₀ y ciclo-diolefina C₃-C₂₀.
- 50 13. El procedimiento según la reivindicación 11, en el que la etapa de polimerización se realiza a modo de polimerización en solución, gas, en masa o suspensión.
14. El procedimiento según la reivindicación 11, en el que la etapa de polimerización se realiza a una temperatura de

ES 2 596 717 T3

-50 a 500 °C y una presión de 101,325 a 303.975 kPa.

15. El procedimiento según la reivindicación 11, en el que la poliolefina tiene un peso molecular promedio en peso (Pm) de 10.000 a 1.000.000; y una distribución de peso molecular (Pm/Nm) de 3 a 25.