

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 596 719**

51 Int. Cl.:

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

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.04.2011 PCT/KR2011/002585**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **20.10.2011 WO11129594**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.04.2011 E 11769060 (2)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.08.2016 EP 2559714**

54 Título: **Procedimiento de preparación de un copolímero de olefin-dieno usando un compuesto de metal de transición que incluye un ligando de ciclopentadienilo de anillo condensado con tiofeno**

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-YEOL;
PARK, JI-HAE;
DO, SEUNG-HYUN;
KIM, HWA-KYU;
PARK, JAE-YOUNG y
YOON, SEUNG-WOONG

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 596 719 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

Procedimiento de preparación de un copolímero de olefin-dieno usando un compuesto de metal de transición que incluye un ligando de ciclopentadienilo de anillo condensado con tiofeno

Campo de la invención

- 5 La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar un copolímero de olefin-dieno usando un compuesto de metal de transición que contiene un ligando de ciclopentadienilo condensado con tiofeno.

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 metaloceno 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 Por otra parte, se ha sugerido una técnica para preparar un copolímero de olefina o un copolímero de olefina/dieno con propiedades deseadas usando una diversidad de catalizadores de metaloceno. Sin embargo, se usa inevitablemente un exceso del monómero de dieno debido a la reactividad característica del monómero de dieno, solo para reducir la velocidad de polimerización y la actividad del monómero de olefina, haciendo difícil el control de las propiedades del copolímero.

- 30 El documento EP 0 892 013 desvela un procedimiento para preparar un copolímero de olefin-dieno que comprende la polimerización de un monómero a base de olefina y un monómero a base de dieno en presencia de catalizadores tales como 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.

Organometallics 2002, 21, 2842-2855 desvela complejos de Ti-ciclopentadienilo. Se menciona que estos complejos deberían ser catalizadores prometedores para la polimerización de olefinas de tipo Ziegler-Natta.

- 40 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.

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-metalocenos de ligandos de ciclopentadienilo enlazado a tetrahidroquinolina y condensado con tiofeno para la copolimerización de etileno/alfa-olefina.

- 45 El documento US 2007/0225158 desvela un procedimiento para la preparación de un polímero de polipropileno (reivindicación 10 en combinación con la reivindicación dependiente 11), en el que se usa un catalizador del tipo dihalogenuros de ciclopentadienil- η -5, κ -N]-titanio [1,2,3,4-tetrahidroquinolin-8-il)sustituidos o compuestos de dimetilo (ejemplos 5, 7, 9, 11, 13, 15, 17, 19). El procedimiento es adecuado para la preparación de polímeros con un peso molecular (véase la tabla 1, página 16) y una densidad (véanse las tablas 2 y 4) específicos. Los ejemplos 22 y 23 en la página 16 desvelan la polimerización de olefinas distintas de propileno. Este documento también desvela una fórmula de Markush para los catalizadores utilizados en el procedimiento (reivindicación 5, fórmula 1).
50 Pueden encontrarse divulgaciones específicas para catalizadores utilizados en el procedimiento en los ejemplos 9, 15 y 17 en las páginas 13-15.

5 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.

10 El documento US 2005/0192418 desvela metalocenos heterocíclicos, un sistema catalítico que los contiene y un procedimiento para polimerizar monómeros polimerizables de adición con dicho sistema catalítico; los metalocenos heterocíclicos corresponden a la fórmula (I): $Y_iR^jZ_jMeQ_kP_l$ 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" 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 seudo 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.

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

Descripción de la invención

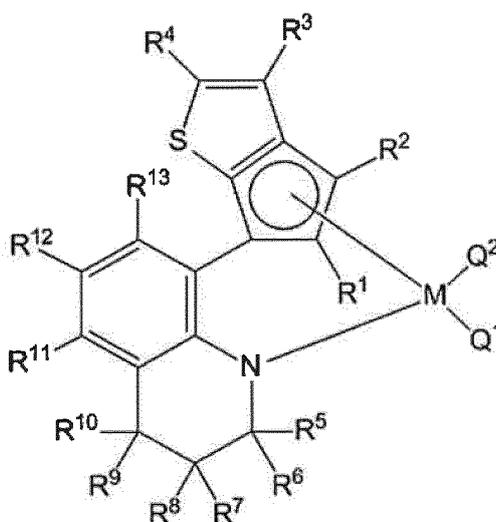
Problema técnico

25 Por tanto, un objeto de la presente invención es proporcionar un procedimiento para preparar un copolímero de olefin-dieno usando un catalizador que tiene una alta actividad catalítica para la copolimerización de monómeros de olefina y dieno y que permite controlar con facilidad las propiedades del producto copolimérico.

Solución técnica

30 Para lograr el objeto de la presente invención, se proporciona un procedimiento para preparar un copolímero de olefin-dieno que comprende polimerizar al menos un monómero a base de olefina y al menos un monómero a base de dieno en presencia de un catalizador que comprende un compuesto de metal de transición representado por la siguiente fórmula 1:

[Fórmula 1]



35 En la fórmula 1, M 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; alqueno 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; alqueno 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.

En el compuesto de metal de transición de fórmula 1, M 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.

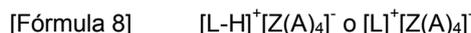
- 10 El catalizador puede comprender adicionalmente al menos un compuesto cocatalizador seleccionado entre el grupo que consiste en compuestos representados por la siguiente fórmula 6, 7 u 8.



En la fórmula 6, R⁶¹ 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.

- 15 [Fórmula 7] $\text{D(R}^{71}\text{)}_3$

En la fórmula 7, D es aluminio (Al) o boro (B); y R⁷¹ es independientemente un radical halógeno, un radical hidrocarbilo C₁-C₂₀ o un radical hidrocarbilo C₁-C₂₀ sustituido con halógeno.



- 20 En la fórmula 8, 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 cuanto al compuesto cocatalizador, en la fórmula 6, R⁶¹ es metilo, etilo, n-butilo o isobutilo. En la fórmula 7, D es aluminio y R⁷¹ es metilo o isobutilo; o D es boro y R⁷¹ es pentafluorofenilo. En la fórmula 8, [L-H]⁺ es un catión dimetililinio, [Z(A)₄]⁻ es [B(C₆F₅)₄]⁻, y [L]⁺ es [(C₆H₅)₃C]⁺.

- 25 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 es 1:1 a 1:100.000.

- 30 Adicionalmente, el catalizador puede comprender el compuesto de metal de transición de fórmula 1 unido a al menos un soporte 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-Mg bauxita, zeolita, almidón y ciclodextrina.

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

- 35 El monómero a base de dieno es al menos uno seleccionado entre el grupo que consiste en dieno conjugado C₄-C₂₀, dieno no conjugado alifático C₅-C₂₀, dieno no conjugado cíclico C₅-C₂₀ y dieno no conjugado aromático C₆-C₂₀.

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

Adicionalmente, la relación de contenido del monómero a base de dieno al monómero a base de olefina polymerizados en el copolímero de olefin-dieno es de 1:0,1 a 1:10.

- 40 Adicionalmente, el copolímero de olefin-dieno tiene un peso molecular promedio en peso de 10.000 a 1.000.000; y una distribución de peso molecular (Pm/Nm) de 1 a 10; y una densidad de 0,850 a 0,920 g/ml.

Efectos ventajosos

- 45 Al usar un nuevo compuesto de metal de transición como catalizador, el procedimiento de preparación para el copolímero de olefin-dieno de acuerdo con la presente invención puede no solo adquirir una alta actividad catalítica para la polimerización de monómeros de olefina y dieno para conseguir la alta eficiencia del procedimiento, sino también controlar fácilmente las características estructurales finas del copolímero, proporcionando de este modo un copolímero de olefin-dieno que tiene las propiedades deseadas con facilidad.

Descripción detallada de la invención

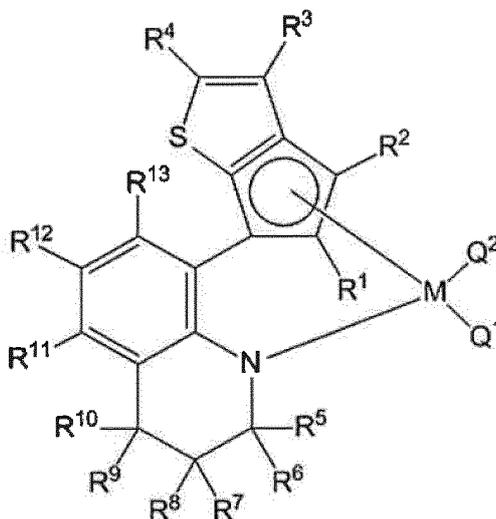
En lo sucesivo en el presente documento, se proporcionará una descripción en cuanto al procedimiento de preparación de un copolímero de olefin-dieno de acuerdo con las realizaciones de la presente invención.

En el curso de estudios repetidos acerca de los catalizadores para la polimerización de olefinas, los inventores de la presente invención han descubierto un nuevo ligando en el que un ligando 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. Además, han descubierto que un compuesto de metal de transición que comprende el ligando muestra una mayor actividad catalítica y proporciona un polímero con un peso molecular mayor que un compuesto de metal de transición no condensado con un ligando de tiofeno heterocíclico.

En particular, se ha revelado que el uso del compuesto de metal de transición que comprende el nuevo ligando en la preparación de copolímero de olefin-dieno hace que sea más fácil controlar las características estructurales finas del copolímero y, por tanto, permite la preparación de un copolímero de olefin-dieno que tiene un peso molecular alto, completando de este modo la presente invención.

De acuerdo con una realización de la presente invención, se proporciona un procedimiento para preparar un copolímero de olefin-dieno que comprende polimerizar al menos un monómero a base de olefina y al menos un monómero a base de dieno en presencia de un catalizador que comprende un compuesto de metal de transición representado por la siguiente fórmula 1:

[Fórmula 1]



En la fórmula 1, M es un metal de transición del Grupo 4;
 Q^1 y Q^2 son independientemente un halógeno, alquilo C_1-C_{20} , alquenilo C_2-C_{20} , alquinilo 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; alquenilo 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 C_6-C_{20} alquilo C_1-C_{20} con o sin un grupo acetal, cetal o éter; o sililo C_1-C_{20} con o sin un grupo acetal, cetal o éter; y
 R^{11}, R^{12} y R^{13} son independientemente hidrógeno; alquilo C_1-C_{20} con o sin un grupo acetal, cetal o éter; alquenilo 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 C_6-C_{20} alquilo C_1-C_{20} con o sin un grupo acetal, cetal o éter; sililo C_1-C_{20} con o sin un grupo acetal, cetal o éter; alcoxi C_1-C_{20} ; o ariloxi C_6-C_{20} .

En primer lugar, se describirán los catalizadores utilizados en el procedimiento de preparación de la presente invención.

El catalizador comprende un compuesto de metal de transición representado por la fórmula 1.

La composición de metal de transición de fórmula 1 se activa con un compuesto cocatalizador que se menciona a continuación para proporcionar actividad para la reacción de polimerización de olefina.

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 copolimerización de olefin-dieno que el compuesto de metal de transición no condensado con un ligando de tiofeno heterocíclico.

De acuerdo con la presente invención, en el compuesto de fórmula 1, 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} 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.

5 En el compuesto de la fórmula 1, M es preferentemente titanio (Ti), circonio (Zr) o hafnio (Hf).

Preferentemente, Q^1 y Q^2 son independientemente halógeno o alquilo C_1 - C_{20} . Más preferentemente, Q^1 y Q^2 son independientemente cloro o metilo.

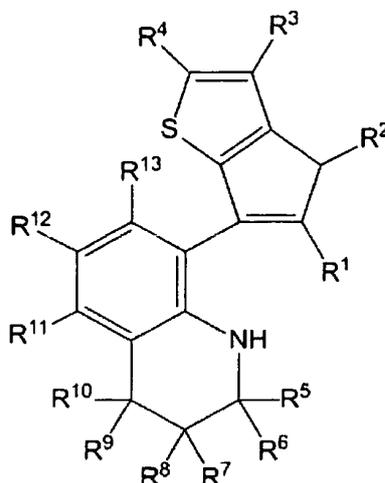
10 R^1 , R^2 , R^3 , R^4 y R^5 son independientemente hidrógeno o alquilo C_1 - C_{20} , preferentemente hidrógeno o metilo. Más preferentemente, R^1 , R^2 , R^3 , R^4 y R^5 son independientemente hidrógeno o metilo, a condición de que al menos uno de R^3 y R^4 sea metilo; y R^5 sea metilo.

Preferentemente, R^6 , R^7 , R^8 , R^9 , R^{10} , R^{11} , R^{12} y R^{13} son independientemente hidrógeno.

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.

15 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 2:

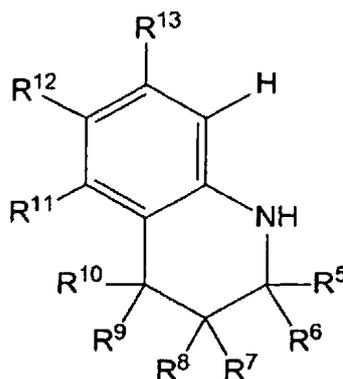
[Fórmula 2]



En la fórmula 2, 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.

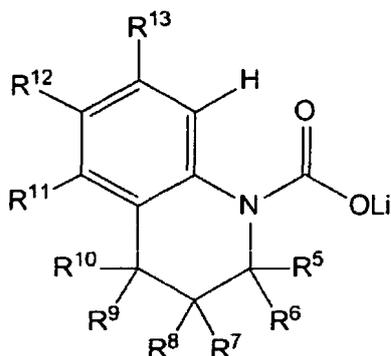
20 A este respecto, el compuesto precursor de fórmula 2 puede prepararse mediante un procedimiento que comprende: (a) hacer reaccionar un derivado de tetrahidroquinolina representado por la siguiente fórmula 3 con alquil litio y añadir dióxido de carbono para preparar un compuesto representado por la siguiente fórmula 4; y (b) hacer reaccionar el compuesto de fórmula 4 con alquil litio, añadir un compuesto representado por la siguiente fórmula 5 y, después, tratar con un ácido:

[Fórmula 3]

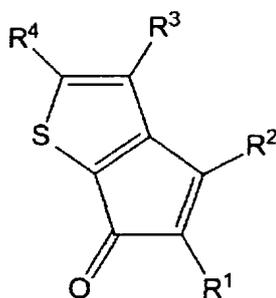


25

[Fórmula 4]



[Fórmula 5]



5 En las fórmulas 3, 4 y 5 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.

10 En las fórmulas 3, 4 y 5, 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.

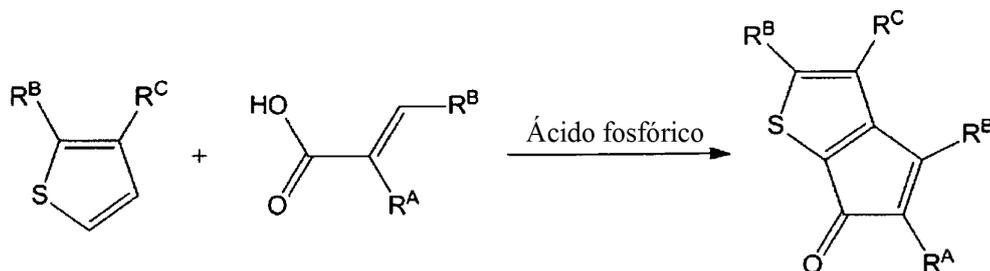
15 La etapa (a) implicó hacer reaccionar un derivado de tetrahydroquinolina de fórmula 3 con alquil litio y después añadir dióxido de carbono para formar un compuesto de fórmula 4, procedimiento que puede lograrse mediante los procedimientos desvelados en los documentos conocidos (*Tetrahedron Lett.* 1985, 26, 5935; *Tetrahedron* 1986, 42, 2571; y *J. Chem. SC. Perkin Trans.* 1989, 16).

En la etapa (b), el compuesto de fórmula 4 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 5 y se trató con un ácido para obtener un precursor para el compuesto de metal de transición de fórmula 2.

20 El procedimiento de producción de un compuesto de orto-litio mediante la reacción entre el compuesto de fórmula 4 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 5 y se trató con un ácido para producir un precursor para el compuesto de metal de transición de fórmula 2.

25 El compuesto de fórmula 5 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]



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 2 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 2 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.

De acuerdo con otra realización de la presente invención, el compuesto de fórmula 2 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 Q^1 como Q^2 son NMe_2 . Después, el compuesto de metal de transición se hizo reaccionar con Me_3SiCl o Me_2SiCl_2 para reemplazar el ligando de NMe_2 por un ligando de cloro.

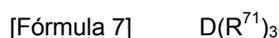
Por otra parte, el catalizador utilizado en el procedimiento de preparación de la presente invención puede comprender adicionalmente un compuesto cocatalizador.

El compuesto cocatalizador es para activar el compuesto de metal de transición de fórmula 1. Por tanto, puede usarse cualquier tipo de compuesto como compuesto cocatalizador, sin limitación en su construcción, a condición de que pueda activar el compuesto de metal de transición sin deteriorar la actividad catalítica del catalizador de la presente invención.

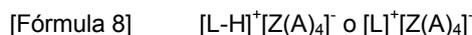
De acuerdo con una realización de la presente invención, el compuesto cocatalizador es preferentemente al menos uno seleccionado entre el grupo que consiste en compuestos representados por la siguiente fórmula 6, 7 u 8.



En la fórmula 6, R^{61} es independientemente un radical halógeno, un radical hidrocarbilo C_1-C_{20} o un radical hidrocarbilo C_1-C_{20} sustituido con halógeno; y a es un número entero de 2 o superior.



En la fórmula 7, D es aluminio (Al) o boro (B); y R^{71} es independientemente un radical halógeno, un radical hidrocarbilo C_1-C_{20} o un radical hidrocarbilo C_1-C_{20} sustituido con halógeno.



En la fórmula 8, L es un ácido de Lewis neutro o catiónico; Z es un elemento del Grupo 13; y A es independientemente un radical arilo C_6-C_{20} o alquilo C_1-C_{20} que tiene al menos un átomo de hidrógeno sustituido con un radical halógeno, un radical hidrocarbilo C_1-C_{20} , un radical alcoxi C_1-C_{20} o un radical arilo C_6-C_{20} .

A este respecto, el compuesto cocatalizador de fórmula 6 no está específicamente limitado en su construcción, a condición de que sea alquilaluminóxano y puede ser preferentemente metilaluminóxano, etilaluminóxano, butilaluminóxano, hexilaluminóxano, octilaluminóxano, decilaluminóxano, etc.

Adicionalmente, el compuesto cocatalizador de fórmula 7 puede ser trialquilaluminio (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.); trialquil boro (por ejemplo, trimetil boro, trietil boro, triisobutil boro, tripropil boro, tributil boro, etc.); o tris-pentafluorofenil boro.

Adicionalmente, el compuesto cocatalizador de fórmula 8 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,

5 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.

15 Adicionalmente, el compuesto cocatalizador de fórmula 8 también puede ser dialquilamonio (por ejemplo, tetraquis(pentafluorofenil)borato de di-(i-propil)amonio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de dicitclohexilamonio, etc.); trialquilfosfonio (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.); dialquinoxonio (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.)

20 De acuerdo con la presente invención, con el fin de que el compuesto cocatalizador muestre el efecto de activación potenciado, las condiciones se proporcionan preferentemente de la siguiente manera: en la fórmula 6, R⁶¹ es metilo, etilo, n-butilo o isobutilo; en la fórmula 7, D es aluminio (Al) y R⁷¹ es metilo o isobutilo; o D es boro (B) y R⁷¹ es pentafluorofenilo; y en la fórmula 8, [L-H]⁺ es un catión dimetilanilinio, [Z(A)₄]⁻ es [B(C₆F₅)₄]⁻ y [L]⁺ es [(C₆H₅)₃C]⁺.

25 La cantidad añadida del compuesto cocatalizador puede determinarse teniendo en consideración la cantidad añadida de compuesto de metal de transición de fórmula 1, la cantidad necesaria de cocatalizador para la activación suficiente del compuesto de metal de transición y así sucesivamente.

30 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 el compuesto de metal de transición de fórmula 1 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 6 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 al compuesto de metal de transición de fórmula 1.

35 Adicionalmente, el compuesto cocatalizador de fórmula 7, 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 al compuesto de metal de transición de fórmula 1.

Aunque depende de la cantidad de agua en el sistema de polimerización, el compuesto cocatalizador de fórmula 7, 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 al compuesto de metal de transición de fórmula 1.

40 Adicionalmente, el compuesto cocatalizador de fórmula 8 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 al compuesto de metal de transición de fórmula 1.

45 Por otra parte, el catalizador utilizado en el procedimiento de preparación de la presente invención puede ser un catalizador en el que el compuesto de metal de transición de fórmula 1 o una combinación del compuesto de metal de transición y el compuesto cocatalizador están unidos 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.

50 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.

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.

55 El procedimiento de soporte para el compuesto de metal de transición y el compuesto cocatalizador 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 el soporte.

5 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.

10 En términos de la eficiencia del procedimiento para soportar el compuesto de metal de transición y el compuesto cocatalizador 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.

El procedimiento de preparación para el copolímero de olefin-dieno de acuerdo con la presente invención puede comprender polimerizar al menos un monómero a base de olefina y al menos un monómero a base de dieno en presencia del catalizador mencionado anteriormente.

15 A este respecto, los monómeros a base de olefina y dieno no están específicamente limitados y pueden incluir cualquier tipo de monómeros de olefina y dieno utilizados generalmente en la técnica relacionada de la presente invención.

20 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, 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; cicloolefina o cicloolefina C₃-C₂₀, 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.

Adicionalmente, el monómero a base de dieno es al menos uno seleccionado entre el grupo que consiste en dieno conjugado C₄-C₂₀, dieno no conjugado alifático C₅-C₂₀, dieno no conjugado cíclico C₅-C₂₀ y dieno no conjugado aromático C₆-C₂₀.

30 Preferentemente, el monómero a base de dieno puede ser al menos uno seleccionado entre el grupo que consiste en monómeros a base de dieno conjugados C₄-C₂₀ (por ejemplo, butadieno, isopreno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 1,2-dimetil-1,3-butadieno, 1,4-dimetil-1,3-butadieno, 1-etil-1,3-butadieno, 2-fenil-1,3-butadieno, 1,3-hexadieno, 4-metil-1,3-pentadieno, 1,3-pentadieno, 3-metil-1,3-pentadieno, 2,4-dimetil-1,3-pentadieno, 3-etil-1,3-pentadieno, etc.); monómeros a base de dieno no conjugados alifáticos C₅-C₂₀ (por ejemplo, 1,4-pentadieno, 1,4-hexadieno, 1,5-hexadieno, 2-metil-1,5-hexadieno, 1,6-heptadieno, 6-metil-1,5-heptadieno, 1,6-octadieno, 1,7-octadieno, 7-metil-1,6-octadieno, 1,13-tetradicadieno, 1,19-icosadieno, etc.); monómeros a base de dieno no conjugados cíclicos C₅-C₂₀ (por ejemplo, 1,4-ciclohexadieno, biciclo[2,2,2]hepta-2,5-dieno, 5-etiliden-2-norborneno, 5-metilen-2-norborneno, 5-vinil-2-norborneno, biciclo [2,2,2] oct-2,5-dieno, 4-vinylcyclohex-1-eno, biciclo [2,2,1] hept-2,5-dieno, biciclopentadieno, metiltetrahidroindeno, 5-alilbiciclo[2,2,1]hept-2-eno, 1,5-ciclooctadieno, etc.); y monómeros a base de dieno no conjugados aromáticos C₆-C₂₀ (por ejemplo, 1,4-dialilbenceno, 4-alil-1H-indeno, etc.).

40 Además de los monómeros a base de dieno mencionados anteriormente, la presente invención puede usar monómeros a base de trieno C₆-C₂₀, tales como 2,3-diisoprofeniliden-5-norborneno, 2-etiliden-3-isopropiliden-5-norborneno, 2-propil-2,5-norbornadieno, 1,3,7-octatrieno, 1,4,9-decatrieno, etc.

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

45 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.

50 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.

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 del compuesto de metal de transición por unidad de volumen (l) del monómero.

5 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.

10 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.

15 Por otra parte, el procedimiento de preparación para el copolímero de olefin-dieno de acuerdo con la presente invención permite controlar las características estructurales finas del copolímero con facilidad mediante el uso del catalizador mencionado anteriormente, proporcionando de ese modo un copolímero de olefin-dieno con un alto contenido del comonómero de dieno, alto peso molecular y las propiedades deseadas.

En otras palabras, la relación de contenido del monómero a base de dieno al monómero a base de olefina en el copolímero de olefin-dieno puede ser de 1:0,1 a 1:10, preferentemente de 1:0,1 a 1:5, más preferentemente de 1:0,1 a 1:1.

20 Adicionalmente, el copolímero de olefin-dieno puede tener un peso molecular promedio en peso (Pm) de 10.000 a 1.000.000, preferentemente de 50.000 a 800.000, más preferentemente de 50.000 a 500.000.

El copolímero de olefin-dieno puede tener una distribución de peso molecular (Pm/Pn) de 1 a 10, preferentemente de 1,5 a 8, más preferentemente de 1,5 a 6.

El copolímero de olefin-dieno puede tener una densidad de 0,085 a 0,920 g/ml.

25 Por otra parte, el procedimiento de preparación de copolímero 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.

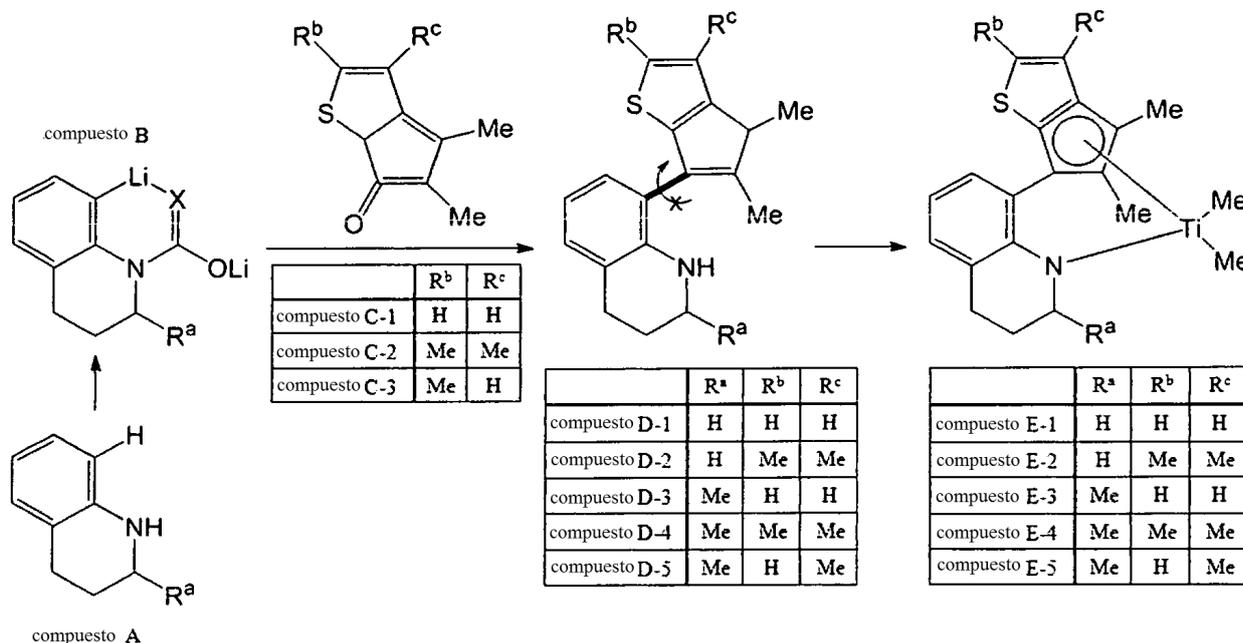
30 En lo sucesivo en el presente documento, se proporcionará una descripción detallada en cuanto a la presente invención de acuerdo con las realizaciones preferidas, que se proporcionan a modo de ilustración solamente y no pretenden limitar el ámbito de la presente invención.

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.

35 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).

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**

5 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.

15 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.

30 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.

35

<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 %.

- 5 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.

10 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

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

20 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.

- 25 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

- 30 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 %.

35 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.

40 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.

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.

<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 %.

- 50 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 (C_6D_6): 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, CH_2), 2,27 (s, 3H, CH_3), 1,94, 1,91 y 1,89 (s, 3H, CH_3), 1,65-1,54 (m, 1H, CH_2), 1,54-1,38 (m, 1H, CH_2), 1,23, 1,22 y 1,20 (s, 3H, CH_3), 1,00-0,75 (m, 3H, CH_3) ppm.

- 5 RMN ^{13}C (C_6D_6): 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.

(ii) Síntesis del compuesto de metal de transición

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

- 10 En una caja seca, el compuesto D-1 (0,10 g, 0,36 $^{\circ}$ mmol) sintetizado en el Ejemplo i-1 y éter dimetílico se pusieron en un matraz de fondo redondo y se enfriaron hasta a -30 $^{\circ}\text{C}$. Se añadió gradualmente N-butilo litio (solución 2,5 M en hexano, 0,2 g, 0,71 $^{\circ}$ mmol) al matraz con agitación para activar la reacción a -30 $^{\circ}\text{C}$ 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 $^{\circ}\text{C}$, al matraz se le añadieron metil litio (solución 1,6 M en éter dietílico, 0,33 g, 0,71 $^{\circ}$ mmol) y después
- 15 $\text{TiCl}_4 \cdot \text{DME}$ (DME: dimetoxietano, 10 g, 0,36 $^{\circ}$ 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 %).

- 20 RMN ^1H (C_6D_6): 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, NCH $_2$), 4,38 (dt, J = 14, 5,2 Hz, 1H, NCH $_2$), 2,50-2,30 (m, 2H, CH_2), 2,20 (s, 3H), 1,68 (s, 3H), 1,68 (quinteto, J = 5,2 Hz, CH_2), 0,72 (s, 3H, TiMe), 0,38 (s, 3H, TiMe) ppm.

RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6): 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

- 25 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 %.

- 30 RMN ^1H (C_6D_6): 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, NCH $_2$), 4,42 (dt, J = 14, 5,2 Hz, 1H, NCH $_2$), 2,50-2,38 (m, 2H, CH_2), 2,32 (s, 3H), 2,11 (s, 3H), 2,00 (s, 3H), 1,71 (s, 3H), 1,67 (quinteto, J = 5,2 Hz, CH_2), 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

- 35 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 tetrahydroquinolina).

- 40 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.

- 45 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

- 50 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 tetrahydroquinolina).

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, CH₂), 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.

5 RMN ¹³C{¹H} (C₆D₆): 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

10 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 tetrahydroquinolina).

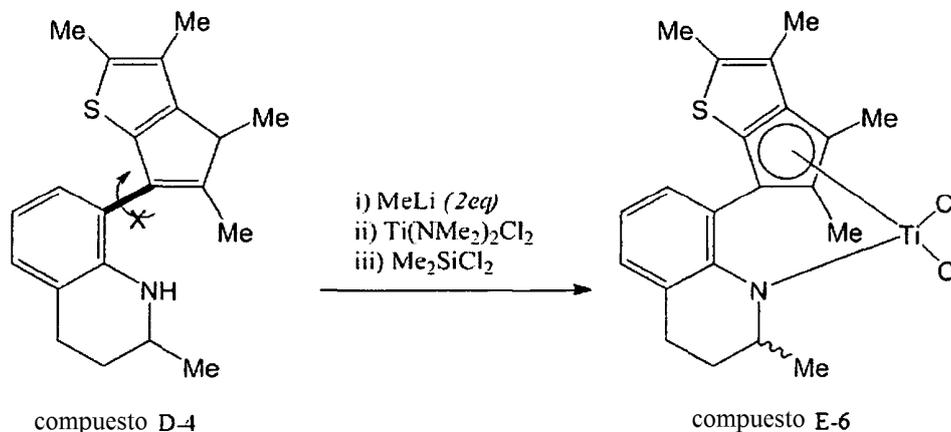
15 RMN ¹H (C₆D₆): δ 7,12 y 7,09 (d, J = 7,2 Hz, 1H), 6,96 y 6,94 (d, J = 7,2 Hz, 1H), 6,82 y 6,80 (t, J = 7,2 Hz, 1H), 6,47 y 6,46 (d, J = 7,2 Hz, 1H), 6,45 y 6,44 (d, J = 7,2 Hz, 1H), 5,44 (m, 1H, NCH), 2,76-2,60 (m, 1H, CH₂), 2,44-2,18 (m, 1H, CH₂), 2,28 y 2,22 (s, 3H), 2,09 (s, 3H), 1,74 y 1,65 (s, 3H), 1,88-1,48 (m, 2H, CH₂), 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.

RMN ¹³C{¹H} (C₆D₆): 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.

20 <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]



25 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 estereoisoméricos en una relación de 2:1.

30 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.

35 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.

(iii) Preparación de copolímero de olefin-dieno

La reacción de polimerización individual se realizó en un autoclave hermético usando cantidades necesarias de un disolvente, un compuesto cocatalizador y monómeros, y después un compuesto de metal de transición.

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).

- 5 El contenido de monómero en el polímero se analizó a través de TF-IR (Espectrómetro de Infrarrojos de Transformada de Fourier) (instrumento: Espectrómetro MAGNA-IR500 suministrado por Nicolet) y RMN ¹³C (Espectrómetro Avance 400 suministrado por Bruker).

Los resultados de las medidas se presentan en la Tabla 1.

<Ejemplo iii-1>

- 10 Un autoclave (capacidad: 2 l, de acero inoxidable) se purgó con nitrógeno a la temperatura ambiente y se llenó con 950 ml de tolueno. Después, se añadieron secuencialmente aproximadamente 10 ml de metilaluminoxano (una solución que contenía el 10 % en peso de metilaluminoxano en tolueno, 15 mmol de Al, suministrada por Albemarle) y 50 ml de comonómero de 1,7-octadieno. Posteriormente, se añadió al autoclave una solución (2 ml, 7,5 μmol) del compuesto de metal de transición E-6 del Ejemplo ii-6 disuelto en tolueno.

- 15 El autoclave se calentó hasta 70 °C, se le proporcionó gas de etileno y se mantuvo a la presión total de 720 kPa para permitir una reacción de polimerización durante 30 minutos.

- 20 Después de la finalización de la reacción de polimerización, la solución resultante se enfrió a la temperatura ambiente y se le retiró el gas de etileno adicional. Posteriormente, el polvo de copolímero 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 copolímero de etilen-1,7-octadieno (28,7 g).

<Ejemplo iii-2>

Los procedimientos se realizaron de la misma manera que se ha descrito en el Ejemplo iii-1, a excepción de que se usaron 100 g de propileno en lugar de etileno como monómero a base de olefina, para proporcionar un copolímero de propilen-1,7-octadieno (19,4 g).

- 25 **<Ejemplo iii-3>**

Los procedimientos se realizaron de la misma manera que se ha descrito en el Ejemplo iii-1, a excepción de que se usaron 50 g de etileno y 50 g de propileno como monómeros a base de olefina, para proporcionar un copolímero de etilen-propilen-1,7-octadieno (15,9 g).

<Ejemplo iii-4>

- 30 Los procedimientos se realizaron de la misma manera que se ha descrito en el Ejemplo iii-1, a excepción de que se usaron 50 g de etileno y 50 g de propileno como monómeros a base de olefina, usándose dicitropentadieno en lugar de 1,7-octadieno, para proporcionar un copolímero de etilen-propilendicitropentadieno (54,3 g).

<Ejemplo iii-5>

- 35 Los procedimientos se realizaron de la misma manera que se ha descrito en el Ejemplo iii-1, a excepción de que se usaron 50 g de etileno y 50 g de propileno como monómeros a base de olefina, usándose 5-vinil-2-norborneno en lugar de 1,7-octadieno, para proporcionar un copolímero de etilen-propilen-5-vinil-2-norborneno (10,0 g).

<Ejemplo iii-6>

- 40 Los procedimientos se realizaron de la misma manera que se ha descrito en el Ejemplo iii-1, a excepción de que se usaron 20 g de etileno, 20 g de propileno, y 5-vinil-2-norborneno en lugar de 1,7-octadieno a una temperatura de polimerización de 180 °C, para proporcionar un copolímero de etilenpropilen-5-vinil-2-norborneno (6,0 g).

<Ejemplo comparativo iii-1>

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 (Ind₂ZrCl₂, suministrado por Stem) en lugar del compuesto de metal de transición E-6, para proporcionar un copolímero de etilen-1,7-octadieno (23,0 g).

- 45 **<Ejemplo comparativo iii-2>**

Los procedimientos se realizaron de la misma manera que se ha descrito en el Ejemplo iii-5, a excepción de que se usó dicloruro de bisindenilcirconio (Ind₂ZrCl₂, suministrado por Stem) en lugar del compuesto de metal de transición E-6, para proporcionar un copolímero de etilen-propilen-5-vinil-2-norborneno (7,0 g).

[Tabla 1]

	Ejemplo						Ejemplo comparativo		
	iii-1	iii-2	iii-3	iii-4	iii-5	iii-6	iii-1	iii-2	
Actividad catalítica (kg-PE)/ (mmol-Metal) (hora)	7,6	5,2	4,3	10,9	2,7	2,5	6,1	1,9	
Pm ($\times 10^3$)	90	403	292	391	220	185	50	132	
Distribución de peso molecular (Pm/Pn)	1,93	5,30	5,42	3,09	3,55	2,97	2,69	3,98	
Punto de fusión (°C)	79,2	N.D.	20,7	87,9	35,2	61,0	112,3	63,9	
Temperatura de transición vítrea (°C)	-22,4	-2,6	-53,0	-26,4	-35,4	-20,3	-18,2	-12,0	
Densidad (g/ml)	0,876	0,874	0,879	0,880	0,860	0,863	0,882	0,875	
Contenido (% en peso)	C2	74,4	0	60,5	67,3	75	78	87,2	80
	C3	0	87,4	31,5	22,7	18	19	0	19
	C4	25,6	12,6	8,0	10,0	7	3	12,8	1

(Nota: N.D. – Ningún punto de fusión debido a la propiedad característica del polímero.)

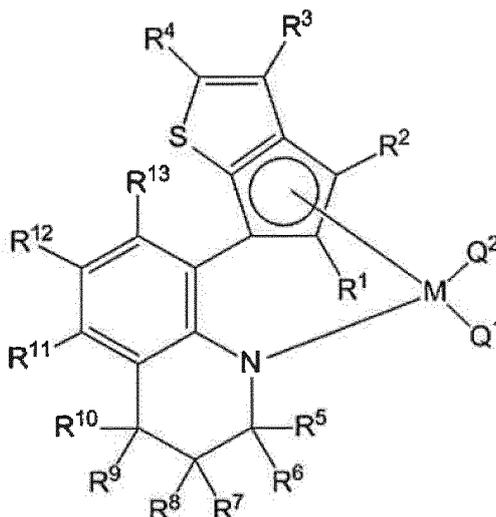
- 5 Como puede verse a partir de la Tabla 1, fue posible preparar un copolímero de olefin-dieno con mayor contenido del comonomero y un mayor peso molecular mediante el uso del catalizador de la presente invención como en los Ejemplos iii-1 a iii-6 en lugar de usar el compuesto de metal de transición convencional 1 como en el Ejemplo Comparativo iii-1 y iii-2.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de preparación de un copolímero de olefin-dieno, que comprende:

polimerizar al menos un monómero a base de olefina y al menos un monómero a base de dieno en presencia de un catalizador que comprende un compuesto de metal de transición representado por la fórmula 1:

[Fórmula 1]



5

en la que M es un metal de transición del Grupo 4;

Q¹ y Q² son independientemente 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.

2. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que M es titanio (Ti), circonio (Zr) o hafnio (Hf);

Q¹ y Q² son independientemente metilo o cloro;

20 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. El procedimiento según la reivindicación 2, en el que al menos uno de R³ y R⁴ es metilo; y R⁵ es metilo.

4. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que el catalizador comprende adicionalmente al menos un compuesto cocatalizador seleccionado entre el grupo que consiste en compuestos representados por la siguiente fórmula 6, 7 u 8:

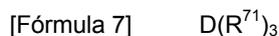
25



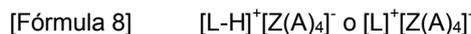
en la que R⁶¹ es independientemente un radical halógeno, un radical hidrocarbilo C₁-C₂₀ o un radical hidrocarbilo C₁-C₂₀ sustituido con halógeno; y

a es un número entero de 2 o superior,

30



en la que D es aluminio (Al) o boro (B); y R⁷¹ es independientemente un radical halógeno, un radical hidrocarbilo C₁-C₂₀ o un radical hidrocarbilo C₁-C₂₀ sustituido con halógeno,



en la que 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.

- 5 5. El procedimiento según la reivindicación 4, en el que en la fórmula 6, R⁶¹ es metilo, etilo, n-butilo o isobutilo; en la fórmula 7, D es de aluminio y R⁷¹ es metilo o isobutilo; o D es boro y R⁷¹ es pentafluorofenilo; y en la fórmula 8, [L-H]⁺ es un catión dimetilaniinio, [Z(A)₄]⁻ es [B(C₆F₅)₄]⁻ y [L]⁺ es [(C₆H₅)₃C]⁺.
- 10 6. El procedimiento según la reivindicación 4, en el que 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 es de 1:1 a 1:100.000.
- 15 7. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que el catalizador comprende el compuesto de metal de transición de fórmula 1, en el que el compuesto de metal de transición está unido a al menos un soporte 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.
8. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que el monómero a base de olefina es al menos uno seleccionado entre el grupo que consiste en α-olefina C₂-C₂₀, ciclo-olefina C₃-C₂₀ y ciclo-diolefina C₃-C₂₀.
- 20 9. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que el monómero a base de dieno es al menos uno seleccionado entre el grupo que consiste en dieno conjugado C₄-C₂₀, dieno no conjugado alifático C₅-C₂₀, dieno no conjugado cíclico C₅-C₂₀ y dieno no conjugado aromático C₆-C₂₀.
10. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que la etapa de polimerización se realiza a una temperatura de -50 a 500 °C y a una presión de 101,325 a 303.975 kPa.
11. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que la relación de contenido del monómero a base de dieno al monómero a base de olefina polimerizado en el copolímero de olefin-dieno es de 1:0,1 a 1:10.
- 25 12. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que el copolímero de olefin-dieno tiene un peso molecular promedio en peso (Pm) de 10.000 a 1.000.000; una distribución de peso molecular (Pm/Nm) de 1 a 10; y una densidad de 0,850 a 0,920 g/ml.