

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 621 702**

51 Int. Cl.:

C07F 17/00 (2006.01)

C08F 4/6592 (2006.01)

C08F 10/02 (2006.01)

C08F 210/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.06.2012 PCT/KR2012/004511**

87 Fecha y número de publicación internacional: **13.12.2012 WO12169811**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.06.2012 E 12796849 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.01.2017 EP 2718303**

54 Título: **Nuevo compuesto de ciclopenta[b]fluorenil-metal de transición, composición de catalizador que contiene el mismo y métodos para preparar homopolímero o copolímero de etileno y α -olefina usando el mismo**

30 Prioridad:

09.06.2011 KR 20110055719

01.06.2012 KR 20120059441

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

04.07.2017

73 Titular/es:

SABIC SK NEXLENE COMPANY PTE. LTD.
(100.0%)

1 Marina Boulevard 28-00
Singapore 018989, SG

72 Inventor/es:

SHIN, DONG CHEOL;
LEE, HO SEONG;
KIM, SEONG KYUN;
LEE, SANG ICK;
KIM, SUN YOUNG;
HAHN, JONG SOK;
JEON, CHAN WOONG y
KIM, JEONG HWAN

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 621 702 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

Nuevo compuesto de ciclopenta[b]fluorenil-metal de transición, composición de catalizador que contiene el mismo y métodos para preparar homopolímero o copolímero de etileno y α -olefina usando el mismo

Campo técnico

La presente invención se refiere a un nuevo compuesto de metal de transición basado en el grupo ciclopenta[b]fluorenilo, a una composición de catalizador de transición que contiene el mismo y que tiene alta actividad catalítica para preparar un homopolímero de etileno o un copolímero de etileno y una α -olefina, a un método para preparar un homopolímero de etileno o un copolímero de etileno y α -olefina usando el mismo, y al homopolímero de etileno o el copolímero de etileno y α -olefina preparado. Más particularmente, la presente invención se refiere a un compuesto de metal de transición que es ventajoso para obtener polímeros basados en etileno de alta eficacia y alto peso molecular al tener una estructura en la que un metal de transición del Grupo 4 de la Tabla Periódica de los Elementos como un metal central está conectado con un grupo ciclopenta[b]fluorenilo que tiene una estructura plana rígida aunque no esté en un heteroanillo; tiene abundantes electrones ampliamente deslocalizados; y permite que un sustituyente que contribuya a la mejora en la solubilidad y el comportamiento sea fácilmente inducible en la posición 9 del mismo, a través de un grupo amido sustituido con un grupo sililo, a una composición de catalizador de metal de transición que contiene el compuesto de metal de transición como un catalizador principal y un compuesto de aluminio, un compuesto de boro o una mezcla de los mismos como cocatalizador, para preparar un homopolímero de etileno o un copolímero de etileno y al menos una α -olefina, a un método para preparar un homopolímero de etileno o un copolímero de etileno y α -olefina usando el mismo, y al homopolímero de etileno o el copolímero de etileno y α -olefina preparado.

Técnica anterior

En la técnica previa, se ha usado generalmente el llamado catalizador Ziegler-Natta que consiste en un compuesto de titanio o vanadio como un componente de catalizador principal y un compuesto de alquilaluminio como componente de cocatalizador para preparar homopolímeros de etileno o copolímeros de etileno y α -olefina. Aunque un sistema catalítico Ziegler-Natta exhibe gran actividad sobre la polimerización de etileno, el sistema catalítico tiene desventajas en que la distribución del peso molecular del polímero producido es amplia debido a un punto de activación del catalizador no uniforme y, especialmente, la distribución de composición del mismo no es uniforme en los copolímeros de etileno y α -olefina.

Recientemente, se han desarrollado los llamados sistemas catalíticos de metalloceno que consisten en un compuesto de metalloceno de un metal de transición del Grupo 4 de la Tabla Periódica de los Elementos, tal como titanio, circonio y hafnio, y metilaluminoxano como un cocatalizador. El sistema catalítico de metalloceno es un catalizador homogéneo que tiene un punto de activación monomodal del catalizador y, así, puede proporcionar la preparación de polietileno que tiene una distribución del peso molecular más estrecha y una distribución de composición más homogénea en comparación con el sistema de catalizador Ziegler-Natta existente. Por ejemplo, las Publicaciones de Patente Europea Abiertas a Consulta por el Público N° 320.762 y 372.632; las Publicaciones de Patente Japonesa Abiertas a Consulta por el Público N° Sho 63-092621, Hei 02-84405 y Hei 03-2347 presentaban que el etileno se puede polimerizar con gran actividad al activar compuestos de metalloceno tales como Cp_2TiCl_2 , Cp_2ZrCl_2 , Cp_2ZrMeCl , Cp_2ZrMe_2 , etilen(IndH_4) $_2\text{ZrCl}_2$ al usar metilaluminoxano como un cocatalizador, para preparar polietileno que tiene una distribución del peso molecular (M_w/M_n) en el intervalo de 1,5 a 2,0. Sin embargo, es difícil obtener polímeros de alto peso molecular al usar los sistemas catalíticos anteriores, y, además, cuando se emplea polimerización en solución ejecutada a una alta temperatura de 100°C o más, la actividad de polimerización disminuye bruscamente y la β -deshidrogenación es predominante. Por lo tanto, se ha sabido que el sistema no es adecuado para preparar polímeros de alto peso molecular que tienen un peso molecular medio en peso (M_w) de 100.000 o más.

Mientras tanto, se presentaron los llamados catalizadores no basados en metalloceno georrestrictivos (también denominados catalizadores de un solo punto de activación) en los que los metales de transición están conectados en un tipo de anillo, como catalizadores para preparar polímeros de alto peso molecular con gran actividad catalítica en la homopolimerización de etileno o la copolimerización de etileno y α -olefina en las condiciones de polimerización en solución. Las Patentes Europeas N° 0416815 y 0420436 sugieren un ejemplo en el que un grupo amida está conectado a un ligando ciclopentadieno en un tipo de anillo, y la Patente Europea N° 0842939 muestra un ejemplo del catalizador en el que un ligando basado en fenol como un compuesto donante de electrones está conectado a un ligando ciclopentadieno en un tipo de anillo. Este catalizador georrestrictivo puede mejorar notablemente la reactividad con α -olefinas superiores debido a un efecto de impedimento estérico disminuido del propio catalizador, pero tiene muchas dificultades en el uso comercial del mismo. Por lo tanto, ha sido importante asegurar sistemas catalíticos más competitivos al requerir catalizadores comercializados basándose en la viabilidad económica, esto es, excelente actividad al altas temperaturas, excelente reactividad con α -olefinas superiores y capacidad para preparar polímeros de alto peso molecular.

Divulgación

Problema técnico

A fin de vencer los problemas de la técnica anterior, los presentes inventores efectuaron estudios intensivos y encontraron que un compuesto de metal de transición que tiene una estructura en la que un metal de transición del Grupo 4 de la Tabla Periódica de los Elementos como un material central está conectado con un grupo ciclopenta[b]fluorenilo que tiene una estructura plana rígida aunque no esté en un heteroanillo tiene abundantes electrones ampliamente deslocalizados; y permite que un sustituyente que contribuya a la mejora en la solubilidad y el comportamiento sea fácilmente inducible en la posición 9 del mismo, a través de un grupo amido sustituido con un grupo sililo, era ventajoso para obtener polímeros con alta eficacia y alto peso molecular en la polimerización de etileno y olefinas, y así completaron la presente invención.

Un objetivo de la presente invención es proporcionar un compuesto de metal de transición útil como un catalizador para preparar homopolímeros de etileno o copolímeros de etileno y α -olefina, y proporcionar una composición de catalizador que contenga el mismo.

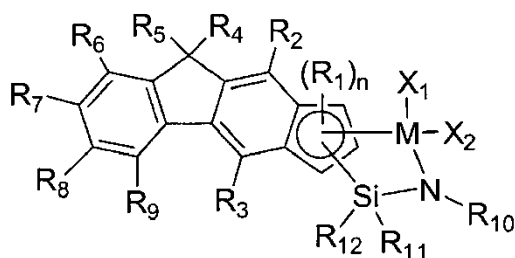
Otro objetivo de la presente invención es proporcionar un método para preparar económicamente homopolímeros de etileno o copolímeros de etileno y α -olefina usando la composición de catalizador que contiene el compuesto de metal de transición con vistas a la comercialización.

Otro objetivo más de la presente invención es proporcionar polímeros basados en etileno seleccionados de los homopolímeros de etileno y los copolímeros de etileno y α -olefina preparados mediante el método anterior.

Solución técnica

Un aspecto de la presente invención para alcanzar los objetivos anteriores proporciona un nuevo compuesto de metal de transición basado en un grupo ciclopenta[b]fluorenilo representado por la Fórmula Química 1 posterior. Más específicamente, la presente invención se refiere a un compuesto de metal de transición que es ventajoso para obtener polímeros basados en etileno de alta eficacia y alto peso molecular al tener una estructura en la que un metal de transición del Grupo 4 de la Tabla Periódica de los Elementos como un metal central está conectado con un grupo ciclopenta[b]fluorenilo que tiene una estructura plana rígida aunque no esté en un heteroanillo; tiene abundantes electrones ampliamente deslocalizados; y permite que un sustituyente que contribuya a la mejora en la solubilidad y el comportamiento sea fácilmente inducible en la posición 9 del mismo, a través de un grupo amido sustituido con un grupo sililo.

Fórmula Química 1



En la Fórmula Química 1, M es un metal de transición del Grupo 4 de la Tabla Periódica de los Elementos;

n es un número entero de 1 o 2, cada R₁ puede ser igual o diferente cuando n es 2;

R₁ es hidrógeno, alquilo (C1-C50), halo-alquilo(C1-C50), cicloalquilo (C3-C50), arilo (C6-C30), aril(C6-C30)-alquilo(C1-C50), (alquil(C1-C50)-aril(C6-C30))-alquilo(C1-C50), -NR^aR^b, -SiR^cR^dR^e o N-heterocicloalquilo de 5 a 7 miembros que contiene al menos un átomo de nitrógeno;

R₂ y R₃ son cada uno independientemente hidrógeno, alquilo (C1-C50), alcoxi (C1-C50), halo-alquilo(C1-C50), cicloalquilo (C3-C50), arilo (C6-C30), ariloxi(C6-C30), alquil(C1-C50)-ariloxi(C6-C30), aril(C6-C30)-alquilo(C1-C50), (alquil(C1-C50)-aril(C6-C30))-alquilo(C1-C50), -NR^aR^b o -SiR^cR^dR^e;

R₄, R₅, R₁₀, R₁₁ y R₁₂ son cada uno independientemente alquilo (C1-C50), halo-alquilo(C1-C50), cicloalquilo (C3-C50), arilo (C6-C30), aril(C6-C30)-alquilo(C1-C50), (alquil(C1-C50)-aril(C6-C30))-alquilo(C1-C50), -NR^aR^b o -SiR^cR^dR^e, y R₁₁ y R₁₂ pueden estar conectados a través de alquileo (C4-C7) para formar un anillo;

R₆, R₇, R₈ y R₉ son cada uno independientemente hidrógeno, alquilo (C1-C50), halo-alquilo(C1-C50), cicloalquilo (C3-C50), alcoxi (C1-C50), arilo (C6-C30), aril(C6-C30)-alquilo(C1-C50), (alquil(C1-C50)-aril(C6-C30))-alquilo(C1-C50), ariloxi (C6-C30), alquil(C1-C50)-ariloxi(C6-C30), N-carbazolilo, -NR^aR^b o -SiR^cR^dR^e, o pueden estar conectados a un sustituyente adyacente a través de alquilenos (C1-C5) para formar un anillo, y al menos un -CH₂- del alquilenos puede estar sustituido con un heteroátomo seleccionado de -O-, -S- y -NR'-, y el alquilenos puede estar sustituido además con alquilo (C1-C50);

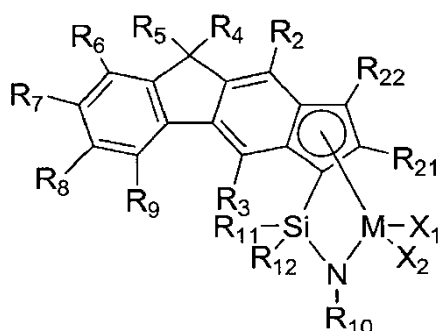
el arilo de R₁ a R₁₂ puede estar sustituido además con al menos un sustituyente seleccionado del grupo que consiste en alquilo (C1-C50), halo-alquilo(C1-C50), alcoxi (C1-C50), ariloxi (C6-C30), arilo (C6-C30), alquil(C1-C50)-arilo(C6-C30) y aril(C6-C30)-alquilo(C1-C50);

R' y R^a a R^e son cada uno independientemente alquilo (C1-C50) o arilo (C6-C30); y

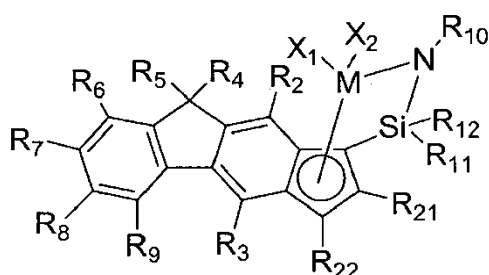
X₁ y X₂ son cada uno independientemente halógeno, alquilo (C1-C50), alquilenilo (C2-C50), cicloalquilo (C3-C50), arilo (C6-C30), aril(C6-C30)-alquilo(C1-C50), (alquil(C1-C50)-aril(C6-C30))-alquilo(C1-C50), alcoxi (C1-C50), ariloxi (C6-C30), alquil(C1-C50)-ariloxi(C6-C30), alcoxi(C1-C50)-ariloxi(C6-C30), alquilideno (C1-C50), o un ligando aniónico o dianiónico que consiste en 60 o menos átomos que contienen N, P, O, S, Si y halógeno, excepto hidrógeno, con la condición de que si uno de X₁ y X₂ es un ligando dianiónico, el otro se ignore.

Un ejemplo del nuevo compuesto de metal de transición basado en el grupo ciclopenta[b]fluorenilo representado por la Fórmula Química 1 anterior puede incluir un compuesto de metal de transición representado por la Fórmula Química 2 o 3 posterior:

Fórmula Química 2



Fórmula Química 3



En las Fórmulas Químicas 2 y 3, M, R₂ a R₁₂, X₁ y X₂ tienen la misma definición que en la Fórmula Química 1; R₂₁ y R₂₂ son cada uno independientemente hidrógeno, alquilo (C1-C50), halo-alquilo(C1-C50), cicloalquilo (C3-C50), arilo (C6-C30), aril(C6-C30)-alquilo(C1-C50), (alquil(C1-C50)-aril(C6-C30))-alquilo(C1-C50), -NR^aR^b, -SiR^cR^dR^e o N-heterocicloalquilo de 5 a 7 miembros que contiene al menos un átomo de nitrógeno; el arilo de R₁ puede estar sustituido además con al menos un sustituyente seleccionado del grupo que consiste en halógeno, alquilo (C1-C50), halo-alquilo(C1-C50), alcoxi (C1-C50), ariloxi (C6-C30), arilo (C6-C30), alquil(C1-C50)-arilo(C6-C30) y aril(C6-C30)-alquilo(C1-C50); y R^a a R^e son cada uno independientemente alquilo (C1-C50) o arilo (C6-C30).

Otro aspecto de la presente invención para alcanzar los objetivos de la presente invención proporciona una composición de catalizador de metal de transición que contiene el compuesto de metal de transición y un cocatalizador seleccionado de un compuesto de aluminio, un compuesto de boro o una mezcla de los mismos.

Otro aspecto más de la presente invención para alcanzar los objetivos de la presente invención proporciona un método para preparar un polímero basado en etileno seleccionado de un homopolímero de etileno y un copolímero

de etileno y α -olefina al usar el compuesto de metal de transición o la composición de catalizador de metal de transición y el homopolímero de etileno o copolímero de etileno y α -olefina preparado.

Posteriormente en la presente, la presente invención se describirá con más detalle.

El metal de transición del Grupo 4 de la Tabla Periódica de los Elementos, M, es preferiblemente titanio (Ti), circonio (Zr) o hafnio (Hf).

El término "alquilo" descrito en la presente incluye un tipo de cadena lineal o un tipo de cadena ramificada.

El término "arilo" descrito en la presente es un radical orgánico derivado de un hidrocarburo aromático mediante la retirada de un átomo de hidrógeno, y puede incluir un anillo individual o un anillo condensado que contiene, apropiadamente, de 4 a 7 átomos de anillo, y preferiblemente 5 o 6 átomos de anillo. Ejemplos específicos del mismo incluyen fenilo, naftilo, bifenilo, antrilo, fluorenilo, fenantrilo, trifeniletilo, pirenilo, perilenilo, crisenilo, naftacenilo, fluorantenilo o similares, pero no se limita a los mismos.

Por ejemplo, el alquilo (C1-C50) puede ser metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, *sec*-butilo, *terc*-butilo, n-pentilo, neopentilo, amilo, n-hexilo, n-octilo, n-decilo, n-dodecilo, n-tetradecilo, n-hexadecilo, n-pentadecilo, n-octadecilo, n-icosilo o n-docosilo; el cicloalquilo (C3-C50) puede ser, por ejemplo, ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, ciclooctilo, ciclodecilo o ciclododecilo; el arilo (C6-C30) o el alquil(C1-C50)-arilo(C6-C30) puede ser, por ejemplo, fenilo, 2-tolilo, 3-tolilo, 4-tolilo, 2,3-xililo, 2,4-xililo, 2,5-xililo, 2,6-xililo, 3,4-xililo, 3,5-xililo, 2,3,4-trimetilfenilo, 2,3,5-trimetilfenilo, 2,3,6-trimetilfenilo, 2,4,6-trimetilfenilo, 3,4,5-trimetilfenilo, 2,3,4,5-tetrametilfenilo, 2,3,4,6-tetrametilfenilo, 2,3,5,6-tetrametilfenilo, pentametilfenilo, etilfenilo, n-propilfenilo, isopropilfenilo, n-butilfenilo, *sec*-butilfenilo, *terc*-butilfenilo, n-pentilfenilo, neopentilfenilo, n-hexilfenilo, n-octilfenilo, n-decilfenilo, n-dodecilfenilo, n-tetradecilfenilo, bifenilo, fluorenilo, trifenilo, naftilo o antracenilo; el aril(C6-C30)-alquilo(C1-C50) o el (alquil(C1-C50)-aril(C6-C30))-alquilo(C1-C50) puede ser, por ejemplo, bencilo, (2-metilfenil)metilo, (3-metilfenil)metilo, (4-metilfenil)metilo, (2,3-dimetilfenil)metilo, (2,4-dimetilfenil)metilo, (2,5-dimetilfenil)metilo, (2,6-dimetilfenil)metilo, (3,4-dimetilfenil)metilo, (4,6-dimetilfenil)metilo, (2,3,4-trimetilfenil)metilo, (2,3,5-trimetilfenil)metilo, (2,3,6-trimetilfenil)metilo, (3,4,5-trimetilfenil)metilo, (2,4,6-trimetilfenil)metilo, (2,3,4,5-tetrametilfenil)metilo, (2,3,4,6-tetrametilfenil)metilo, (2,3,5,6-tetrametilfenil)metilo, (pentametilfenil)metilo, (etilfenil)metilo, (n-propilfenil)metilo, (isopropilfenil)metilo, (n-butilfenil)metilo, (*sec*-butilfenil)metilo, (*terc*-butilfenil)metilo, (n-pentilfenil)metilo, (neopentilfenil)metilo, (n-hexilfenil)metilo, (n-octilfenil)metilo, (n-decilfenil)metilo, (n-dodecilfenil)metilo, (n-tetradecilfenil)metilo, naftilmetilo o antracenilmetilo; y el alcoxi (C1-C50) puede ser, por ejemplo, metoxi, etoxi, n-propoxi, isopropoxi, n-butoxi, *sec*-butoxi, *terc*-butoxi, n-pentiloxi, neopentiloxi, n-hexiloxi, n-octiloxi, n-dodeciloxi, n-pentadeciloxi o n-eicosiloxi.

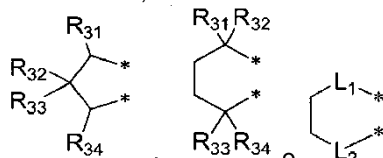
Preferiblemente, cada R₁ es independientemente hidrógeno, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, fenilo, naftilo, bifenilo, 2-isopropilfenilo, 3,5-xililo, 2,4,6-trimetilfenilo, bencilo, dimetilamino o pirrolidino;

preferiblemente, R₂ y R₃ son independientemente hidrógeno, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, fenilo, naftilo, bifenilo, 2-isopropilfenilo, 3,5-xililo, 2,4,6-trimetilfenilo, bencilo, metoxi, etoxi, isopropoxi, fenoxi, 4-*terc*-butilfenoxi o naftoxi;

preferiblemente, R₄ y R₅ son cada uno independientemente metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, 2-metilbutilo, *sec*-butilo, *terc*-butilo, n-pentilo, neopentilo, amilo, n-hexilo, n-octilo, n-decilo, n-dodecilo, n-tetradecilo, n-hexadecilo, n-pentadecilo, n-octadecilo, n-icosilo, n-docosilo, fenilo, 2-tolilo, 3-tolilo, 4-tolilo, 2,3-xililo, 2,4-xililo, 2,5-xililo, 2,6-xililo, 3,4-xililo, 3,5-xililo, 2,3,4-trimetilfenilo, 2,3,5-trimetilfenilo, 2,3,6-trimetilfenilo, 2,4,6-trimetilfenilo, 3,4,5-trimetilfenilo, 2,3,4,5-tetrametilfenilo, 2,3,4,6-tetrametilfenilo, 2,3,5,6-tetrametilfenilo, pentametilfenilo, etilfenilo, n-propilfenilo, isopropilfenilo, n-butilfenilo, *sec*-butilfenilo, *terc*-butilfenilo, n-pentilfenilo, neopentilfenilo, n-hexilfenilo, n-octilfenilo, n-decilfenilo, n-dodecilfenilo, n-tetradecilfenilo, bifenilo, fluorenilo, trifenilo, naftilo, antracenilo, bencilo, (2-metilfenil)metilo, (3-metilfenil)metilo, (4-metilfenil)metilo, (2,3-dimetilfenil)metilo, (2,4-dimetilfenil)metilo, (2,5-dimetilfenil)metilo, (2,6-dimetilfenil)metilo, (3,4-dimetilfenil)metilo, (4,6-dimetilfenil)metilo, (2,3,4-trimetilfenil)metilo, (2,3,5-trimetilfenil)metilo, (2,3,6-trimetilfenil)metilo, (3,4,5-trimetilfenil)metilo, (2,4,6-trimetilfenil)metilo, (2,3,4,5-tetrametilfenil)metilo, (2,3,4,6-tetrametilfenil)metilo, (2,3,5,6-tetrametilfenil)metilo, (pentametilfenil)metilo, (etilfenil)metilo, (n-propilfenil)metilo, (isopropilfenil)metilo, (n-butilfenil)metilo, (*sec*-butilfenil)metilo, (*terc*-butilfenil)metilo, (n-pentilfenil)metilo, (neopentilfenil)metilo, (n-hexilfenil)metilo, (n-octilfenil)metilo, (n-decilfenil)metilo, (n-dodecilfenil)metilo, (n-tetradecilfenil)metilo, naftilmetilo, antracenilmetilo, 4-metoxifenilo, 3,4-dimetoxifenilo o 4-(hexiloxi)-3,5-dimetilfenilo;

preferiblemente, R₆ a R₉ son cada uno independientemente hidrógeno, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, 2-metilbutilo, *sec*-butilo, *terc*-butilo, n-pentilo, neopentilo, amilo, n-hexilo, n-octilo, n-decilo, n-dodecilo, n-pentadecilo, fenilo, 2-tolilo, 3-tolilo, 4-tolilo, 2,3-xililo, 2,4-xililo, 2,5-xililo, 2,6-xililo, 3,4-xililo, 3,5-xililo, 2,3,4-trimetilfenilo, 2,3,5-trimetilfenilo, 2,3,6-trimetilfenilo, 2,4,6-trimetilfenilo, 3,4,5-trimetilfenilo, 2,3,4,5-tetrametilfenilo, 2,3,4,6-tetrametilfenilo, 2,3,5,6-tetrametilfenilo, pentametilfenilo, etilfenilo, n-propilfenilo, isopropilfenilo, n-butilfenilo, *sec*-butilfenilo, *terc*-butilfenilo, n-pentilfenilo, neopentilfenilo, n-hexilfenilo, n-octilfenilo, n-decilfenilo, n-dodecilfenilo, n-tetradecilfenilo, bifenilo, fluorenilo, 2,7-di-*terc*-butil-9-p-tolil-9H-fluoren-9-ilo, trifenilo, naftilo, antracenilo, bencilo, (2-

metilfenil)metilo, (3-metilfenil)metilo, (4-metilfenil)metilo, (2,3-dimetilfenil)metilo, (2,4-dimetilfenil)metilo, (2,5-dimetilfenil)metilo, (2,6-dimetilfenil)metilo, (3,4-dimetilfenil)metilo, (4,6-dimetilfenil)metilo, (2,3,4-trimetilfenil)metilo, (2,3,5-trimetilfenil)metilo, (2,3,6-trimetilfenil)metilo, (3,4,5-trimetilfenil)metilo, (2,4,6-trimetilfenil)metilo, (2,3,4,5-tetrametilfenil)metilo, (2,3,4,6-tetrametilfenil)metilo, (2,3,5,6-tetrametilfenil)metilo, (pentametilfenil)metilo, (etilfenil)metilo, (n-propilfenil)metilo, (isopropilfenil)metilo, (n-butilfenil)metilo, (sec-butilfenil)metilo, (terc-butilfenil)metilo, (n-pentilfenil)metilo, (neopentilfenil)metilo, (n-hexilfenil)metilo, (n-octilfenil)metilo, (n-decilfenil)metilo, (n-dodecilfenil)metilo, (n-tetradecilfenil)metilo, naftilmetilo, antracenilmetilo, 4-metoxifenilo, 3,4-dimetoxifenilo, metoxi, etoxi, isopropoxi, n-butoxi, n-hexiloxi, 2-metilbutilo, fenoxi, 4-terc-butilfenoxi, naftoxi, trimetilsililo, trifenilsililo, dimetilamino, difenilamino o 9H-carbazol-9-ilo o pueden estar conectados a un sustituyente adyacente a través de



para formar un anillo, L_1 y L_2 son cada uno independientemente -O-, -S- o -NR' [cada R' es independientemente alquilo (C1-C50) o arilo (C6-C30)], R_{31} a R_{34} cada uno, independientemente, tienen las mismas definiciones que R_4 y R_5 , y más preferiblemente hidrógeno, metilo o n-tetradecilo;

preferiblemente, R_{11} y R_{12} son cada uno independientemente metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, 2-metilbutilo, *sec*-butilo, *terc*-butilo, n-pentilo, neopentilo, amilo, n-hexilo, n-octilo, n-decilo, n-dodecilo, n-pentadecilo, fenilo, 2-tolilo, 3-tolilo, 4-tolilo, 2,3-xililo, 2,4-xililo, 2,5-xililo, 2,6-xililo, 3,4-xililo, 3,5-xililo, 2,3,4-trimetilfenilo, 2,3,5-trimetilfenilo, 2,3,6-trimetilfenilo, 2,4,6-trimetilfenilo, 3,4,5-trimetilfenilo, 2,3,4,5-tetrametilfenilo, 2,3,4,6-tetrametilfenilo, 2,3,5,6-tetrametilfenilo, pentametilfenilo, etilfenilo, n-propilfenilo, isopropilfenilo, n-butilfenilo, *sec*-butilfenilo, *terc*-butilfenilo, n-pentilfenilo, neopentilfenilo, n-hexilfenilo, n-octilfenilo, n-decilfenilo, n-dodecilfenilo, n-tetradecilfenilo, bifenilo, fluorenilo, trifenilo, naftilo, antraceno, bencilo, (2-metilfenil)metilo, (3-metilfenil)metilo, (4-metilfenil)metilo, (2,3-dimetilfenil)metilo, (2,4-dimetilfenil)metilo, (2,5-dimetilfenil)metilo, (2,6-dimetilfenil)metilo, (3,4-dimetilfenil)metilo, (4,6-dimetilfenil)metilo, (2,3,4-trimetilfenil)metilo, (2,3,5-trimetilfenil)metilo, (2,3,6-trimetilfenil)metilo, (3,4,5-trimetilfenil)metilo, (2,4,6-trimetilfenil)metilo, (2,3,4,5-tetrametilfenil)metilo, (2,3,4,6-tetrametilfenil)metilo, (2,3,5,6-tetrametilfenil)metilo, (pentametilfenil)metilo, (etilfenil)metilo, (n-propilfenil)metilo, (isopropilfenil)metilo, (n-butilfenil)metilo, (n-pentilfenil)metilo, (neopentilfenil)metilo, (n-hexilfenil)metilo, (n-octilfenil)metilo, (n-decilfenil)metilo, (n-tetradecilfenil)metilo, naftilmetilo, antracenilmetilo, 4-metoxifenilo o 3,4-dimetoxifenilo o R_{11} y R_{12} pueden estar conectados entre sí a través de butileno o pentileno para formar un anillo;

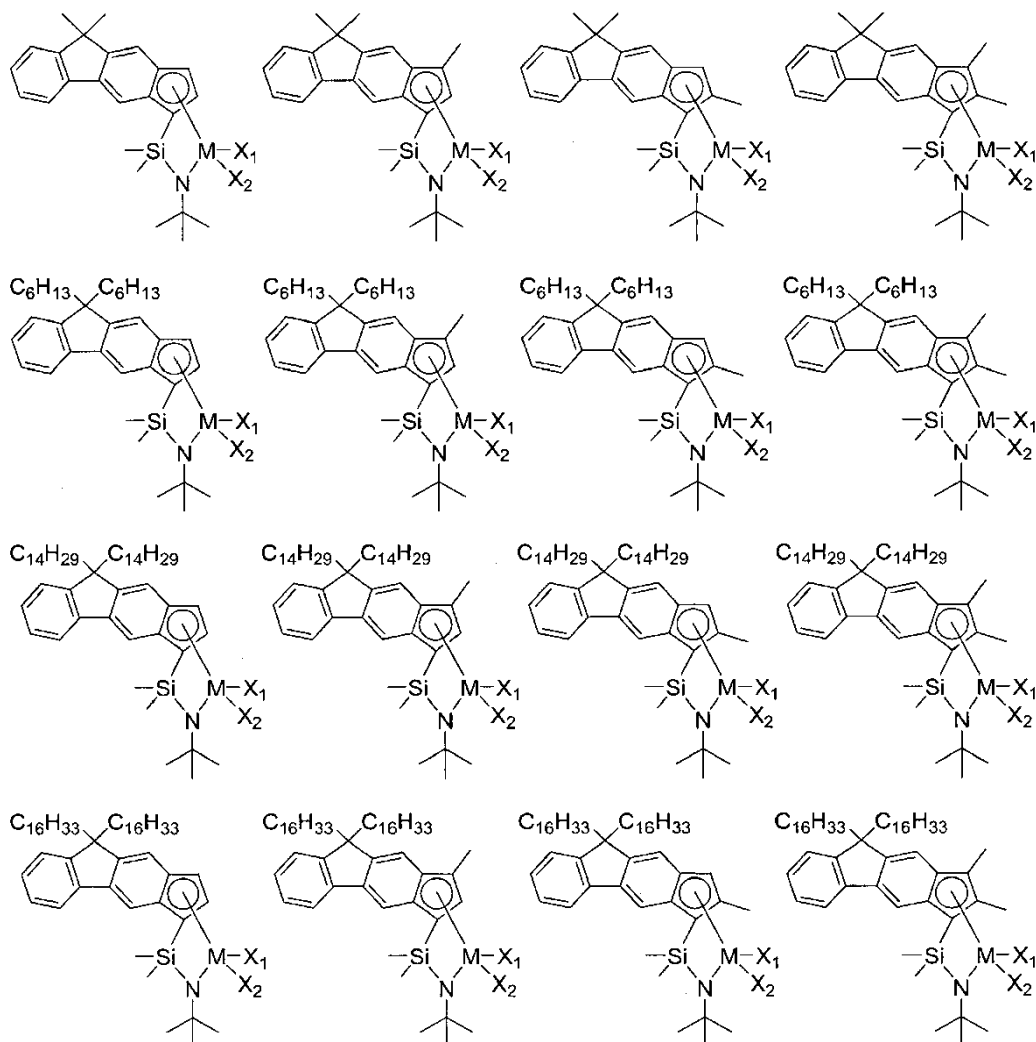
R_{10} es metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, 2-metilbutilo, *sec*-butilo, *terc*-butilo, n-pentilo, neopentilo, amilo, n-hexilo, n-octilo, n-decilo, n-dodecilo, n-pentadecilo, ciclohexilo, fenilo, 2-tolilo, 3-tolilo, 4-tolilo, 2,3-xililo, 2,4-xililo, 2,5-xililo, 2,6-xililo, 3,4-xililo, 3,5-xililo, 2,3,4-trimetilfenilo, 2,3,5-trimetilfenilo, 2,3,6-trimetilfenilo, 2,4,6-trimetilfenilo, 3,4,5-trimetilfenilo, 2,3,4,5-tetrametilfenilo, 2,3,4,6-tetrametilfenilo, 2,3,5,6-tetrametilfenilo, pentametilfenilo, etilfenilo, n-propilfenilo, isopropilfenilo, n-butilfenilo, *sec*-butilfenilo, *terc*-butilfenilo, n-pentilfenilo, neopentilfenilo, n-hexilfenilo, n-octilfenilo, n-decilfenilo, n-dodecilfenilo, n-tetradecilfenilo, bifenilo, fluorenilo, trifenilo, naftilo, antraceno, bencilo, (2-metilfenil)metilo, (3-metilfenil)metilo, (4-metilfenil)metilo, (2,3-dimetilfenil)metilo, (2,4-dimetilfenil)metilo, (2,5-dimetilfenil)metilo, (2,6-dimetilfenil)metilo, (3,4-dimetilfenil)metilo, (4,6-dimetilfenil)metilo, (2,3,4-trimetilfenil)metilo, (2,3,5-trimetilfenil)metilo, (2,3,6-trimetilfenil)metilo, (3,4,5-trimetilfenil)metilo, (2,4,6-trimetilfenil)metilo, (2,3,4,5-tetrametilfenil)metilo, (2,3,4,6-tetrametilfenil)metilo, (2,3,5,6-tetrametilfenil)metilo, (pentametilfenil)metilo, (etilfenil)metilo, (n-propilfenil)metilo, (isopropilfenil)metilo, (n-butilfenil)metilo, (n-pentilfenil)metilo, (neopentilfenil)metilo, (n-hexilfenil)metilo, (n-octilfenil)metilo, (n-decilfenil)metilo, (n-dodecilfenil)metilo, (n-tetradecilfenil)metilo, naftilmetilo, antracenilmetilo, 2-metoxifenilo o 3,4-dimetoxifenilo.

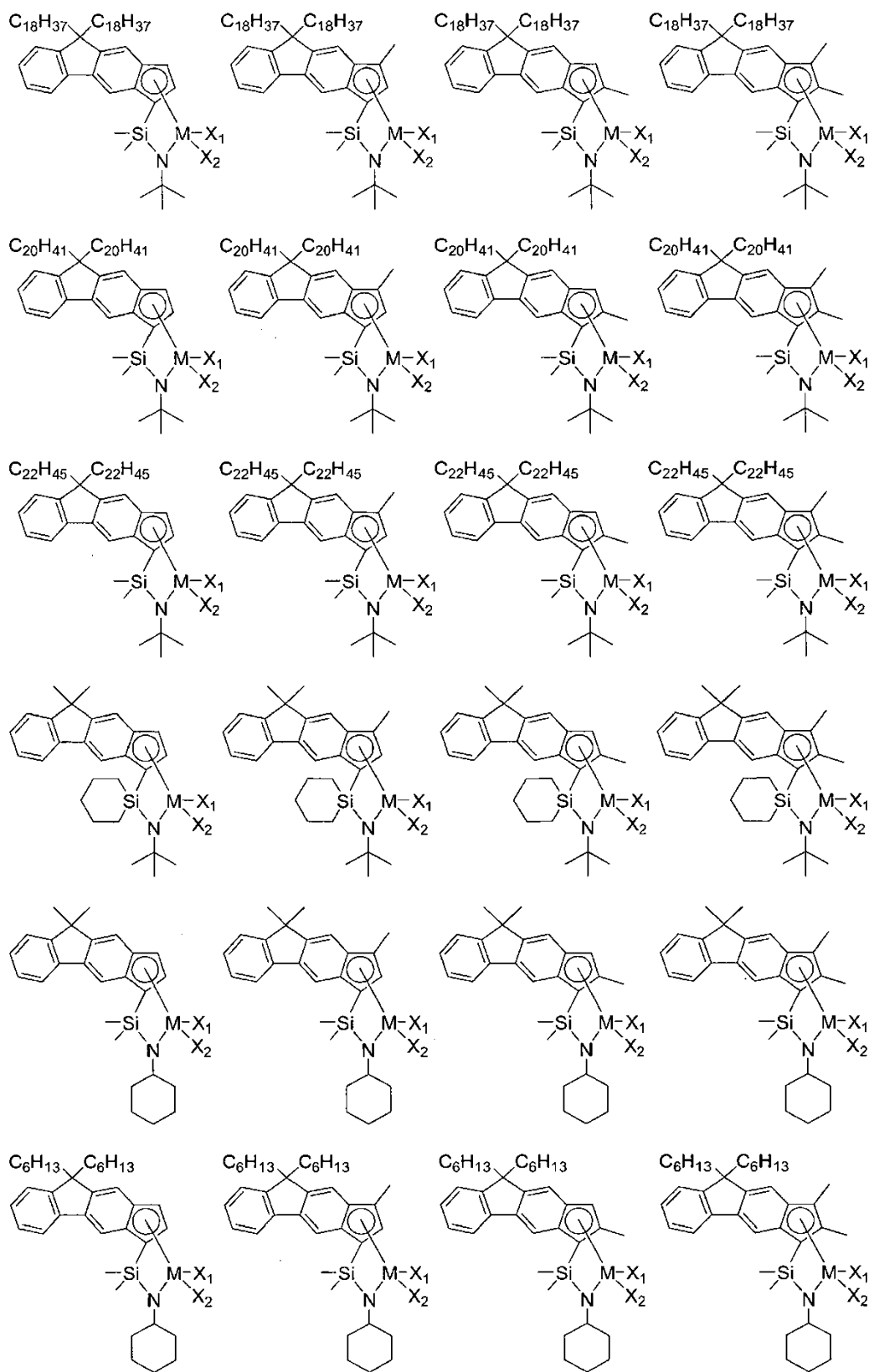
En las definiciones de los sustituyentes X_1 y X_2 , ejemplos de un átomo de halógeno pueden incluir un átomo de flúor, cloro, bromo y yodo; ejemplos de alquilo (C1-C50) pueden incluir metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, *sec*-butilo, *terc*-butilo, n-pentilo, neopentilo, amilo, n-hexilo, n-octilo, n-decilo, n-dodecilo, n-pentadecilo y n-eicosilo; ejemplos de cicloalquilo (C3-C50) pueden incluir ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo y adamantilo; ejemplos de arilo (C6-C30) pueden incluir fenilo y naftilo; ejemplos de aril(C6-C30)-alquilo(C1-C50) o (alquil(C1-C50)-aril(C6-C30))-alquilo(C1-C50) pueden incluir bencilo, (2-metilfenil)metilo, (3-metilfenil)metilo, (4-metilfenil)metilo, (2,3-dimetilfenil)metilo, (2,4-dimetilfenil)metilo, (2,5-dimetilfenil)metilo, (2,6-dimetilfenil)metilo, (3,4-dimetilfenil)metilo, (4,6-dimetilfenil)metilo, (2,3,4-trimetilfenil)metilo, (2,3,5-trimetilfenil)metilo, (2,3,6-trimetilfenil)metilo, (3,4,5-trimetilfenil)metilo, (2,4,6-trimetilfenil)metilo, (2,3,4,5-tetrametilfenil)metilo, (2,3,4,6-tetrametilfenil)metilo, (2,3,5,6-tetrametilfenil)metilo, (pentametilfenil)metilo, (etilfenil)metilo, (n-propilfenil)metilo, (isopropilfenil)metilo, (n-butilfenil)metilo, (n-pentilfenil)metilo, (neopentilfenil)metilo, (n-hexilfenil)metilo, (n-octilfenil)metilo, (n-decilfenil)metilo, (n-dodecilfenil)metilo, (n-tetradecilfenil)metilo, naftilmetilo y antracenilmetilo; ejemplos de alcoxi (C1-C50) pueden incluir metoxi, etoxi, n-propoxi, isopropoxi, n-butoxi, *sec*-butoxi, *terc*-butoxi, n-pentiloxi, neopentiloxi, n-hexiloxi, n-octiloxi, n-dodeciloxi, n-pentadeciloxi y n-eicosiloxi; ejemplos de ariloxi (C6-C30) pueden incluir fenoxi, 4-terc-butilfenoxi o 4-metoxifenoxi, el ligando aniónico o dianiónico que consiste en 60 o menos átomos que contiene N, P, O, S, Si y halógeno, excepto para el hidrógeno, pueden ser -OSiR^fR^h, -SRⁱ [R^f a Rⁱ son cada uno independientemente alquilo (C1-C50), arilo

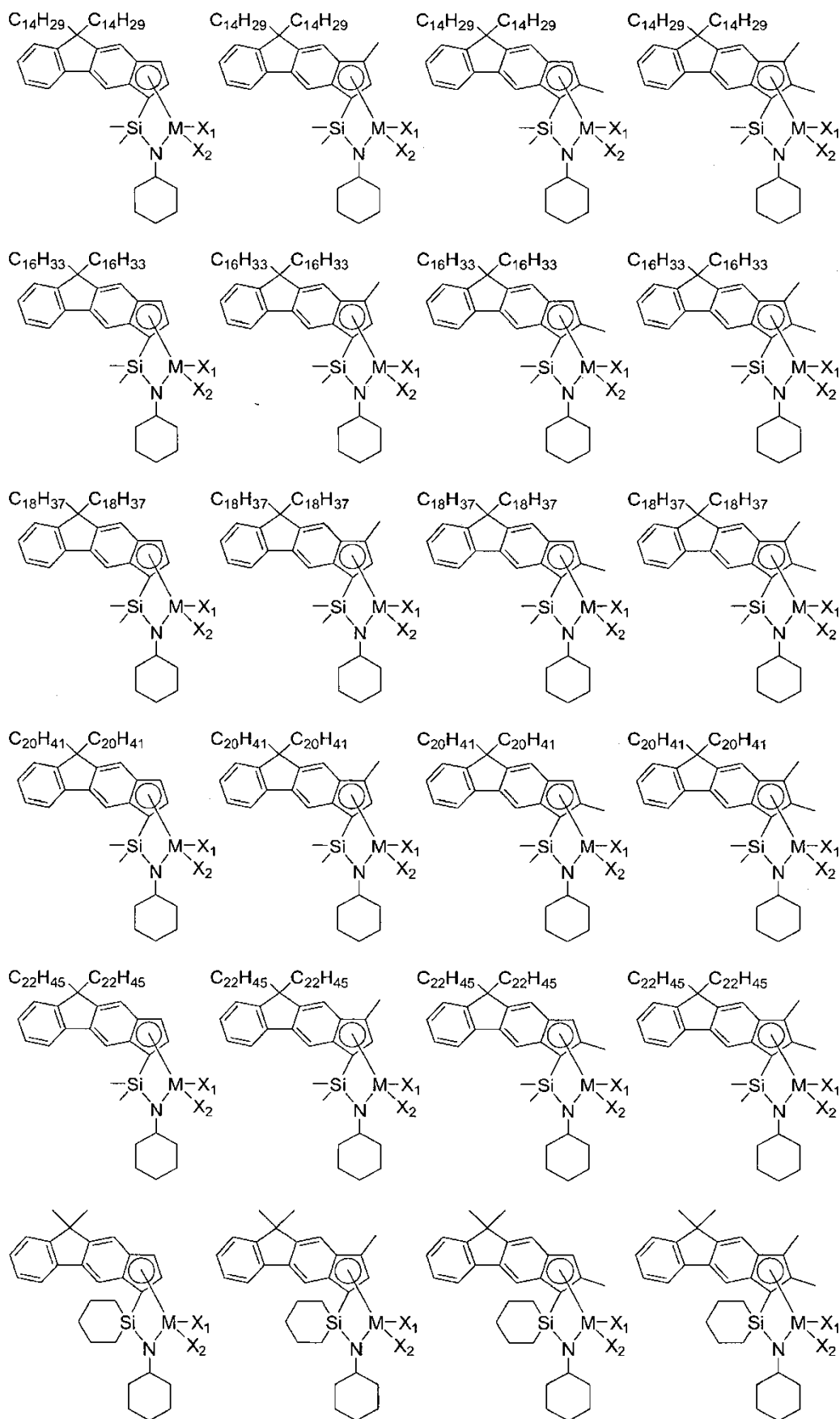
(C6-C30) cicloalquilo (C3-C50)], $-NRR^k$ o $-PR^lR^m$ [R^j a R^m son cada uno independientemente alquilo (C1-C50), arilo (C6-C30) aril(C6-C30)-alquilo(C1-C50), cicloalquilo (C3-C50) , tri-alquil(C1-C50)-sililo o tri-aril(C6-C30)-sililo]. Ejemplos de $-OSiR^jR^9R^h$ pueden incluir trimetilsiloxi, trietilsiloxi, tri-n-propilsiloxi, triisopropilsiloxi, tri-n-butilsiloxi, tri-sec-butilsiloxi, tri-terc-butilsiloxi, tri-isobutilsiloxi, terc-butildimetilsiloxi, tri-n-pentilsiloxi, tri-n-hexilsiloxi o triclohexilsiloxi; ejemplos de $-NRR^k$ pueden incluir dimetilamino, dietilamino, di-n-propilamino, diisopropilamino, di-n-butilamino, di-sec-butilamino, di-terc-butilamino, diisobutilamino, terc-butilisopropilamino, di-n-hexilamino, di-n-octilamino, di-n-decilamino, difenilamino, dibencilamino, metiletilamino, metilfenilamino, bencilhexilamino, bis(trimetilsilil)amino o bis(terc-butildimetilsilil)amino; ejemplos de $-PR^lR^m$ pueden incluir dimetilfosfina, dietilfosfina, di-n-propilfosfina, diisopropilfosfina, di-n-butilfosfina, di-sec-butilfosfina, di-terc-butilfosfina, diisobutilfosfina, terc-butilisopropilfosfina, di-n-hexilfosfina, di-n-octilfosfina, di-n-decilfosfina, difenilfosfina, dibencilfosfina, metiletilfosfina, metilfenilfosfina, bencilhexilfosfina, bis(trimetilsilil)fosfina y bis(terc-butildimetilsilil)fosfina; ejemplos de $-SR^l$ pueden incluir metiltio, etiltio, propiltio, isopropiltio, butiltio o isopentiltio.

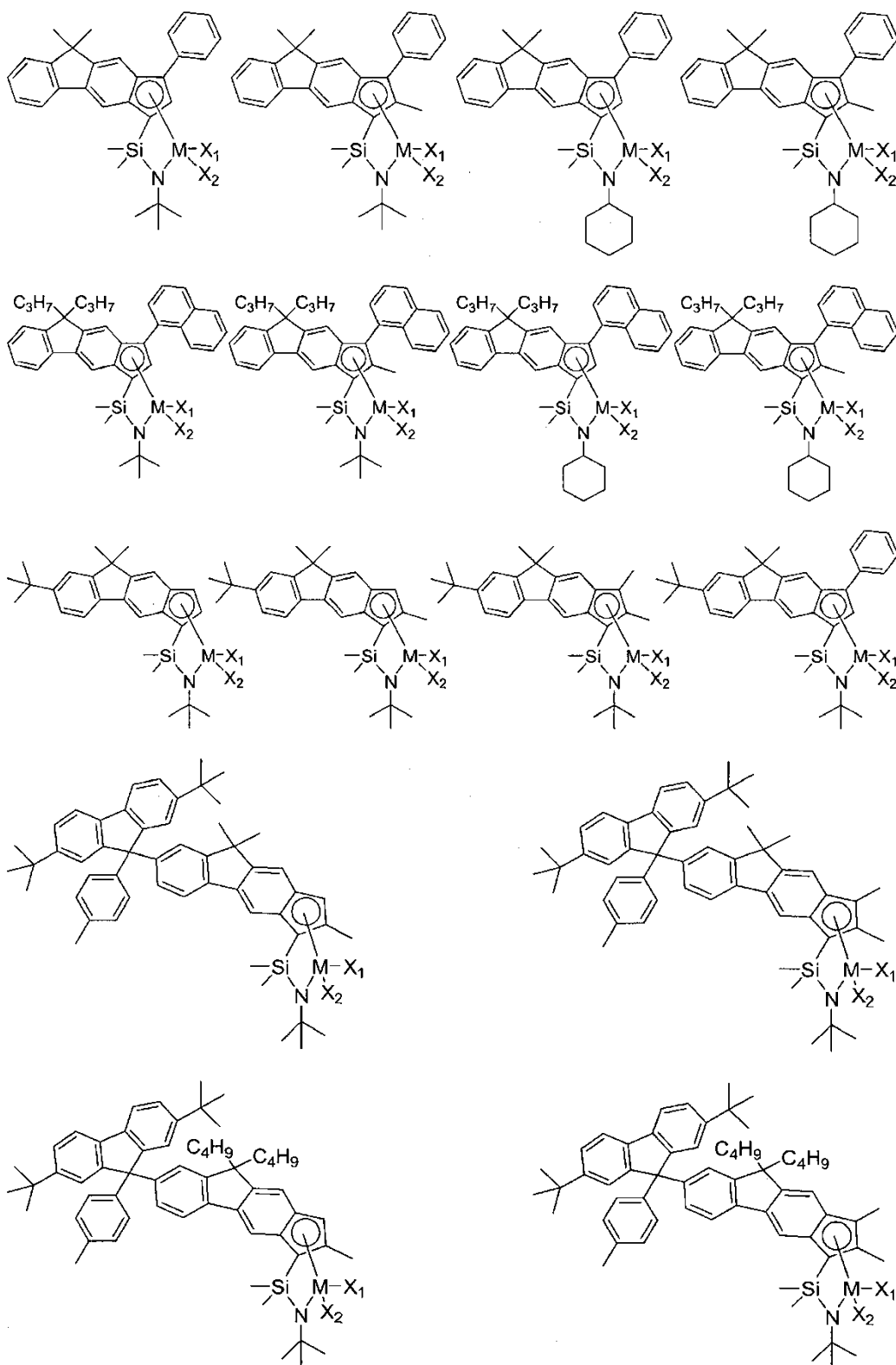
X_1 y X_2 son cada uno independientemente flúor, cloro, bromo, metilo, etilo, isopropilo, amilo, bencilo, metoxi, etoxi, isopropoxi, terc-butoxi, fenoxi, 4-terc-butilfenoxi, trimetilsiloxi, terc-butildimetilsiloxi, dimetilamino, difenilamino, dimetilfosfino, dietilfosfino, difenilfosfino, etiltio o isopropiltio.

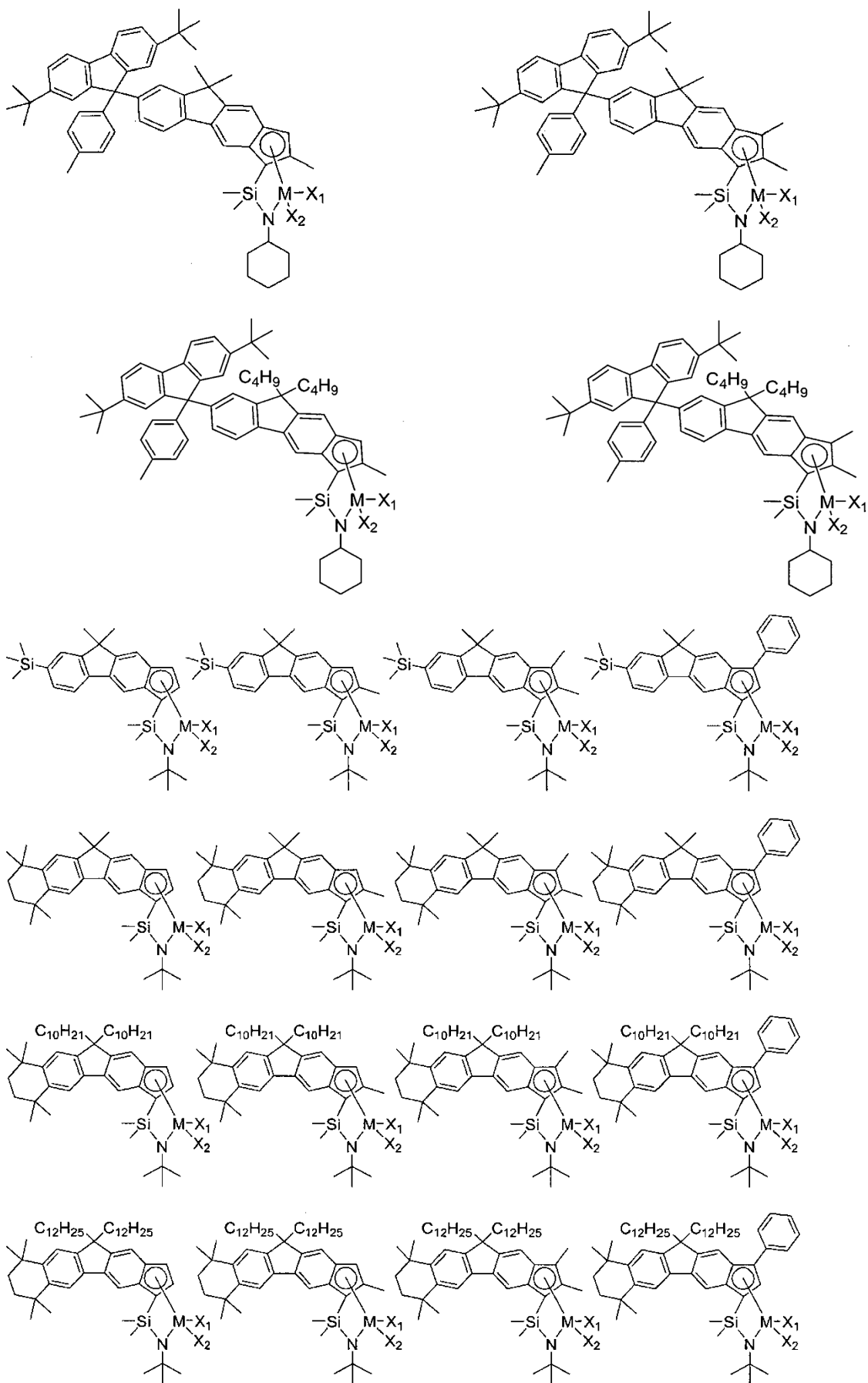
El compuesto de metal de transición de la presente invención se puede seleccionar de compuestos de las estructuras siguientes, pero no se limita a los mismos:

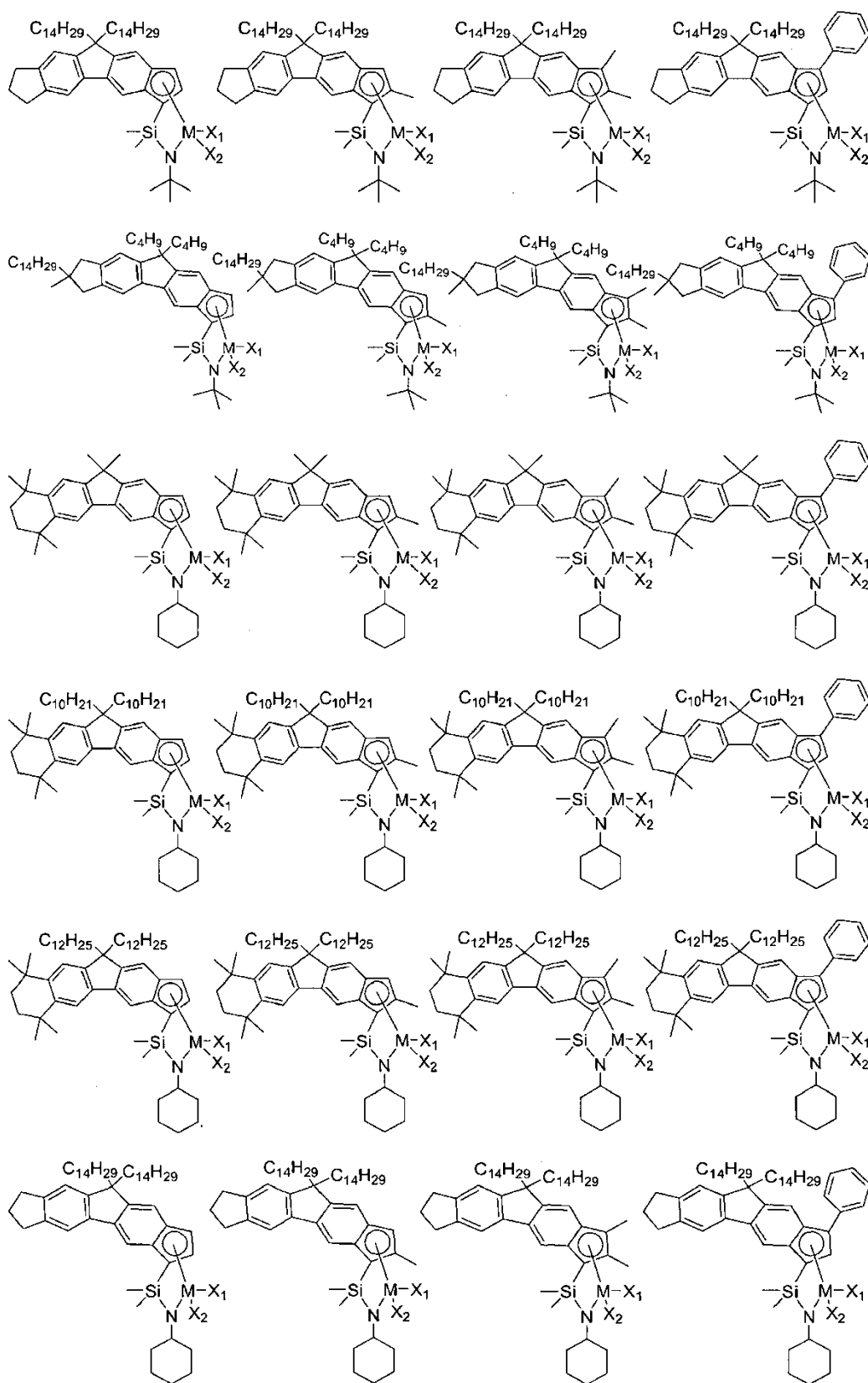


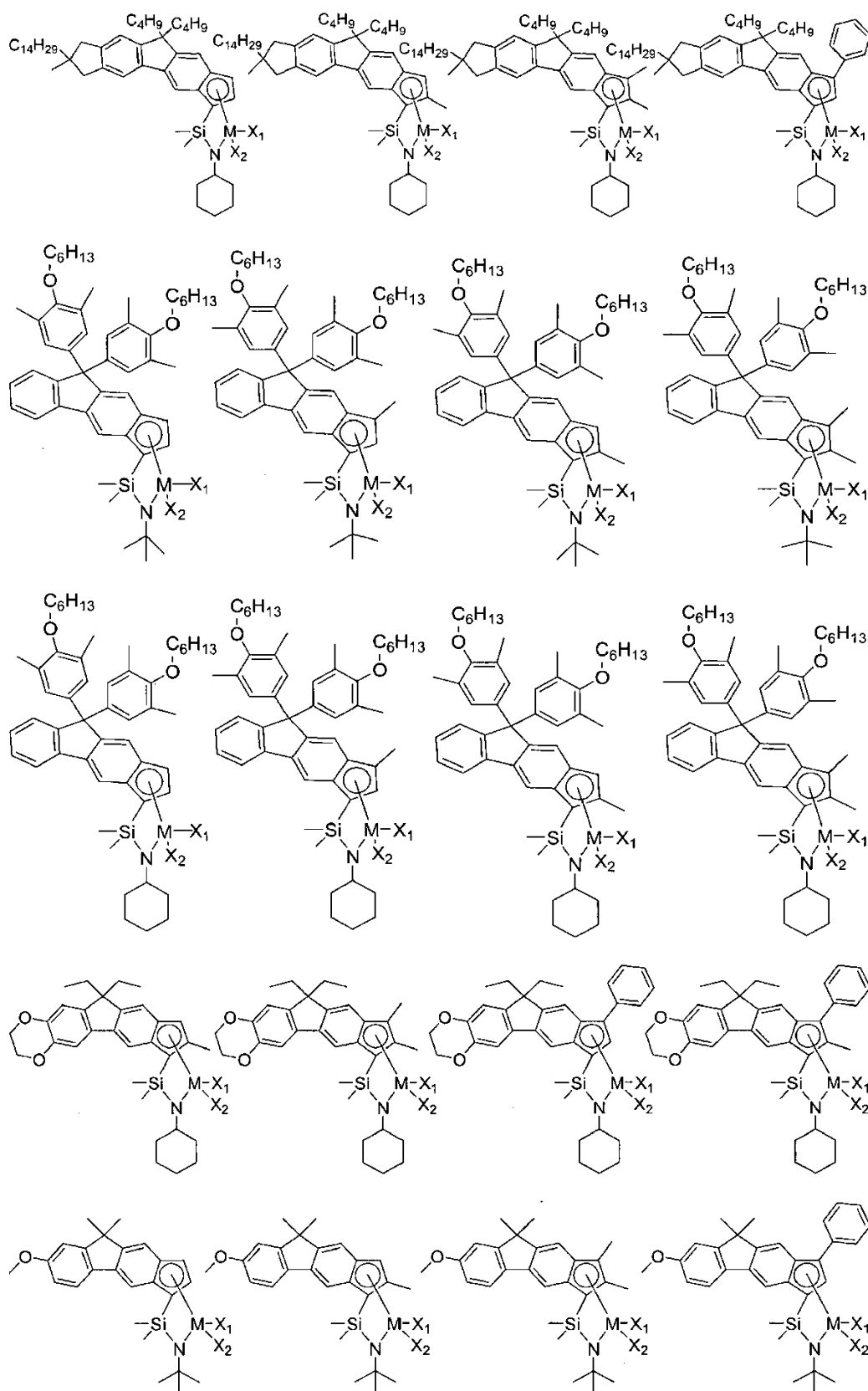


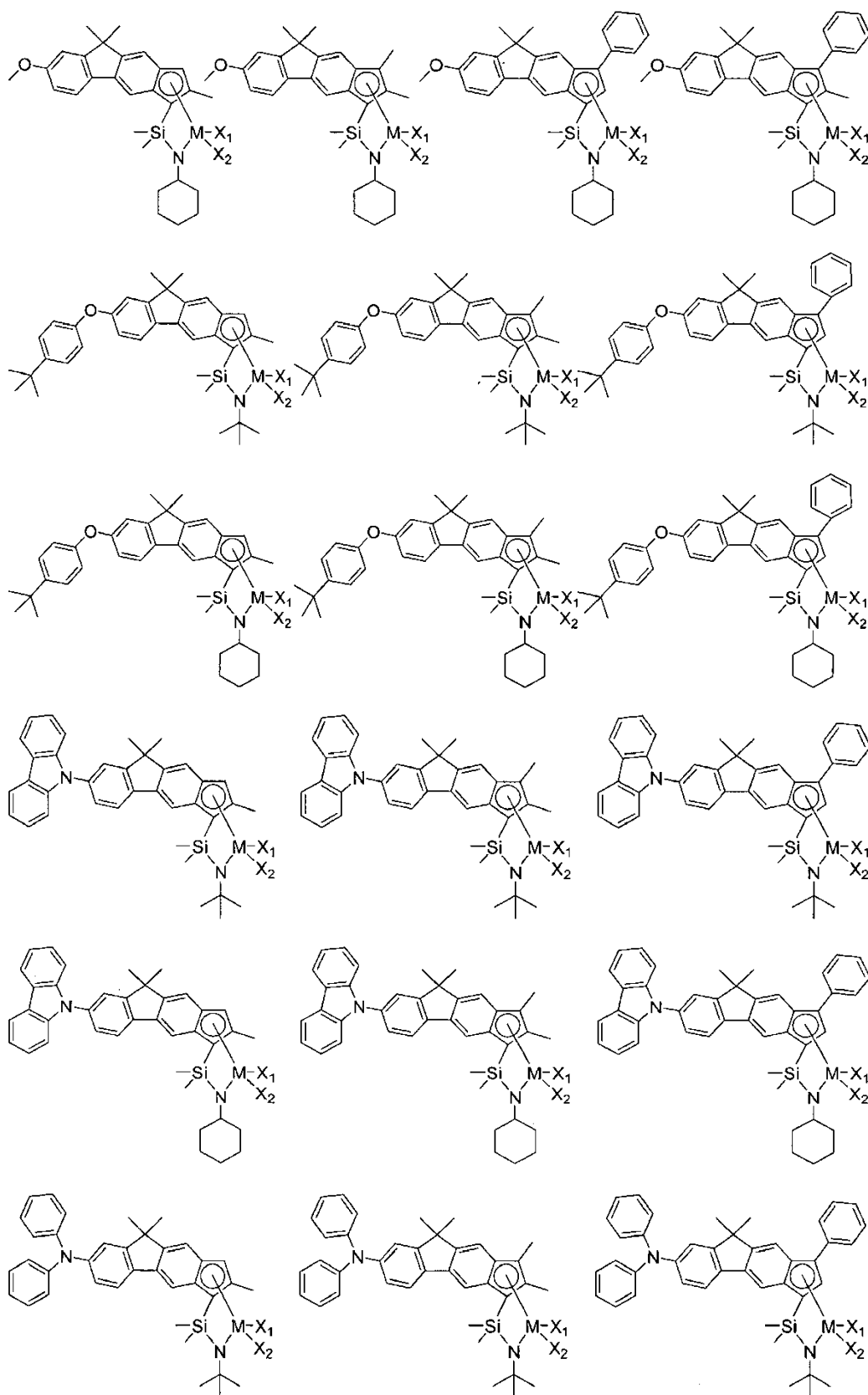


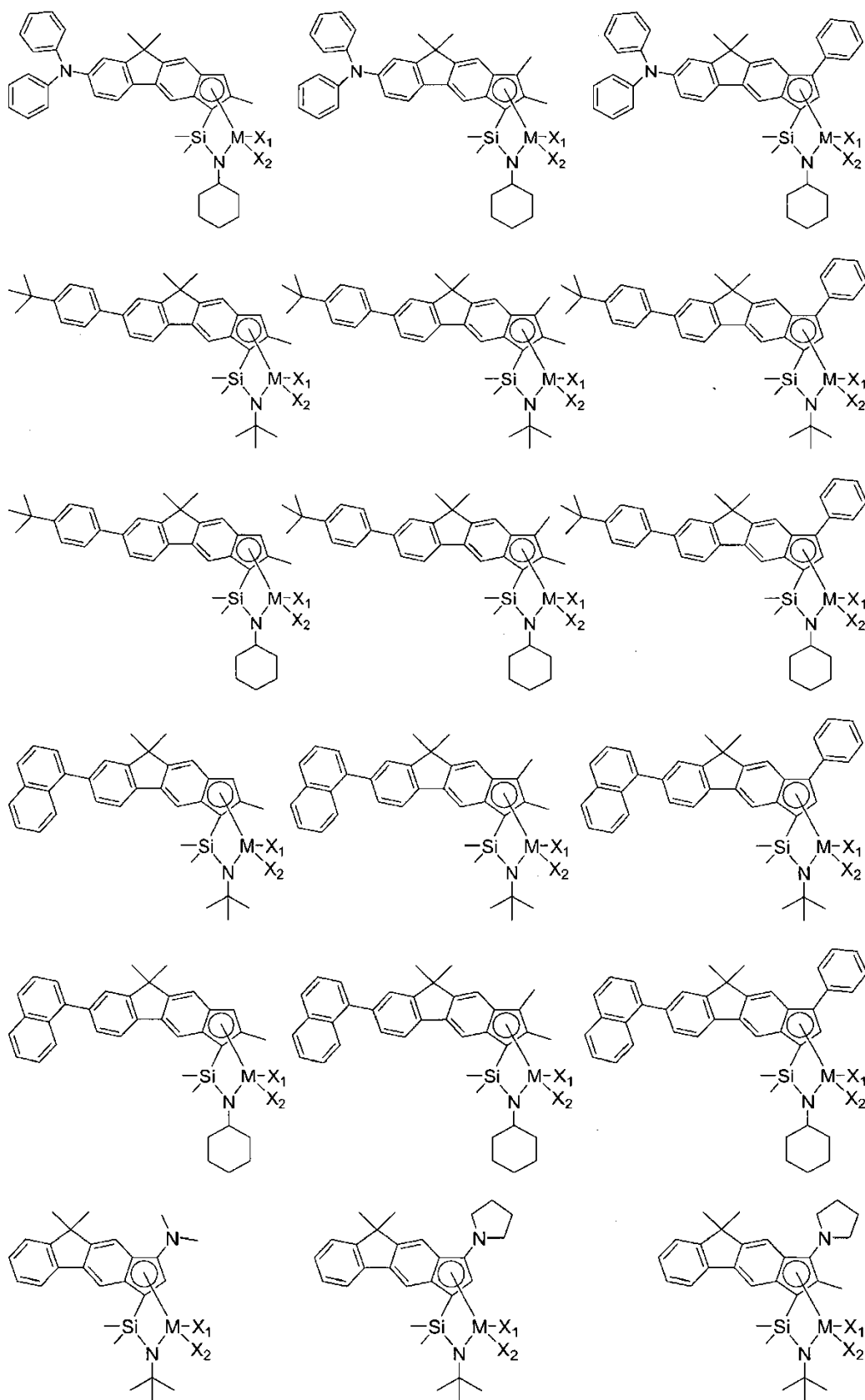


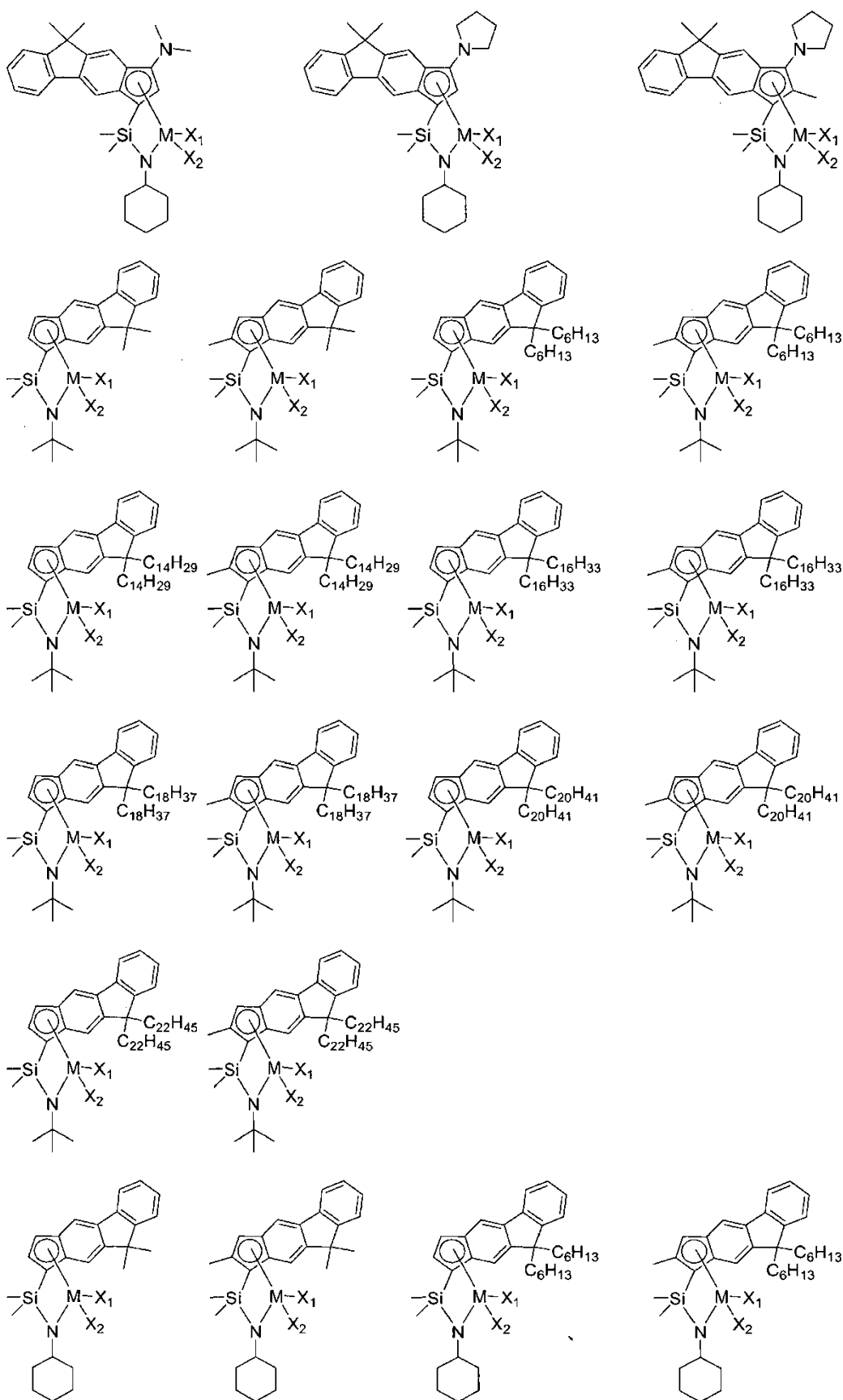


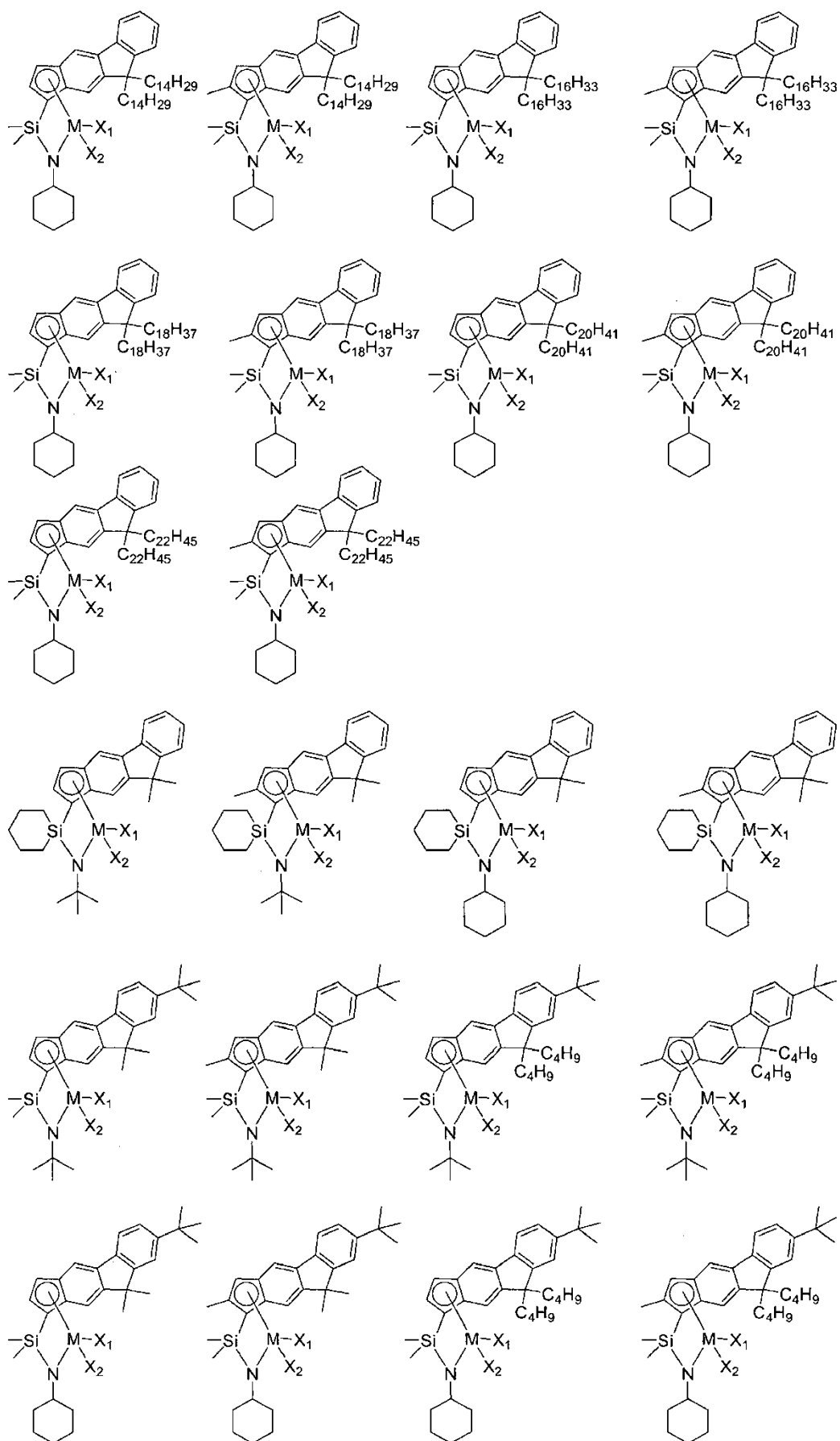


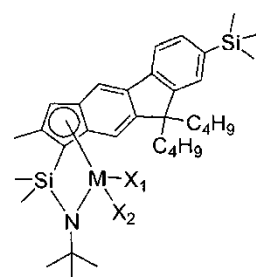
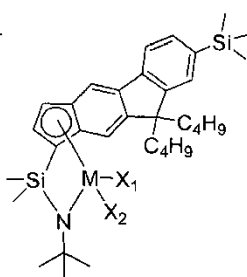
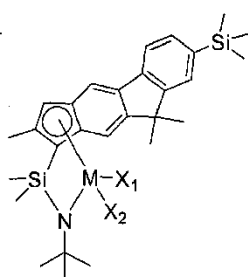
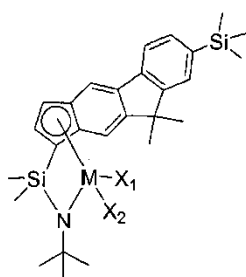
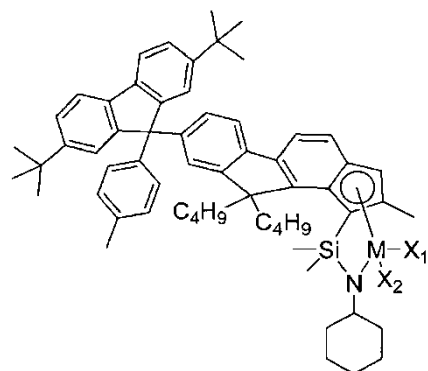
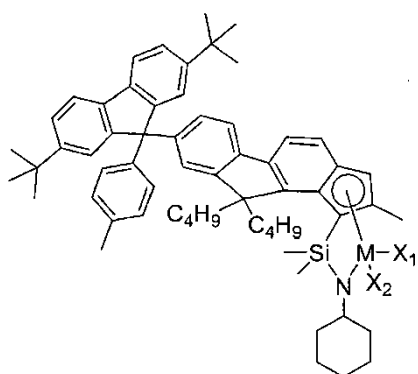
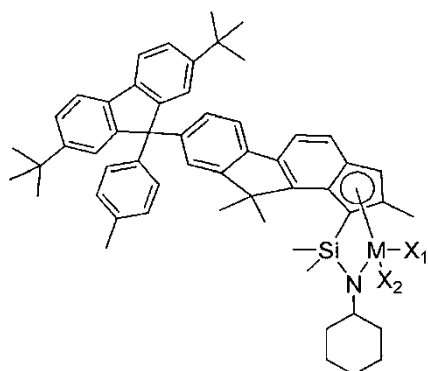
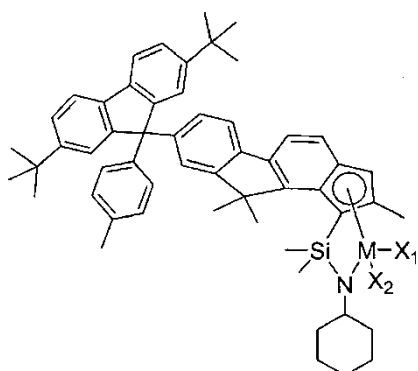
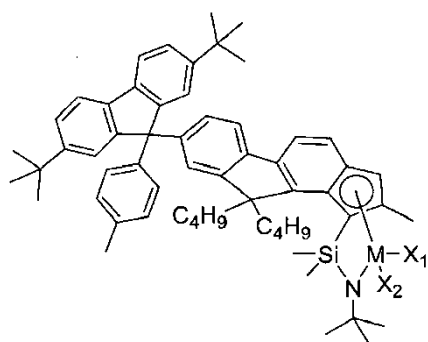
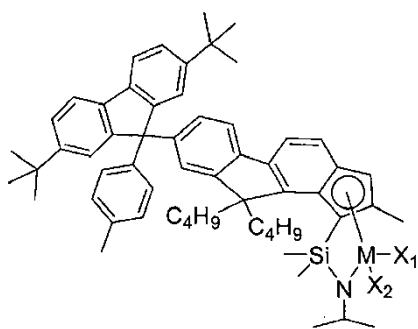
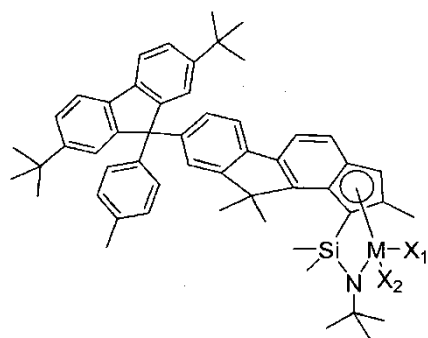
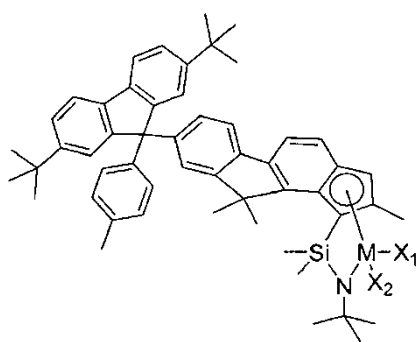


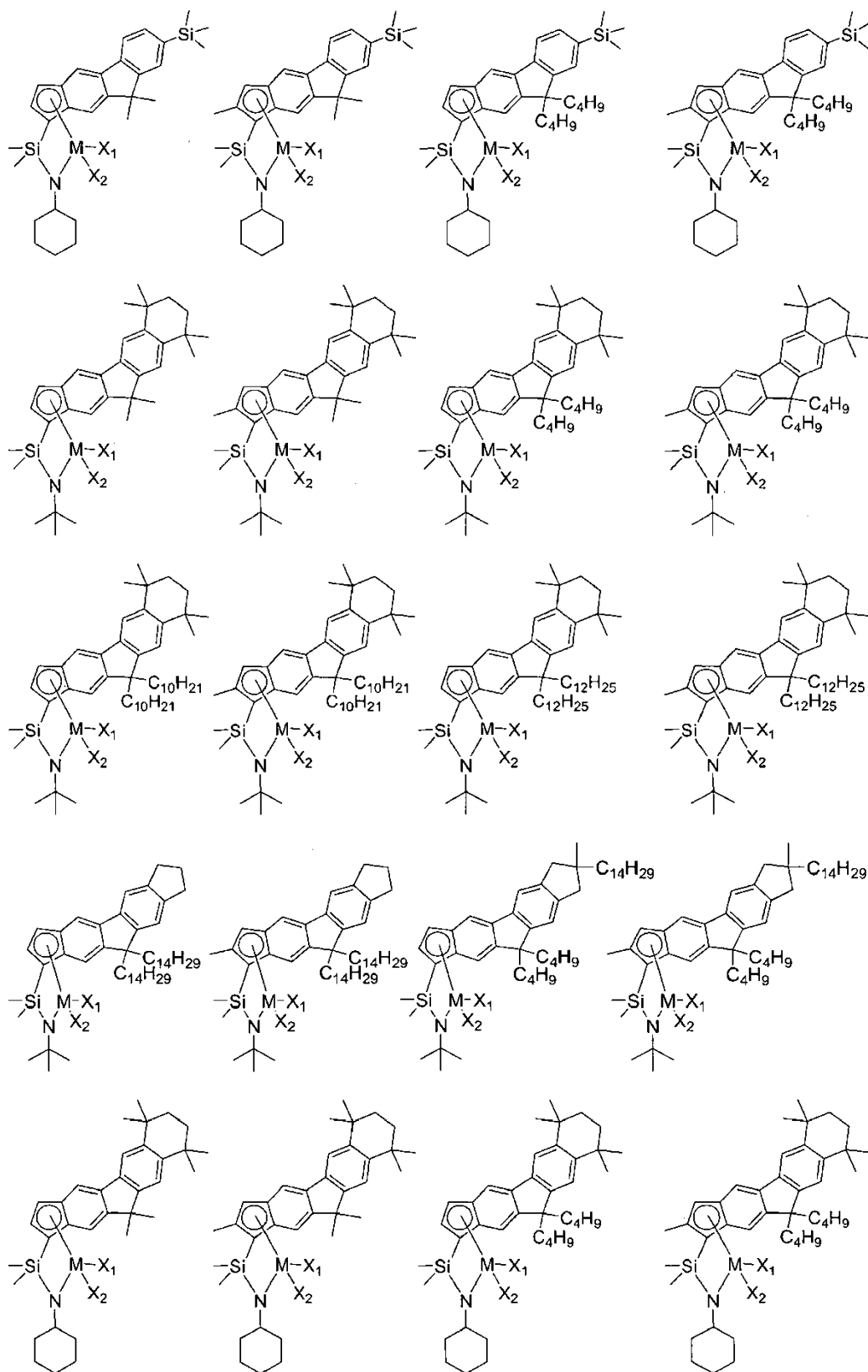


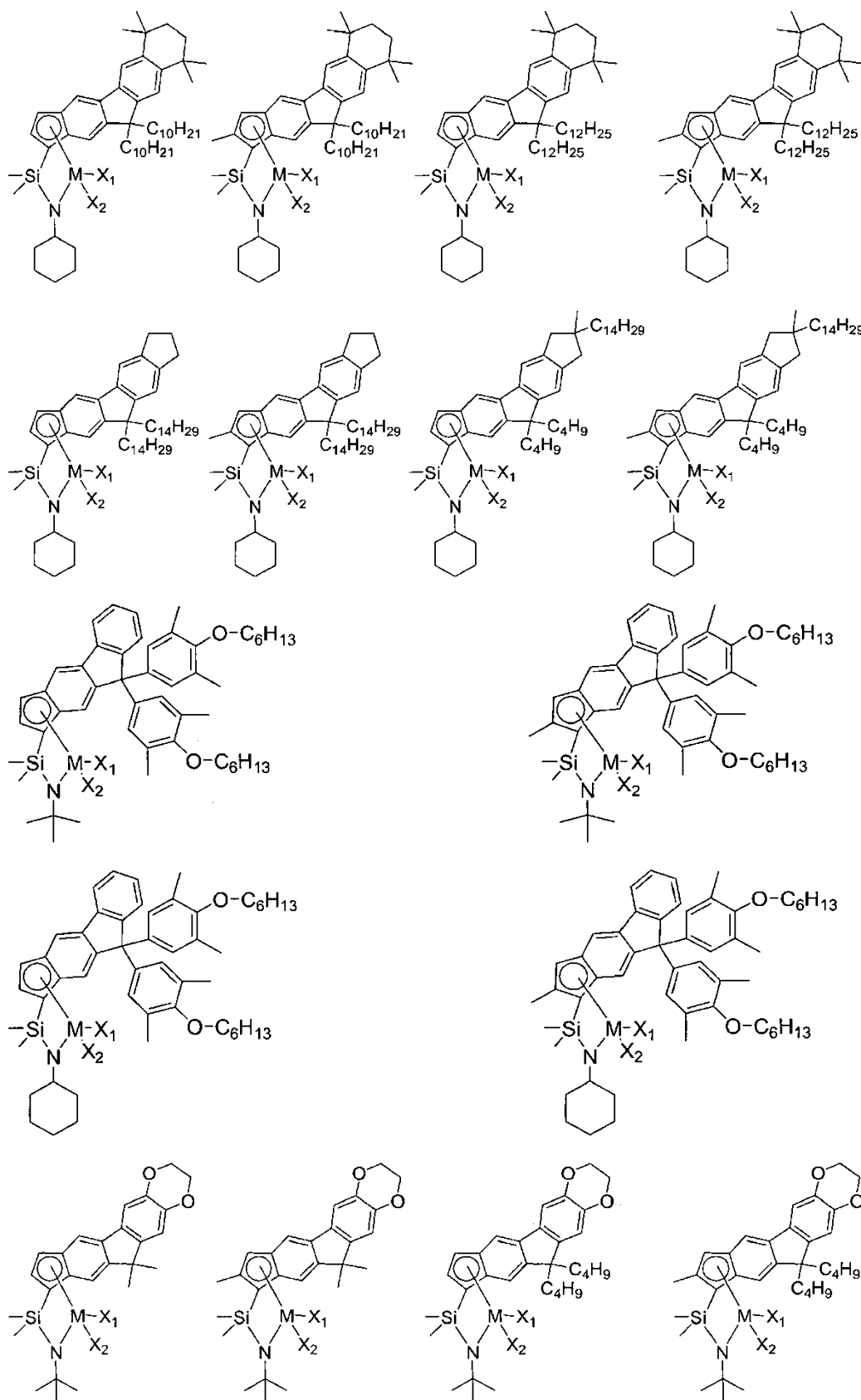


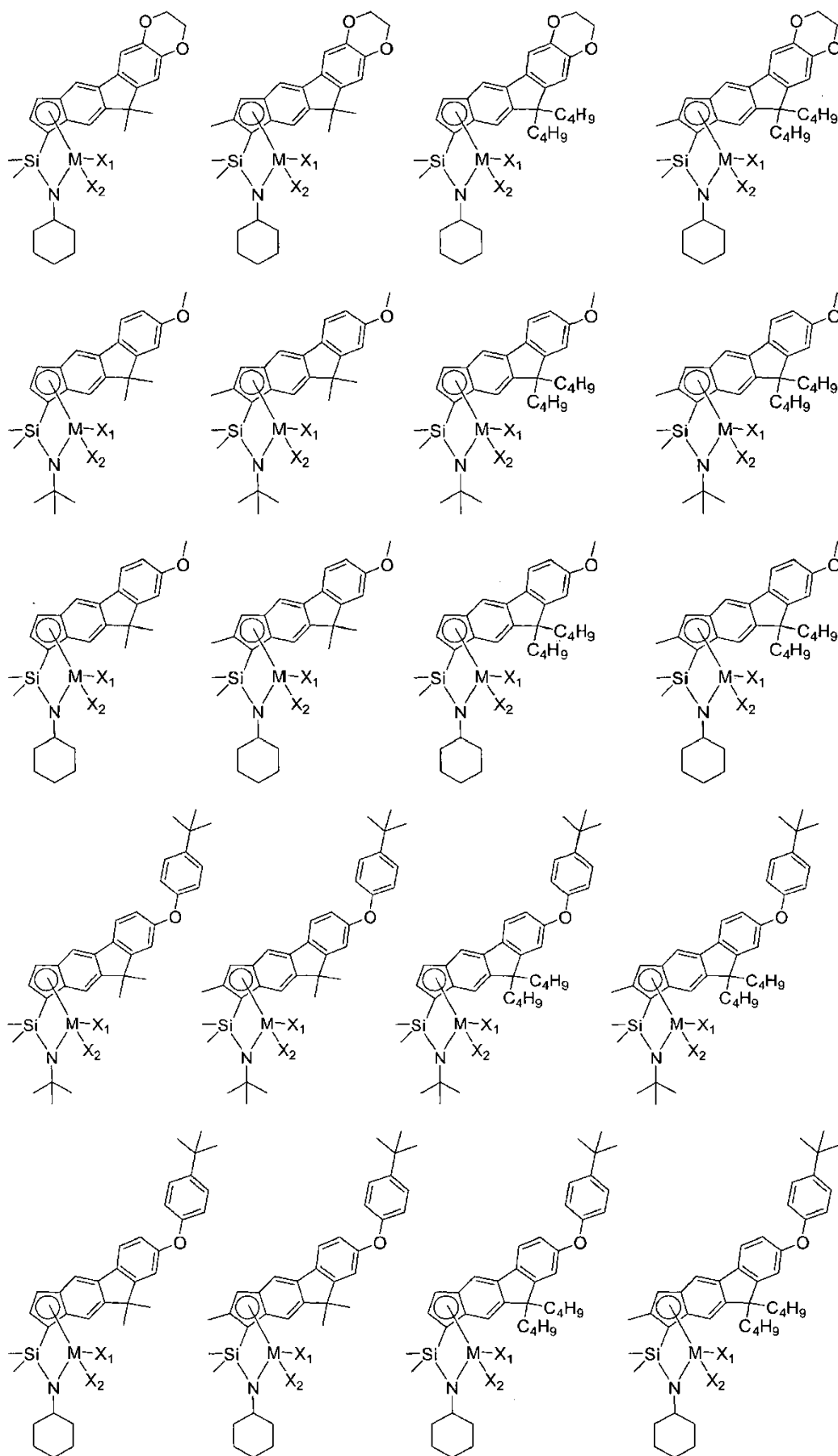


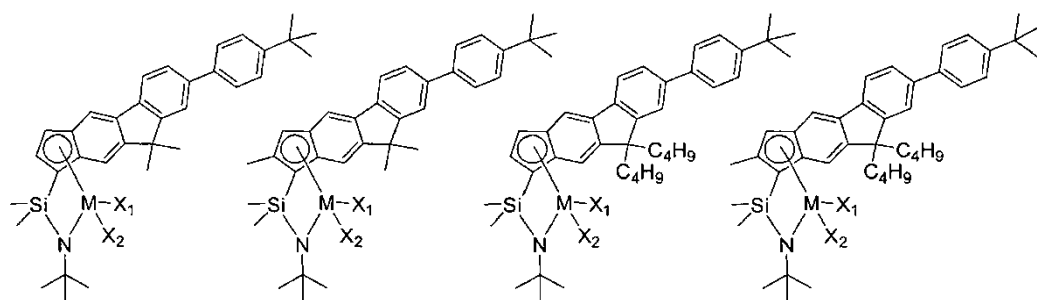
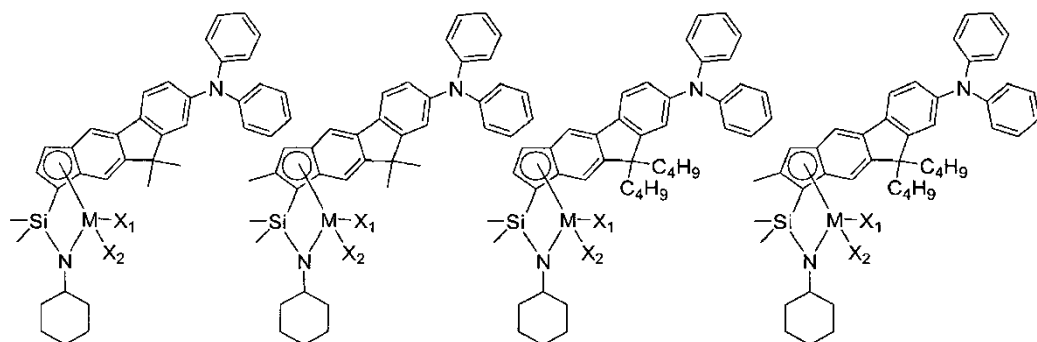
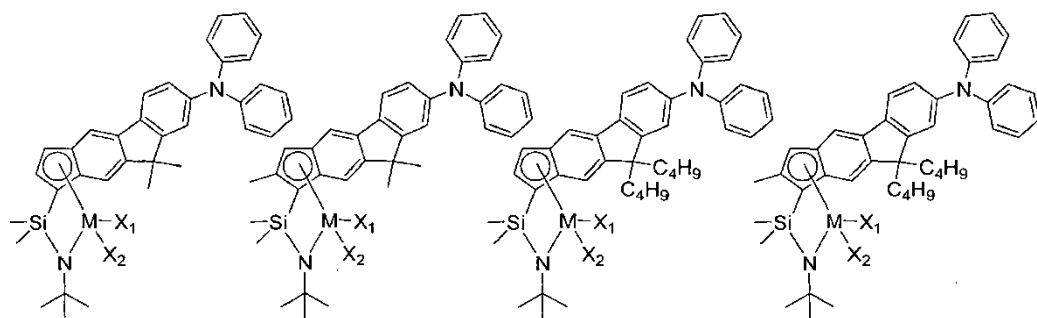
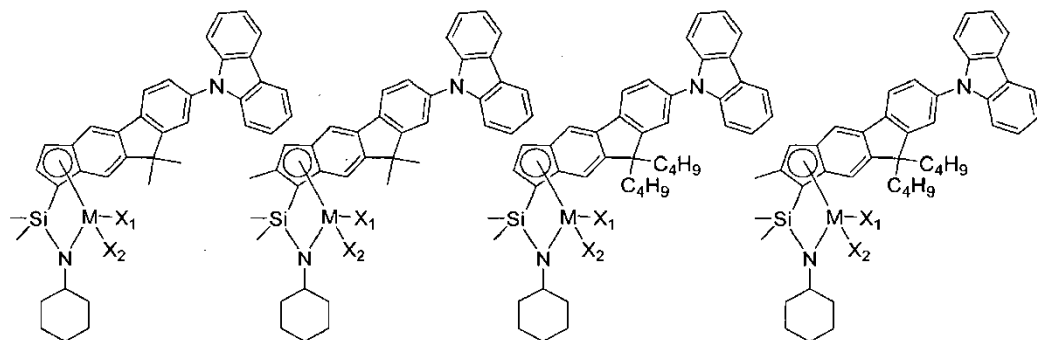
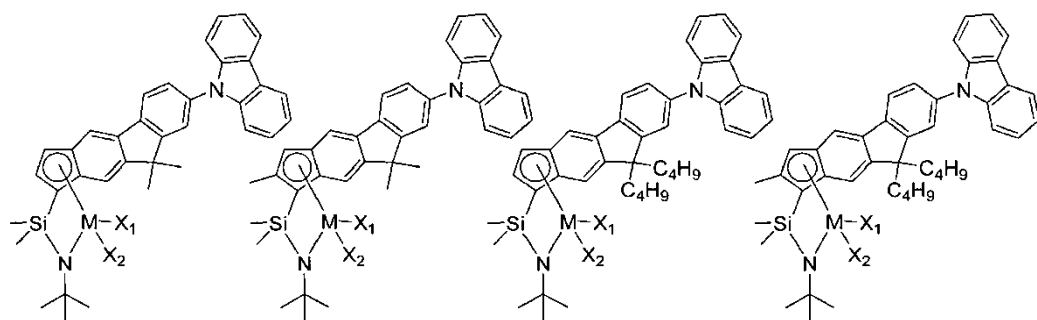


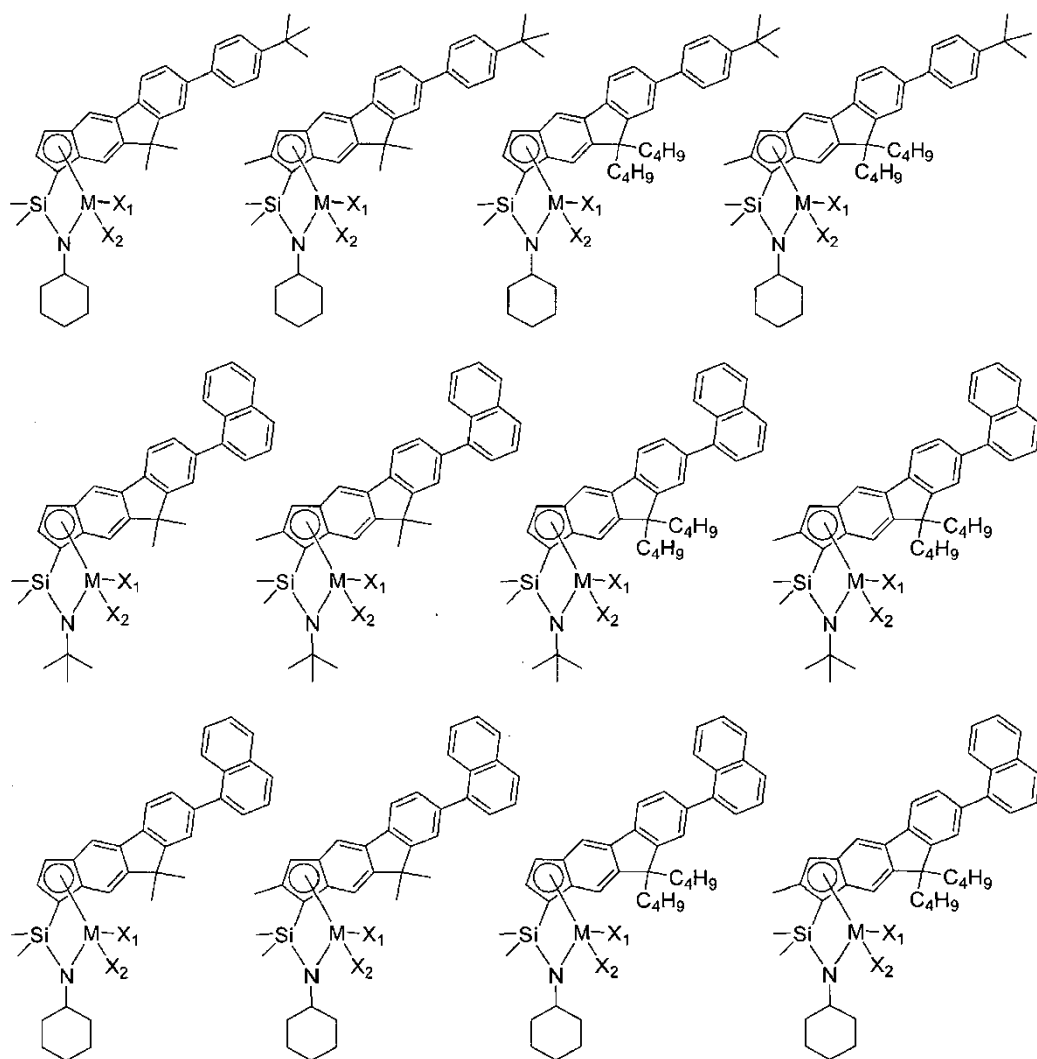












5

M es Ti, Zr o Hf; y X_1 y X_2 tienen cada uno la misma definición que en la Fórmula Química 1 anterior.

Mientras tanto, a fin de que sea un componente de catalizador activo para ser usado para preparar polímeros basados en etileno seleccionados de homopolímeros de etileno y copolímeros de etileno y α -olefina, el compuesto de metal de transición según la presente invención se puede emplear preferiblemente junto con, como cocatalizador, un compuesto de aluminóxano, un compuesto de boro o una mezcla de los mismos, que puede extraer un ligando X_1 o X_2 del complejo de metal de transición para cationizar el metal central y actuar como un ion conjugado que tiene una fuerza de enlace débil, esto es, un anión y la composición de catalizador que contiene el compuesto de metal de transición y el cocatalizador también está dentro del alcance de la presente invención.

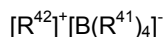
El compuesto de boro utilizable como el cocatalizador en la presente invención se ha conocido en la Patente de EE. UU. N° 5.198.401 y se puede seleccionar de compuestos de boro representados por las Fórmulas Químicas 4 a 6 siguientes.

20

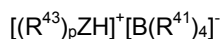
Fórmula Química 4



25 Fórmula Química 5



30 Fórmula Química 6



En las Fórmulas Químicas 4 a 6, B es un átomo de boro;

R⁴¹ es fenilo y el fenilo puede estar sustituido además con de 3 a 5 sustituyentes seleccionados de un átomo de flúor, alquilo (C1-C50) sustituido o no sustituido con un átomo de flúor, o alcoxi (C1-C50) sustituido o no sustituido con un átomo de flúor;

R⁴² es un radical aromático (C5-C7) o un radical alquil(C1-C50)-arilo (C6-C20), un radical aril(C6-C30)-alquilo(C1-C50), por ejemplo, un radical trifenilmetilo;

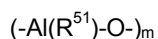
Z es un átomo de nitrógeno o fósforo;

R⁴³ es un radical alquilo (C1-C50) o un radical anilinio sustituido con un átomo de nitrógeno sustituido con un átomo de nitrógeno y dos grupos alquilo (C1-C10); y p es un número entero de 2 o 3.

Ejemplos preferibles de cocatalizador basado en boro pueden incluir tris(pentafluorofenil)borano, tris(2,3,5,6-tetrafluorofenil)borano, tris(2,3,4,5-tetrafluorofenil)borano, tris(3,4,5-trifluorofenil)borano, tris(2,3,4-trifluorofenil)borano, fenilbis(pentafluorofenil)borano, tetraquis(pentafluorofenil)borato, tetraquis(2,3,5,6-tetrafluorofenil)borato, tetraquis(2,3,4,5-tetrafluorofenil)borato, tetraquis(3,4,5-trifluorofenil)borato, tetraquis(2,2,4-trifluorofenil)borato, fenilbis(pentafluorofenil)borato y tetraquis(3,5-bistrifluorometilfenil)borato. Además, ciertos ejemplos combinados de los mismos pueden incluir tetraquis(pentafluorofenil)borato de ferroceno, tetraquis(pentafluorofenil)borato de 1,1'-dimetilferroceno, tetraquis(pentafluorofenil)borato de trifenilmetilo, tetraquis(3,5-bistrifluorometilfenil)borato de trifenilmetilo, tetraquis(pentafluorofenil)borato de trietilamonio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de tripropilamonio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de tri(n-butil)amonio, tetraquis(3,5-bistrifluorometilfenil)borato de tri(n-butil)amonio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de N,N-dietilanilinio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de N,N-2,4,6-pentametilanilinio, tetraquis(3,5-bistrifluorometilfenil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de diisopropilamonio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de dicitclohexilamonio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de trifenilfosfonio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de tri(metilfenil)fosfonio y tetraquis(pentafluorofenil)borato de tri(dimetilfenil)fosfonio. Entre ellos, son preferibles el tetraquis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio, el tetraquis(pentafluorofenil)borato de trifenilmetilo y el tris(pentafluorofenil)borano.

En la presente invención, los compuestos de aluminio utilizables como el cocatalizador se pueden seleccionar de compuestos de aluminóxano de Fórmula Química 7 u 8, compuestos orgánicos de Fórmula Química 9 o compuestos de hidrocarbiloóxido de aluminio de Fórmula Química 10 u 11.

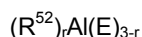
Fórmula Química 7



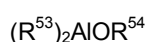
Fórmula Química 8



Fórmula Química 9



Fórmula Química 10



Fórmula Química 11



En las Fórmulas Químicas 7 a 11, R⁵¹ es alquilo (C1-C50), preferiblemente metilo o isobutilo; m y q son cada uno independientemente un número entero de 5 a 20; R⁵² y R⁵³ son cada uno independientemente alquilo (C1-C50); E es un átomo de hidrógeno o halógeno; r es un número entero de 1 a 3; y R⁵⁴ es alquilo (C1-C50) o arilo (C6-C30).

Ejemplos específicos del compuesto de aluminio pueden incluir compuestos de aluminóxano, tales como metilaluminóxano, metilaluminóxano modificado, tetraisobutilaluminóxano; compuestos orgánicos de aluminio, tales como trialquilaluminio incluyendo trimetilaluminio, trietilaluminio, tripropilaluminio, triisobutilaluminio y trihexilaluminio; cloruro de dialquilaluminio incluyendo cloruro de dimetilaluminio, cloruro de dietilaluminio, cloruro de dipropilaluminio, cloruro de diisobutilaluminio y cloruro de dihexilaluminio; dicloruro de alquilaluminio incluyendo dicloruro de

metilaluminio, dicloruro de etilaluminio, dicloruro de propilaluminio, dicloruro de isobutilaluminio y dicloruro de hexilaluminio; e hidruro de dialquilaluminio incluyendo hidruro de dimetilaluminio, hidruro de dietilaluminio, hidruro de dipropilaluminio, hidruro de diisobutilaluminio e hidruro de dihexilaluminio. Entre ellos, es preferible el trietilaluminio y son más preferibles el trietilaluminio y el triisobutilaluminio.

En la composición de catalizador de metal de transición que contiene cocatalizador según la presente invención, para preparar polímeros basados en etileno seleccionados de homopolímeros de etileno o copolímeros de etileno y α -olefina, el compuesto de metal de transición y el cocatalizador tienen preferiblemente una relación molar de metal de transición (M):átomo de boro (B):átomo de aluminio (Al) en el intervalo de 1:0-100:1-2,000 y más preferiblemente 1:0,5-5:10-500. La relación anterior permite la preparación de los homopolímeros de etileno o los copolímeros de etileno y α -olefina y el intervalo de la relación se puede variar dependiendo de la pureza de la reacción.

Según otro aspecto de la presente invención, el método para preparar polímeros basados en etileno al usar la composición de catalizador de metal de transición se puede llevar a cabo al poner en contacto el catalizador de metal de transición, el cocatalizador y comonómeros de etileno o α -olefina, en presencia de un disolvente orgánico apropiado. Aquí, los componentes de catalizador de metal de transición y el cocatalizador se pueden alimentar separadamente al reactor o esos componentes se pueden mezclar por adelantado y a continuación alimentarse al reactor. Las condiciones de mezclado, tales como el orden de alimentación, la temperatura o la concentración, no están particularmente restringidas.

Ejemplos preferibles de disolventes orgánicos utilizables en el método de preparación pueden incluir un hidrocarburo (C3-C20) y ejemplos específicos del mismo pueden incluir butano, isobutano, pentano, hexano, heptano, octano, isooctano, nonano, decano, dodecano, ciclohexano, metilciclohexano, benceno, tolueno, xileno y similares.

Específicamente, el etileno se puede usar solo como el monómero, en la preparación del homopolímero de etileno. Aquí, la presión adecuada de etileno puede ser 1 - 1000 atm y más preferiblemente 6 ~ 150 atm. Además, eficazmente, la temperatura de la reacción de polimerización puede ser 25°C ~ 200°C y preferiblemente 50°C ~ 180°C.

Además, cuando se prepara el copolímero de etileno y α -olefina, se puede usar como comonómero al menos uno seleccionado de una α -olefina (C3-C18) de cadena lineal o ramificada, cicloolefina (C5-C20), estireno y derivados de estireno, junto con etileno. Ejemplos preferibles de α -olefina (C3-C18) se pueden seleccionar del grupo que consiste en propileno, 1-buteno, 1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-deceno, 1-undeceno, 1-dodeceno, 1-tetradeceno, 1-hexadeceno y 1-octadeceno; ejemplos preferibles de cicloolefina (C5-C20) se pueden seleccionar del grupo que consiste en ciclopenteno, ciclohexeno, norborneno y fenilnorborneno; y ejemplos preferibles de estireno y derivados del mismo se pueden seleccionar del grupo que consiste en estireno, α -metilestireno, p-metilestireno y 3-clorometilestireno. En la presente invención, la olefina anterior se puede copolimerizar con etileno o dos o más tipos de olefina se pueden copolimerizar con etileno. Aquí, la presión y la temperatura de reacción de polimerización de etileno preferibles son iguales que en el caso en el que se preparan homopolímeros de etileno. El copolímero preparado según el método de la presente invención puede contener etileno en un contenido de 30% en peso o más, preferiblemente 60 % en peso o más y más preferiblemente de 60 a 99 % en peso.

Según se describe anteriormente, cuando se usa el catalizador de la presente invención, se pueden preparar fácilmente y económicamente polímeros a partir de elastómeros de polietileno de hasta alta densidad (HDPE) que tienen una densidad de 0,850 g/cc a 0,960 g/cc y un flujo del fundido de 0,001 a 15 dg/min al usar apropiadamente un α -olefina (C4-C10) como el comonómero y etileno. Particularmente, cuando se usa el catalizador la presente invención, se pueden preparar copolímeros que tienen una densidad de 0,850 a 0,910 g/cc con un alto rendimiento al usar etileno y 1-buteno.

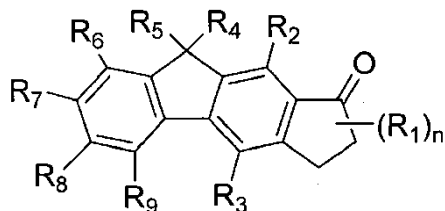
Además, el elastómero de etileno/propileno (EP) se puede preparar excelentemente al usar el catalizador de la presente invención.

Además, cuando se prepara el homopolímero o copolímero de etileno según la presente invención, se puede usar hidrógeno como un regulador del peso molecular a fin de regular el peso molecular. El peso molecular medio en peso (M_w) del mismo está generalmente en el intervalo de 5.000 a 1.000.000 g/mol.

Puesto que la composición de catalizador propuesta por la presente invención existe en un estado homogéneo en el reactor de polimerización, la composición de catalizador se puede emplear preferiblemente en un procedimiento de polimerización en solución llevado a cabo a una temperatura superior al punto de fusión del polímero correspondiente. Sin embargo, según se divulga en la Patente de EE. UU. N° 4.752.597, el compuesto de metal de transición y el cocatalizador pueden estar soportados sobre un soporte de óxido metálico poroso, para ser usado de ese modo para la polimerización en suspensión o un procedimiento de polimerización en fase gaseosa, como una composición de catalizador heterogénea.

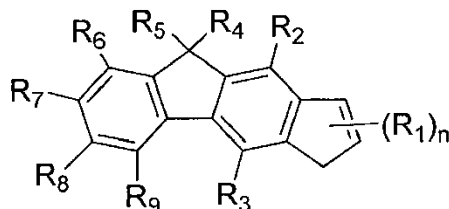
Además, la presente invención puede incluir los compuestos representados por las Fórmulas Químicas 12 y 13 siguientes, como un producto intermedio para preparar el compuesto de metal de transición de Fórmula Química 1.

Fórmula Química 12



R₁ a R₉ y n tienen cada uno la misma definición que en la Fórmula Química 1, con la condición de que se excluya un caso en el que la totalidad de R₁, R₂, R₃, R₆, R₇, R₈ y R₉ sean hidrógeno.

Fórmula Química 13



R₁ a R₉ y n tienen cada uno la misma definición que en la Fórmula Química 1.

Efectos ventajosos

El compuesto de metal de transición o la composición de catalizador que contiene el compuesto de metal de transición según la presente invención se pueden preparar fácilmente con un alto rendimiento de síntesis de modo económico. Además, el compuesto de metal de transición o la composición de catalizador según la presente invención pueden tener una excelente reactividad de copolimerización con otras olefinas mientras que mantienen una alta actividad catalítica incluso a alta temperatura debido a su excelente estabilidad térmica y permiten la preparación de polímeros de alto peso molecular con un alto rendimiento, dando como resultado una capacidad práctica comercial superior en comparación con los catalizadores de un solo punto de activación basados en metalloceno y no basados en metalloceno ya conocidos. Por lo tanto, la composición de catalizador de metal de transición según la presente invención se puede emplear útilmente en la preparación de polímeros basados en etileno seleccionados de homopolímeros de etileno y copolímeros de etileno y α -olefina, que tienen diversas propiedades físicas.

Mejor modo

Posteriormente en la presente, las realizaciones de la presente invención se describirán con detalle con referencia a los Ejemplos adjuntos, que no están destinados a restringir el alcance de la invención.

A menos que se mencionen otra cosa, todos los experimentos para sintetizar ligandos y catalizadores se llevaron a cabo bajo una atmósfera de nitrógeno al usar las técnicas estándar de Schlenk o de la cámara de manipulación con guantes. Los disolventes orgánicos usados en la reacción se sometieron a reflujo sobre sodio metálico y benzofenona para retirar de ese modo la humedad y a continuación se destilaron inmediatamente antes de usar. Los análisis por ¹H-NMR de los ligandos y catalizadores sintetizados se realizaron al usar Bruker 500 MHz a temperatura ambiente.

Antes del uso, n-heptano, como disolvente para la polimerización, se hizo pasar a través de un tubo relleno con un tamiz molecular de 5 Å y alúmina activada y se burbujeó mediante nitrógeno de alta pureza, para de ese modo retirar suficientemente la humedad, el oxígeno y otros materiales venenosos para el catalizador. Los polímeros polimerizados se analizaron mediante los métodos de medida descritos posteriormente.

1. Índice de flujo del fundido (MI)

La medida se efectuó según ASTM D 2839.

2. Densidad

La medida se efectuó al usar tubos de gradiente de densidad, según ASTM D 1505.

3. Temperatura de fusión (T_m)

- 5 La medida se efectuó en las condiciones del 2° calentamiento a una velocidad de 10°C/min bajo una atmósfera de nitrógeno, al usar Dupont DSC 2910.

4. Peso molecular y distribución del peso molecular

- 10 La medida se efectuó a 135°C a una velocidad de 1,0 ml/min en presencia de disolvente de 1,2,3-triclorobenceno, al usar PL210 GPC equipado con PL Mixed-BX2+preCol y el peso molecular se calibró al usar patrones de poliestireno PL.

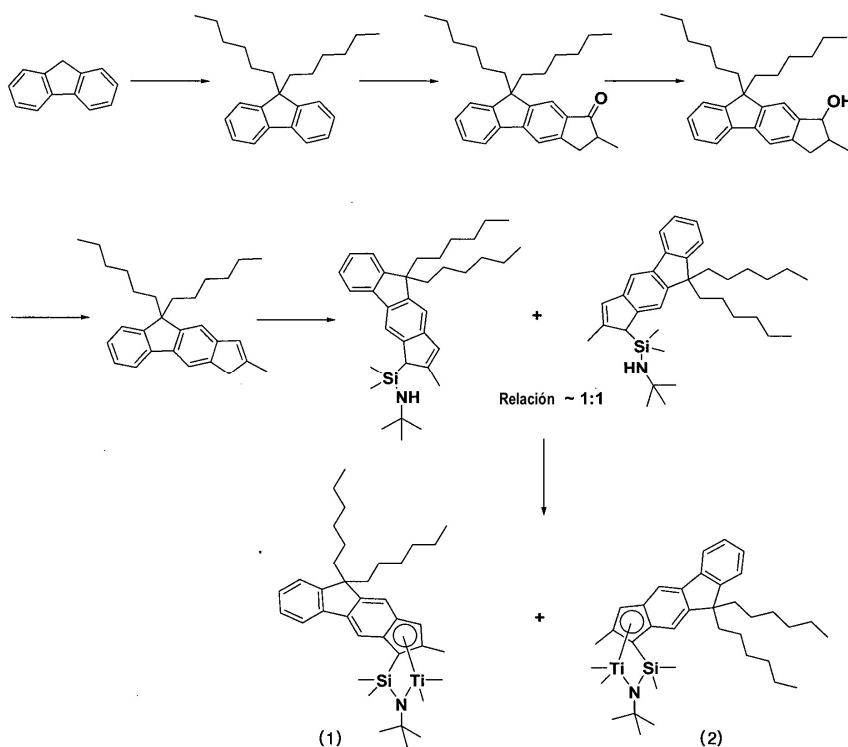
5. Contenido de α -olefina (% en peso) en el copolímero

- 15 La medida se efectuó al usar un disolvente mixto de 1,2,4-triclorobenceno/C₆D₆ (7/3 en peso) a 120°C en el modo ¹³C-NMR a través de un espectrómetro de NMR Bruker DRX500 a 125 MHz. (Referencia: Randal, J. C. JMS-Rev. Macromol. Chem. Phys. 1980, C29, 201)

La relación de etileno y α -olefina en polímeros de EP se cuantificó al usar un espectrómetro infrarrojo.

Ejemplos

Ejemplo 1 Preparación de la mezcla del complejo 1 y el complejo 2



Síntesis de 9,9-dihexil-9H-fluoreno

Un matraz redondo de 2000 ml se cargó con 9H-fluoreno (50 g, 300,1 mmol) y t-butoxido potásico (77,0 g, 721,9 mmol) y a continuación se inyectaron lentamente a este 700 ml de DMSO. Se añadió a este lentamente 1-bromohexano (119 g, 721,9 mmol) desde un embudo de goteo bajo una atmósfera de nitrógeno. La mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 24 horas y la reacción se terminó mediante la adición de 500 ml de agua destilada. La capa orgánica recogida mediante extracción con n-hexano se secó sobre sulfato magnésico, seguido por retirada de los materiales volátiles, y a continuación se purificó con n-hexano al usar cromatografía en columna de gel de sílice, seguida por secado y almacenamiento a largo plazo a temperatura ambiente, para obtener de ese modo 90,0 g de 9,9-dihexil-9H-fluoreno (rendimiento: 72,40%) como un sólido.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, ppm): δ= 0,625-0,628(m, 4H), 0,759-0,785(m, 6H), 1,050-1,125(m, 12H), 1,953-1,983(t, 4H), 7,293-7,340(m, 6H), 7,706-7,720(d, 2H)

Síntesis de 9,9-dihexil-2-metil-2,3-dihidrociclopenta[b]fluoren-1(9H)-ona

Un matraz redondo de 2000 ml se cargó con 9,9-dihexil-9H-fluoreno (79 g, 236,2 mmol) y bromuro de 2-bromo-2-metilpropanoilo (54,3 g, 236,2 mmol) y a continuación se disolvieron con 600 ml de disulfuro de carbono introducidos en el mismo. A continuación, el reactor se enfrió con agua de hielo. Bajo una atmósfera de nitrógeno, se añadió lentamente a éste tricloruro de aluminio (78,7 g, 590,4 mmol) en diez lotes a lo largo de 2 horas. La mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 8 horas y a continuación la reacción se terminó mediante la adición de 500 ml de agua destilada, seguido por lavar 3 veces con 500 ml de agua destilada. La capa orgánica se secó sobre sulfato magnésico, seguido por la retirada de materiales volátiles y secado, para obtener de ese modo 89,0 g de 9,9-dihexil-2-metil-2,3-dihidrociclopenta[b]fluoren-1(9H)-ona (rendimiento: 93,6%) como un aceite muy viscoso.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, ppm): δ= 0,601-0,627(m, 4H), 0,741-0,774(m, 6H), 1,000-1,126(m, 12H), 1,366-1,380(d, 3H), 1,961-2,202(m, 4H), 2,789-2,801(d, 2H), 3,445-3,498(m, 1H), 7,375-7,383(m, 3H), 7,731(s, 2H), 7,764-7,779(d, 1H)

Síntesis de 9,9-dihexil-2-metil-1,2,3,9-tetrahidrociclopenta[b]fluoren-1-ol

En un matraz redondo de 1000 ml, se disolvió 9,9-dihexil-2-metil-2,3-dihidrociclopenta[b]fluoren-1(9H)-ona (85 g, 211,1 mmol) en 400 ml de THF y 400 ml de etanol y a continuación se agitó. Se añadió al producto de reacción borohidruro sódico (NaBH₄) (10 g, 265,0 mmol) en cinco lotes y a continuación se agitó durante 12 horas. La mezcla resultante, después de la retirada del disolvente, se disolvió en acetato de etilo y a continuación se lavó con agua tres veces. La capa orgánica se secó sobre sulfato magnésico, seguido por la retirada de materiales volátiles y secado, para obtener de ese modo 82,0 g de 9,9-dihexil-2-metil-1,2,3,9-tetrahidrociclopenta[b]fluoren-1-ol (rendimiento: 96,0%) (dos isómeros), como un aceite muy viscoso.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, ppm): δ= 0,628-0,631(m, 8H), 0,762-0,788(m, 12H), 1,109-1,136(m, 24H), 1,198-1,212(d, 3H), 1,314-1,327(d, 3H), 1,522-1,535(d, 1H), 1,830-1,846(d, 1H), 1,956-1,963(m, 8H), 2,323-2,352(m, 1H), 2,525-2,572(m, 1H), 2,628-2,655(m, 1H), 2,733-2,779(m, 1H), 3,011-3,057(m, 1H), 3,164-3,210(m, 1H), 4,783-4,812(t, 1H), 5,052-5,077(t, 1H), 7,289-7,380(m, 8H), 7,525(s, 1H), 7,558(s, 1H), 7,672-7,685(d, 2H)

Síntesis de 9,9-dihexil-2-metil-3,9-dihidrociclopenta[b]fluoreno

En un matraz redondo de 500 ml, se disolvieron 9,9-dihexil-2-metil-1,2,3,9-tetrahidrociclopenta[b]fluoren-1-ol (80 g, 197,7 mmol) y ácido p-toluenosulfónico (0,2 g) en 320 ml de tolueno y a continuación el agua se retiró completamente bajo reflujo con Dean-Stark. El material resultante se enfrió hasta temperatura ambiente y a continuación se inyectaron al mismo solución acuosa de cloruro amónico (150 ml) y 200 ml de éter dietílico, seguido por la separación de la capa orgánica. La capa orgánica recogida al extraer el residuo con éter dietílico se secó sobre sulfato magnésico, seguido por la retirada de materiales volátiles, y a continuación se purificó al usar un tubo de cromatografía en columna de gel de sílice, para obtener de ese modo 74,0 g de 9,9-dihexil-2-metil-3,9-dihidrociclopenta[b]fluoreno (rendimiento: 96,8%).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, ppm): δ= 0,611-0,671(m, 4H), 0,755-0,784(m, 6H), 1,041-1,140(m, 12H), 1,943-1,976(m, 4H), 2,200(s, 3H), 3,373(s, 2H), 6,556(s, 1H), 7,208-7,381(m, 4H), 7,653-7,668(d, 1H), 7,700(s, 1H)

Síntesis de N-terc-butil-1-(9,9-dihexil-2-metil-3,9-dihidrociclopenta[b]fluoren-3-il)-1,1-dimetilsilanamina y N-terc-butil-1-(9,9-dihexil-2-metil-1,9-dihidrociclopenta[b]fluoren-1-il)-1,1-dimetilsilanamina

En un matraz redondo de 500 ml, se disolvió 9,9-dihexil-2-metil-3,9-dihidrociclopenta[b]fluoreno (40,0 g, 103,5 mmol) en 320 ml de éter dietílico y a continuación la temperatura se redujo hasta -78°C. A continuación, se inyectó

lentemente a éste n-butil-litio (solución en hexano 2,5 M, 42 ml), seguido por agitación a temperatura ambiente durante 12 horas. Después de que los materiales volátiles se retiraran mediante vacío, se añadieron a la mezcla 350 ml de n-hexano para reducir la temperatura del reactor hasta -78°C, seguido por la adición de diclorodimetilsilano (40 g). La temperatura se elevó de nuevo hasta temperatura ambiente, seguido por agitación durante 24 horas, y a continuación las sales se retiraron a través de filtración. A continuación, los materiales volátiles se retiraron mediante vacío. El producto se introdujo de nuevo en un matraz redondo de 500 ml y se disolvió en 320 ml de éter dietílico. La temperatura se redujo hasta -78°C y se añadió a este terc-butilamina (22,7 g, 310,4 mmol). La temperatura se elevó hasta temperatura ambiente, seguido por agitación durante 12 horas, y a continuación los materiales volátiles se retiraron completamente mediante vacío. A continuación, se añadieron 200 ml de n-hexano para disolver el material resultante y las sales se retiraron a través de filtración. El disolvente se retiró, para obtener de ese modo 48 g de una mezcla de N-terc-butil-1-(9,9-dihexil-2-metil-3,9-dihidrociclopenta[b]fluoren-3-il)-1,1-dimetilsilanamina y N-terc-butil-1-(9,9-dihexil-2-metil-1,9-dihidrociclopenta[b]fluoren-1-il)-1,1-dimetilsilanamina (relación = □1:1), (rendimiento: 88,9%), como un material viscosos.

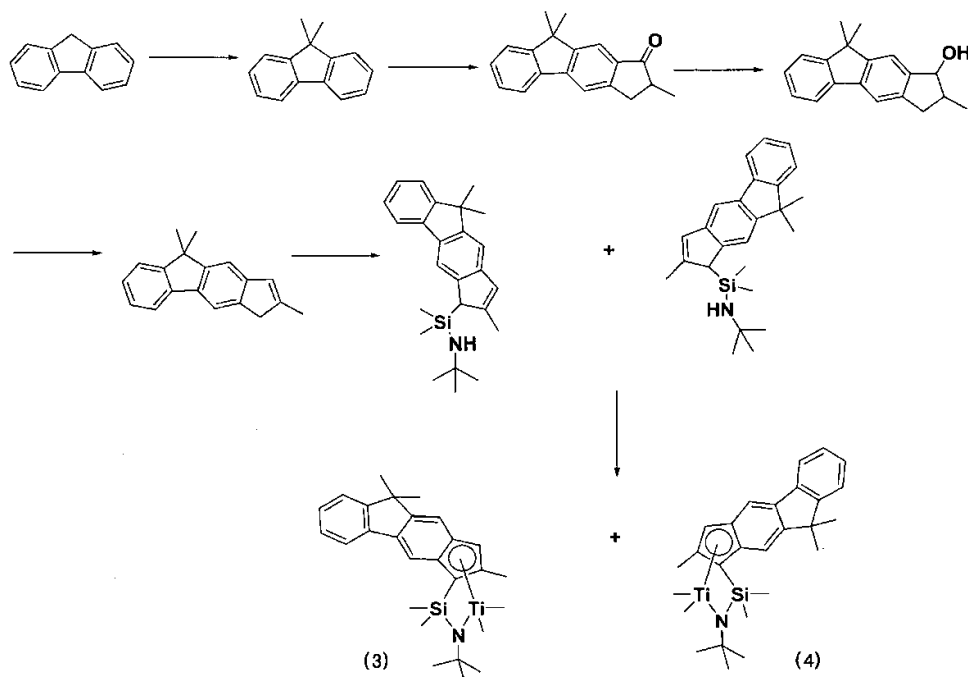
¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆, ppm): δ= 0,132(s, 3H), 0,177-0,198(d, 6H), 0,270(s, 3H), 0,804-0,879(m, 12H), 0,973-1,295(m, 50H), 2,170-2,348(m, 14H), 3,398-3,428(d, 2H), 6,745(s, 2H), 7,337-7,434(m, 6H), 7,518-7,908(m, 6H)

Síntesis de (t-butilamido)dimetil(9,9-dihexil-2-metil-3,9-dihidrociclopenta[b]fluoren-3-il)silanotitanio(IV)dimetilo (Complejo 1) and (t-butilamido)dimetil(9,9-dihexil-2-metil-1,9-dihidrociclopenta[b]fluoren-1-il)silanotitanio(IV)dimetilo (Complejo 2)

En un matraz redondo de 500 ml, la mezcla de N-terc-butil-1-(9,9-dihexil-2-metil-3,9-dihidrociclopenta[b]fluoren-3-il)-1,1-dimetilsilanamina y N-terc-butil-1-(9,9-dihexil-2-metil-1,9-dihidrociclopenta[b]fluoren-1-il)-1,1-dimetilsilanamina (relación = □1:1) (8,64 g, 16,75 mmol) se disolvió en 130 ml de éter dietílico y a continuación la temperatura se redujo hasta -78°C. A continuación, se inyectó lentamente a éste metil-litio (solución 1,5 M en éter dietílico, 49,4 ml). La temperatura se elevó hasta temperatura ambiente, seguido por agitación durante 12 horas, para preparar una sal de litio. Además, en una cámara seca, se introdujeron TiCl₄ (16,75 mmol) y 150 ml de n-hexano anhidro en un matraz redondo de 500 ml y a continuación la temperatura se redujo hasta -78°C. A continuación, la sal de litio preparada se añadió lentamente a este. La temperatura se elevó hasta temperatura ambiente, seguido por agitación durante 4 horas, y el disolvente se retiró a vacío. El material resultante se disolvió en n-hexano y a continuación el filtrado se extrajo a través de filtración. De nuevo, el disolvente se retiró mediante vacío, para obtener de ese modo 8,1 g de una mezcla de Complejo 1 y Complejo 2 (relación de aproximadamente 1:1), como un sólido.

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆, ppm): δ= 0,079-0,091(d, 6H), 0,623-0,645(d, 6H), 0,813-1,336(m, 56H), 1,601-1,619(d, 18H), 2,071-2,514(m, 14H), 7,025-7,035(d, 2H), 7,330-8,099(m, 12H)

Ejemplo 2 Preparación de mezcla de Complejo 3 y Complejo 4



Síntesis de 9,9-dimetil-9H-fluoreno

Un matraz redondo de 2000 ml se cargó con 9H-fluoreno (50 g, 300,1 mmol) se inyectaron lentamente a este t-butoxido potásico (77,0 g, 721,9 mmol) y a continuación 700 ml de DMSO. Bajo una atmósfera de nitrógeno, se añadió gota a gota lentamente yodometano (113,5 g, 800 mmol) a través de un embudo de goteo mientras la temperatura del reactor se mantenía a 10°C o menos. La mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 24 horas y la reacción se terminó mediante la adición de 500 ml de agua destilada. La capa orgánica recogida mediante extracción con n-hexano se secó sobre sulfato magnésico, seguido por la retirada de materiales volátiles, y a continuación se purificó con n-hexano al usar un tubo de cromatografía en columna de gel de sílice, seguido por secado, para obtener de ese modo 47,5 g de 9,9-dimetil-9H-fluoreno (rendimiento: 81,50%) como un sólido blanco.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, ppm): δ= 1,547 (s, 6H), 7,368-7,393(t, 4H), 7,488-7,499(d, 2H), 7,777-7,791(d, 2H)

Síntesis de 2,9,9-trimetil-2,3-dihidrociclopenta[b]fluoren-1(9H)-ona

Un matraz redondo de 2000 ml se cargó con 9,9-dimetil-9H-fluoreno (50 g, 257,4 mmol) y bromuro de 2-bromo-2-metilpropanoilo (61,0 g, 265,1 mmol) y a continuación se disolvió con 700 ml de disulfuro de carbono introducido a este. A continuación, el reactor se enfrió con agua de hielo. Bajo una atmósfera de nitrógeno, se añadió lentamente a este tricloruro de aluminio (85,8 g, 643,4 mmol) en diez lotes a lo largo de 2 horas. La mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 8 horas y a continuación la reacción se terminó mediante la adición de 500 ml de agua destilada. La mezcla resultante se diluyó al añadir 500 ml de cloruro de metilo y se lavó con 500 ml de agua destilada, tres veces. La capa orgánica se secó sobre sulfato magnésico, seguido por la retirada de materiales volátiles y el secado, y a continuación se recrystalizó al usar cloruro de metilo y metanol, para obtener de ese modo 64,0 g de 2,9,9-trimetil-2,3-dihidrociclopenta[b]fluoren-1(9H)-ona (rendimiento: 94,8 %) como un sólido blanco.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, ppm): δ= 1,354-1,369(d, 3H), 1,517(s, 6H), 2,784-2,811(d, 2H), 3,444-3,496(m, 1H), 7,376-7,429(m, 2H), 7,471-7,485(d, 2H), 7,763(s, 1H), 7,795-7,808(d, 2H), 7,832(s, 1H)

Síntesis de 2,9,9-trimetil-3,9-dihidrociclopenta[b]fluoreno

En un matraz redondo de 1000 ml, se disolvieron 2,9,9-trimetil-2,3-dihidrociclopenta[b]fluoren-1(9H)-ona (50 g, 190,6 mmol) en 400 ml de THF y 400 ml de etanol y a continuación se agitaron. Se añadió borohidruro sódico (NaBH₄) (9,4 g, 247,8 mmol) al producto de reacción en cinco lotes y a continuación se agitó durante 12 horas. La mezcla resultante, después de la retirada del disolvente, se disolvió en acetato de etilo y a continuación se lavó con agua tres veces. La capa orgánica se secó sobre sulfato magnésico, seguido por la retirada de materiales volátiles. El producto de reacción secado se disolvió en 320 ml de tolueno y a continuación se introdujo en un matraz redondo de 500 ml. Después de eso, se introdujo a éste ácido p-toluenosulfónico (0,2 g) y a continuación el agua se retiró completamente bajo reflujo con Dean-Stark. El material resultante se enfrió hasta temperatura ambiente y a continuación se inyectaron a este solución acuosa de cloruro amónico (150 ml) y 200 ml de éter dietílico, seguido por la separación de la capa orgánica. La capa orgánica recogida al extraer el residuo con éter dietílico se secó sobre sulfato magnésico, seguido por la retirada de materiales volátiles, y a continuación se purificó al usar cromatografía en columna de gel de sílice, para obtener de ese modo 42,0 g de 2,9,9-trimetil-3,9-dihidrociclopenta[b]fluoreno (rendimiento: 89,42%).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, ppm): δ= 1,515 (s, 6H), 2,203(s, 3H), 3,375(s, 2H), 6,559 (s, 1H), 7,279-7,332(m, 3H), 7,425-7,440(d, 1H), 7,697-7,711(d, 1H), 7,740(s, 1H)

Síntesis de N-terc-butil-1-(2,9,9-trimetil-3,9-dihidrociclopenta[b]fluoren-3-il)-1,1-dimetilsilanamina y N-terc-butil-1-(2,9,9-trimetil-1,9-dihidrociclopenta[b]fluoren-1-il)-1,1-dimetilsilanamina

En un matraz redondo de 500 ml, se disolvió 2,9,9-trimetil-3,9-dihidrociclopenta[b]fluoreno (15,0 g, 60,9 mmol) en 300 ml de éter dietílico y a continuación la temperatura se redujo hasta -78°C. A continuación, se inyectó lentamente a éste n-butil-litio (solución 2,5 M en hexano, 24,8 ml), seguido por agitación a temperatura ambiente durante 12 horas. Después de que los materiales volátiles se retiraran mediante vacío, se añadieron a la mezcla 350 ml de n-hexano para disminuir la temperatura del reactor hasta -78°C, seguido por la adición de diclorodimetilsilano (23 g). La temperatura se elevó de nuevo hasta temperatura ambiente, seguido por agitación durante 24 horas, y a continuación las sales se retiraron a través de filtración. A continuación, los materiales volátiles se retiraron mediante vacío. El producto se introdujo de nuevo en un matraz redondo de 500 ml y se disolvió en 320 ml de éter dietílico. La temperatura se redujo hasta -78°C y se añadió a este terc-butilamina (16,1 g, 152,2 mmol). La temperatura se elevó hasta temperatura ambiente, seguido por agitación durante 12 horas, y a continuación los materiales volátiles se retiraron completamente mediante vacío. A continuación, se añadieron 200 ml de tolueno para disolver el material resultante y las sales se retiraron a través de filtración. El disolvente se retiró, para obtener de ese modo 21,0 g de una mezcla de N-terc-butil-1-(2,9,9-trimetil-3,9-dihidrociclopenta[b]fluoren-3-il)-1,1-dimetilsilanamina y N-terc-butil-1-

(2,9,9-trimetil-1,9-dihidrociclopenta[b]fluoren-1-il)-1,1-dimetilsilanamina (rendimiento: 91,8%), como un material viscoso.

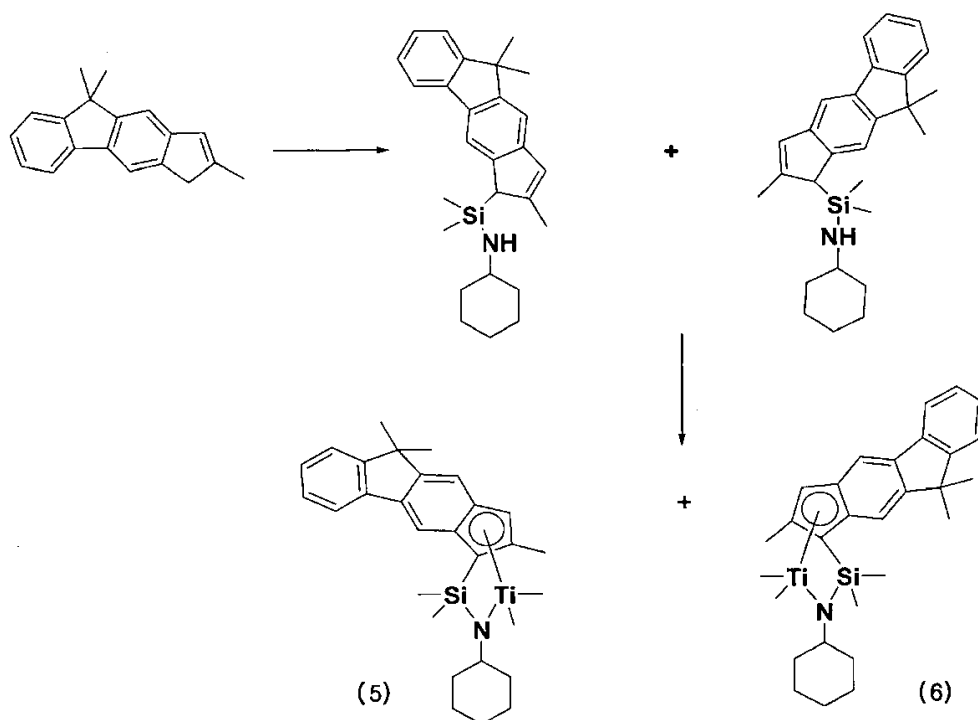
¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆, ppm) : δ= 0,085-0,098(d, 6H), 0,229-0,253(d, 6H), 0,555(s, 2H), 1,161-1,179(d, 18H), 1,534-1,559(d, 12H), 2,304(s, 6H), 3,385-3,422(d, 2H), 6,747(s, 2H), 7,303-8,049(m, 12H)

Síntesis de (t-butilamido)dimetil(2,9,9-trimetil-3,9-dihidrociclopenta[b]fluoren-3-il)silanotitanio(IV)dimetilo (Complejo 3) and (t-butilamido)dimetil(2,9,9-trimetil-1,9-dihidrocicloclopenta[b]fluoren-1-il)silanotitanio(IV)dimetilo (Complejo 4)

En un matraz redondo de 250 ml, la mezcla de N-terc-butil-1-(2,9,9-trimetil-3,9-dihidrociclopenta[b]fluoren-3-il)-1,1-dimetilsilanamina y N-terc-butil-1-(2,9,9-trimetil-1,9-dihidrociclopenta[b]fluoren-1-il)-1,1-dimetilsilanamina (10,4 g, 27,69 mmol) se disolvió en 200 ml de éter dietílico y a continuación la temperatura se redujo hasta -78°C. A continuación, se inyectó lentamente a éste metil-litio (solución 1,5 M en éter dietílico, 75,6 ml). La temperatura se elevó hasta temperatura ambiente, seguido por agitación durante 12 horas, para preparar una sal de litio. En una cámara seca, se introdujeron en un matraz redondo de 500 ml TiCl₄ (5,25 g, 27,69 mmol) y 150 ml de n-hexano anhidro y a continuación la temperatura se redujo hasta -78°C. A continuación, la sal de litio preparada se añadió lentamente a este. De nuevo, la temperatura se elevó hasta temperatura ambiente, seguido por la agitación durante 4 horas, y a continuación el disolvente se retiró mediante vacío. El material resultante se disolvió de nuevo en tolueno y a continuación la parte no disuelta se retiró a través de filtración. De nuevo, el tolueno se retiró mediante vacío, para obtener de ese modo 10,8 g de una mezcla del Complejo 3 y el Complejo 4, como un sólido.

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆, ppm): δ= -0,019 - -0,010 (d, 6H), 0,641-0,647(d, 6H), 0,794-2,212(m, 48H), 7,004-7,025(d, 2H), 7,106-8,092(m, 12H)

Ejemplo 3 Preparación de una mezcla del Complejo 5 y el Complejo 6



Síntesis de N-ciclohexil-1-(2,9,9-trimetil-3,9-dihidrociclopenta[b]fluoren-3-il)-1,1-dimetilsilanamina y N-ciclohexil-1-(2,9,9-trimetil-1,9-dihidrociclopenta[b]fluoren-1-il)-1,1-dimetilsilanamina

En un matraz redondo, se disolvió 2,9,9-trimetil-3,9-dihidrociclopenta[b]fluoreno (7,5 g, 30,5 mmol) en 300 ml de éter dietílico y a continuación la temperatura se redujo hasta -78°C. A continuación, se inyectó lentamente a éste n-butil-litio (solución 2,5 M en hexano, 12,4 ml), seguido por agitación a temperatura ambiente durante 12 horas. Después de que los materiales volátiles se retiraran mediante vacío, se añadieron a la mezcla 200 ml de n-hexano para reducir la temperatura del reactor hasta -78°C, seguido por la adición de diclorodimetilsilano (11,8 g, 91,4 mmol). La temperatura se elevó de nuevo hasta temperatura ambiente, seguido por agitación durante 24 horas, y a continuación las sales se retiraron a través de filtración. A continuación, los materiales volátiles se retiraron mediante vacío. El producto se introdujo de nuevo en un matraz redondo de 200 ml y se disolvió en 150 ml de éter dietílico. La

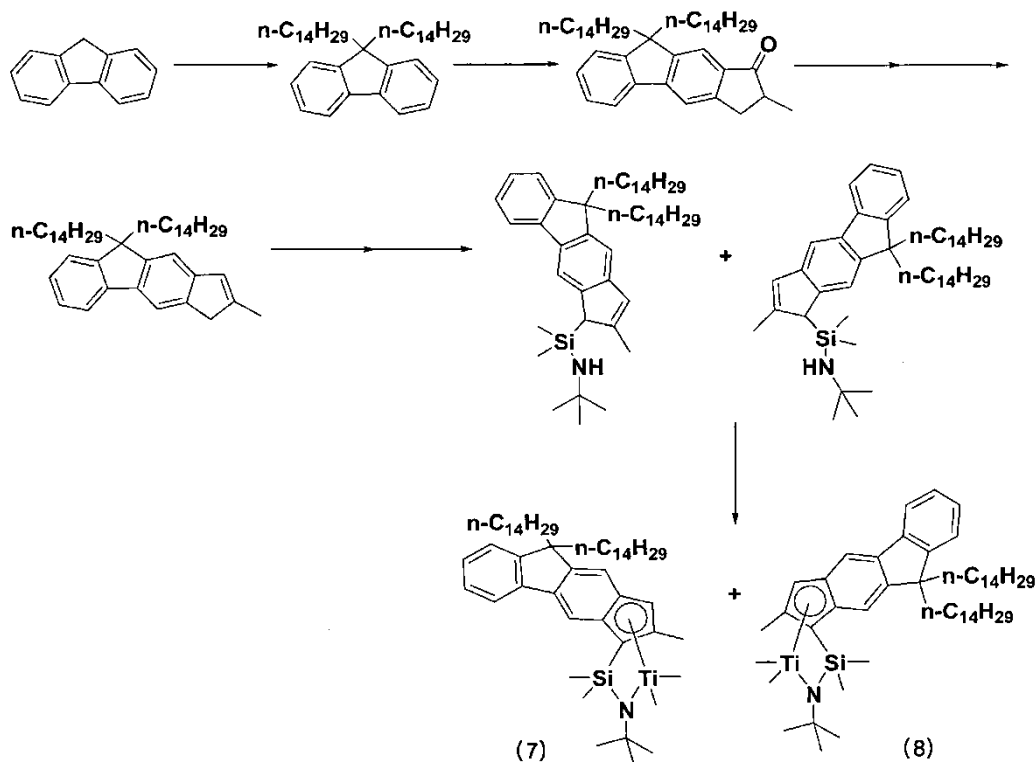
temperatura se redujo hasta -78°C y se añadió a este ciclohexanamina (9,05 g, 91,4 mmol). La temperatura se elevó hasta temperatura ambiente, seguido por agitación durante 12 horas, y a continuación los materiales volátiles se retiraron completamente mediante vacío. A continuación, se añadieron 100 ml de tolueno para disolver el material resultante y las sales se retiraron a través de filtración. El disolvente se retiró, para obtener de ese modo 10,6 g de una mezcla de N-ciclohexil-1-(2,9,9-trimetil-3,9-dihidrociclopenta[b]fluoren-3-il)-1,1-dimetilsilanamina y N-ciclohexil-1-(2,9,9-trimetil-1,9-dihidrociclopenta[b]fluoren-1-il)-1,1-dimetilsilanamina, como un material viscoso.

Síntesis de (ciclohexilamido)dimetil(2,9,9-trimetil-3,9-dihidrociclopenta[b]fluoren-3-il)silanotitanio(IV)dimetilo (Complejo 5) and (ciclohexilamido)dimetil(2,9,9-trimetil-1,9-dihidrociclopenta[b]fluoren-1-il)silanotitanio(IV)dimetilo (Complejo 6)

En un matraz redondo de tres bocas de 250 ml, la mezcla bien secada de N-ciclohexil-1-(2,9,9-trimetil-3,9-dihidrociclopenta[b]fluoren-3-il)-1,1-dimetilsilanamina y N-ciclohexil-1-(2,9,9-trimetil-1,9-dihidrociclopenta[b]fluoren-1-il)-1,1-dimetilsilanamina (10,6 g, 26,39 mmol) se disolvió en 200 ml de éter dietílico y a continuación la temperatura se redujo hasta -78°C . A continuación, se inyectó lentamente a éste metil-litio (solución en éter dietílico 1,5 M, 72,1 ml). La temperatura se elevó hasta temperatura ambiente, seguido por agitación durante 12 horas, para preparar una sal de litio. Además, en una cámara seca, se introdujeron TiCl_4 (5,00 g, 26,39 mmol) y 150 ml de n-hexano anhidro en un matraz redondo de 500 ml y a continuación la temperatura se redujo hasta -78°C . A continuación, la sal de litio preparada se añadió lentamente a este. De nuevo, la temperatura se elevó hasta temperatura ambiente, seguido por agitación durante 4 horas, y a continuación el disolvente se retiró mediante vacío. El material resultante se disolvió de nuevo en tolueno y a continuación la parte no disuelta se retiró a través de filtración. De nuevo, el tolueno se retiró mediante vacío, para obtener de ese modo 11,5 g de una mezcla de Complejo 5 y Complejo 6, como un sólido.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6 , ppm): $\delta = -0,070 - -0,049$ (d, 6H), 0,628-0,634(d, 6H), 0,764-2,195(m, 50H), 4,779 (m, 2H), 6,985-7,002(d, 2H), 7,100-8,095(m, 12H)

Ejemplo 4 Preparación de una mezcla de Complejo 7 y Complejo 8



Síntesis de 9,9-ditetradecil-9H-fluoreno

Un matraz redondo de 2000 ml se cargó con 9H-fluoreno (15 g, 90,24 mmol) y terc-butoxido potásico (21,2 g, 198,5 mmol) y a continuación se inyectaron lentamente a este 300 ml de DMSO. Bajo una atmósfera de nitrógeno, se añadió gota a gota 1-bromotetradecano (54 g, 198,5 mmol) a través de un embudo de goteo mientras las temperatura del reactor se mantenía a 10°C o menos. La mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 24 horas

y la reacción se terminó mediante la adición de 500 ml de agua destilada. La capa orgánica recogida mediante extracción con n-hexano se secó sobre sulfato magnésico, seguido por la retirada de materiales volátiles, y a continuación se purificó con n-hexano al usar un tubo de cromatografía en columna de gel de sílice, seguido por secado, para obtener de ese modo 42,0 g de 9,9-ditetradecil-9H-fluoreno (rendimiento: 83,26 %) como un sólido blanco.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, ppm): δ= 0,616-0,634(m, 4H), 0,881-0,909(m, 6H), 1,051-1,323(m, 44H), 1,951-1,984(t, 4H), 7,292-7,355(m, 6H), 7,708-7,722(d, 2H)

Síntesis de 2-metil-9,9-ditetradecil-2,3-dihidrociclopenta[b]fluoren-1(9H)-ona

Un matraz redondo de 5000 ml se cargó con 9,9-ditetradecil-9H-fluoreno (30 g, 53,7 mmol) y bromuro de 2-bromo-2-metilpropanoilo (12,7 g, 55,3 mmol) y a continuación se disolvieron con 300 ml de disulfuro de carbono introducidos en el mismo. A continuación, el reactor se enfrió con agua de hielo. Bajo una atmósfera de nitrógeno, se añadió lentamente a éste tricloruro de aluminio (15,7 g, 118,1 mmol) en diez lotes a lo largo de 2 horas. La mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 8 horas y a continuación la reacción se terminó mediante la adición de 100 ml de agua destilada, seguido por lavado con 500 ml de agua destilada, tres veces. La capa orgánica se secó sobre sulfato magnésico, seguido por la retirada de materiales volátiles y el secado, para obtener de ese modo 30,0 g de 2-metil-9,9-ditetradecil-2,3-dihidrociclopenta[b]fluoren-1(9H)-ona (rendimiento: 89,1%) como un aceite muy viscoso.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, ppm): δ= 0,590(m, 4H), 0,867-0,895(m, 6H), 1,024-1,295(m, 44H), 1,367-1,382(d, 3H), 1,963-2,204(t, 4H), 2,792-2,826(d, 2H), 3,448-3,500(m, 1H), 7,372-7,400(m, 3H), 7,726-7,780(m, 3H)

Síntesis de 2-metil-9,9-ditetradecil-3,9-dihidrociclopenta[b]fluoreno

En un matraz redondo de 500 ml, se disolvió 2-metil-9,9-ditetradecil-2,3-dihidrociclopenta[b]fluoren-1(9H)-ona (20 g, 31,9 mmol) en 150 ml de THF y 150 ml de etanol y a continuación se agitó. Se añadió borohidruro sódico (NaBH₄) (1,8 g, 47,8 mmol) al reaccionante en cinco lotes y a continuación se agitó durante 12 horas. La mezcla resultante, después de la retirada del disolvente, se disolvió en acetato de etilo y a continuación se lavó con agua tres veces. La capa orgánica se secó sobre sulfato magnésico, seguido por la retirada de materiales volátiles. El reaccionante secado se disolvió en 150 ml de tolueno y a continuación se introdujo en un matraz redondo. Después de eso, se introdujo a éste ácido p-toluenosulfónico (0,08 g) y a continuación el agua se retiró completamente bajo reflujo con Dean-Stark. El material resultante se enfrió hasta temperatura ambiente y a continuación se inyectaron a este una solución acuosa de cloruro amónico (100 ml) y 200 ml de éter dietílico, seguido por la separación de la capa orgánica. La capa orgánica recogida al extraer el residuo con éter dietílico se secó sobre sulfato magnésico, seguido por la retirada de materiales volátiles, y a continuación se purificó al usar cromatografía en columna de gel de sílice, para obtener de ese modo 15,3 g de 2-metil-9,9-ditetradecil-3,9-dihidrociclopenta[b]fluoreno (rendimiento: 78,5%).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, ppm): δ= 0,649-0,665(m, 4H), 0,891-0,918(m, 6H), 1,059-1,319(m, 44H), 1,953-1,986(t, 4H), 2,206(s, 3H), 3,378(s, 2H), 6,562(s, 1H), 7,237-7,332(m, 4H), 7,663-7,678(d, 1H), 7,710(s, 1H)

Síntesis de N-terc-butil-1-(9,9-ditetradecil-2-metil-3,9-dihidrociclopenta[b]fluoren-3-il)-1,1-dimetilsilanamina y N-terc-butil-1-(9,9-ditetradecil-2-metil-1,9-dihidrociclopenta[b]fluoren-1-il)-1,1-dimetilsilanamina

En un matraz redondo de 250 ml, se disolvió 2-metil-9,9-ditetradecil-3,9-dihidrociclopenta[b]fluoreno (4,9 g, 8,0 mmol) en 100 ml de éter dietílico anhidro y a continuación la temperatura se redujo hasta -78°C. A continuación, se inyectó lentamente a éste n-butil-litio (solución 1,6 M en hexano, 5,5 ml), seguido por agitación a temperatura ambiente durante 12 horas. Después de que los materiales volátiles se retiraran mediante vacío, se añadieron a la mezcla 100 ml de n-hexano para reducir la temperatura del reactor hasta -78°C, seguido por la adición de diclorodimetilsilano (2,9 g). La temperatura se elevó de nuevo hasta temperatura ambiente, seguido por agitación durante 24 horas, y a continuación las sales se retiraron a través de filtración. A continuación, los materiales volátiles se retiraron mediante vacío. El producto se introdujo de nuevo en un matraz redondo de 250 ml y se disolvió en 100 ml de éter dietílico. La temperatura se redujo hasta -78°C y se añadió a este terc-butilamina (1,8 g, 24,1 mmol). La temperatura se elevó hasta temperatura ambiente, seguido por agitación durante 12 horas, y a continuación los materiales volátiles se retiraron completamente mediante vacío. A continuación, se añadieron 200 ml de n-hexano para disolver el material resultante y las sales se retiraron a través de filtración. El disolvente se retiró, para obtener de ese modo 5,5 g de una mezcla de N-terc-butil-1-(9,9-ditetradecil-2-metil-3,9-dihidrociclopenta[b]fluoren-3-il)-1,1-dimetilsilanamina y N-terc-butil-1-(9,9-ditetradecil-2-metil-1,9-dihidrociclopenta[b]fluoren-1-il)-1,1-dimetilsilanamina (relación = □1:1), (rendimiento: 92,7%), como un material muy viscoso.

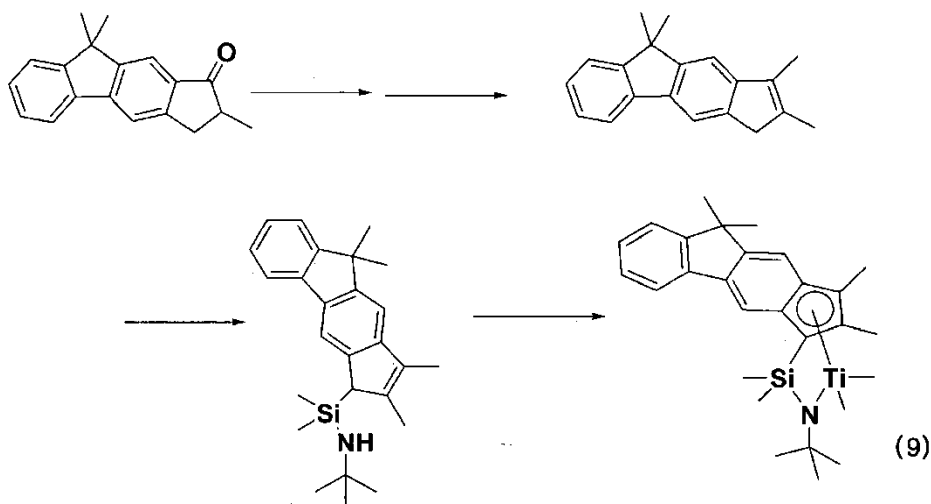
¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆, ppm) : δ= 0,145(s, 3H), 0,183-0,204(d, 6H), 0,290(s, 3H), 0,552(s, 1H), 0,603(s, 1H), 0,998-1,370(m, 126H), 2,228-2,301(m, 14H), 3,408-3,435(d, 2H), 6,749-6,760(d, 2H), 7,353-7,461(m, 6H), 7,546-8,073(m, 6H)

Síntesis de (t-butilamido)dimetil(9,9-ditetradecil-2-metil-3,9-dihidrociclopenta[b]fluoren-3-il)silanotitanio(IV)dimetilo (Complejo 7) y (t-butilamido)dimetil(9,9-ditetradecil-2-metil-1,9-dihidrociclopenta[b]fluoren-1-il)silanotitanio(IV)dimetilo (Complejo 8)

En un matraz redondo de 250 ml, una mezcla de N-terc-butil-1-(9,9-ditetradecil-2-metil-3,9-dihidrociclopenta[b]fluoren-3-il)-1,1-dimetilsilanamina y N-terc-butil-1-(9,9-ditetradecil-2-metil-1,9-dihidrociclopenta[b]fluoren-1-il)-1,1-dimetilsilanamina (relación = 1:1) (5,0 g, 6,8 mmol) se disolvió en 100 ml de éter dietílico y a continuación la temperatura se redujo hasta -78°C. A continuación, se inyectó lentamente a éste metil-litio (solución 1,5 M en éter dietílico, 18,5 ml). La temperatura se elevó hasta temperatura ambiente, seguido por agitación durante 12 horas, para preparar una sal de litio. Además, en una cámara seca, se introdujeron TiCl₄ (16,75 mmol) y 50 ml de n-hexano anhidro en un matraz redondo de 250 ml y a continuación la temperatura se redujo hasta -78°C. A continuación, la sal de litio preparada se añadió lentamente a este. La temperatura se elevó de nuevo hasta temperatura ambiente, seguido por agitación durante 4 horas, y el disolvente se retiró mediante vacío. El material resultante se disolvió en n-hexano y a continuación el filtrado se extrajo a través de filtración. De nuevo, se retiró n-hexano mediante vacío, para obtener de ese modo 5,2 g de una mezcla de Complejo 7 y Complejo 8 (relación de aproximadamente 1:1), como un sólido.

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆, ppm) : δ= 0,093-0,104 (d, 6H), 0,630-0,647(d, 6H), 0,856-1,392(m, 120H), 1,609-1,643(d, 18H), 2,095-2,214(m, 14H), 7,023-7,041(d, 2H), 7,305-8,097(m, 12H)

Ejemplo 5 Preparación del Complejo



Síntesis de 1,2,9,9-tetrametil-3,9-dihidrociclopenta[b]fluoreno

En un matraz redondo de 1000 ml, se disolvió 2,9,9-trimetil-2,3-dihidrociclopenta[b]fluoren-1(9H)-ona (50 g, 190,6 mmol) en 400 ml de tolueno y a continuación la temperatura se redujo hasta 0°C. A continuación, se inyectaron lentamente a este 76 ml de bromuro de metilmagnesio 3 M (solución en THF), seguido por agitación a temperatura ambiente durante 12 horas. El producto de reacción se vertió en una mezcla de 200 ml de solución acuosa de HCl 1 N y 200 g de hielo. La mezcla se agitó durante 1 hora, seguido por extracción con tolueno, y a continuación la capa orgánica se secó sobre sulfato magnésico, seguido por la retirada de materiales volátiles. El producto de reacción secado se disolvió en 320 ml de tolueno y a continuación se introdujo en un matraz redondo de 500 ml. Después de eso, se introdujo en éste ácido p-toluenosulfónico (0,2 g) y a continuación el agua se retiró completamente bajo reflujo con Dean-Stark. El material resultante se enfrió hasta temperatura ambiente y a continuación se inyectaron a este una solución acuosa de cloruro amónico (150 ml) y 200 ml de éter dietílico, seguido por separación de la capa orgánica. La capa orgánica recogida al extraer el residuo con éter dietílico se secó sobre sulfato magnésico, seguido por la retirada de materiales volátiles, y a continuación se purificó al usar cromatografía en columna de gel de sílice, para obtener de ese modo 42,0 g de 1,2,9,9-tetrametil-3,9-dihidrociclopenta[b]fluoreno (rendimiento: 84,6%).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, ppm): δ= 1,547-1,568(d, 6H), 2,123(s, 6H), 3,352(s, 2H), 7,273-7,363(m, 3H), 7,442-7,456(d, 1H), 7,711-7,45723(m, 2H)

Síntesis de N-terc-butil-1,1-dimetil-1-(1,2,9,9-tetrametil-3,9-dihidrociclopenta[b]fluoren-3-il)silanamina

En un matraz redondo de 500 ml, 1,2,9,9-tetrametil-3,9-dihidrociclopenta[b]fluoreno (15,0 g, 57,6 mmol) se disolvió en 300 ml de éter dietílico y a continuación la temperatura se redujo hasta -78°C. A continuación, se inyectó lentamente a éste n-butil-litio (solución 2,5 M en hexano, 25,4 ml), seguido por agitación a temperatura ambiente durante 12 horas. Después de que los materiales volátiles se retiraran mediante vacío, se añadieron a la mezcla 350 ml de n-hexano, para reducir la temperatura del reactor hasta -78°C, seguido por la adición de diclorodimetilsilano (23 g). La temperatura se elevó de nuevo hasta temperatura ambiente, seguido por agitación durante 24 horas, y a continuación las sales se retiraron a través de filtración. A continuación, los materiales volátiles se retiraron mediante vacío. El producto se introdujo de nuevo en un matraz redondo de 500 ml y se disolvió en 320 ml de éter dietílico. La temperatura se redujo hasta -78°C y se añadió a este terc-butilamina (10,5 g, 144,0 mmol). La temperatura se elevó hasta temperatura ambiente, seguido por agitación durante 12 horas, y a continuación los materiales volátiles se retiraron completamente mediante vacío. A continuación, se añadieron 200 ml de tolueno para disolver el material resultante y las sales se retiraron a través de filtración. El disolvente se retiró, para obtener de ese modo 20,0 g de N-terc-butil-1,1-dimetil-1-(1,2,9,9-tetrametil-3,9-dihidrociclopenta[b]fluoren-3-il)silanamina (rendimiento: 89,1%), como un material viscoso.

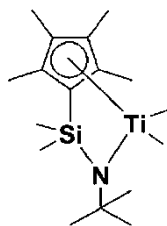
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6 , ppm) : δ = 0,166(s, 3H), 0,222 (s, 3H), 0,610(s, 1H), 1,239(s, 9H), 1,618-1,651(d, 6H), 2,256(s, 6H), 3,437(s, 1H), 7,361-7,466(m, 3H), 7,590(s, 1H), 7,958-7,973(d, 1H), 8,128(s, 1H)

Síntesis de (t-butilamido)-1,1-dimetil(1,2,9,9-tetrametil-3,9-dihidrociclopenta[b]fluoren-3-il)silanotitanio(IV)dimetilo (Complejo 9)

En un matraz redondo de 250 ml, N-terc-butil-1,1-dimetil-1-(1,2,9,9-tetrametil-3,9-dihidrociclopenta[b]fluoren-3-il)silanamina (10,8 g, 27,7 mmol) se disolvió en 200 ml de éter dietílico y a continuación la temperatura se redujo hasta -78°C. A continuación, se inyectó lentamente a éste metil-litio (solución 1,5 M en éter dietílico, 75,76 ml). La temperatura se elevó hasta temperatura ambiente, seguido por agitación durante 12 horas, para preparar una sal de litio. Además, en una cámara seca, se introdujeron TiCl_4 (5,26 g, 27,7 mmol) y 150 ml de n-hexano anhidro en un matraz redondo de 500 ml y a continuación la temperatura se redujo hasta -78°C. A continuación, la sal de litio preparada se añadió lentamente a este. De nuevo, la temperatura se elevó hasta temperatura ambiente, seguido por agitación durante 4 horas, y a continuación el disolvente se retiró mediante vacío. El material resultante se disolvió de nuevo en tolueno y a continuación la parte no disuelta se retiró a través de filtración. De nuevo, el tolueno se retiró mediante vacío, para obtener de ese modo 10,8 g de Complejo 9 como un sólido.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6 , ppm) : δ = -0,018 (s, 3H), 0,677 (s, 3H), 0,819(s, 3H), 0,875(s, 3H), 1,562-1,584(m, 15H), 2,104(s, 3H), 2,423(s, 3H), 7,091-7,407(m, 3H), 7,680-7,712(m, 2H), 8,141(s, 1H)

Ejemplo de preparación comparativo 1 Preparación de (t-butilamido)dimetil(tetrametilciclopentadienil)silanotitanio(IV)dimetilo



El compuesto (t-butilamido)dimetil(tetrametilciclopentadienil)silanotitanio(IV)dimetilo se preparó al disolver dicloruro de (t-butilamido)dimetil(tetrametilciclopentadienil)silanotitanio(IV) adquirido de Boulder Scientific Company de EE. UU., en éter dietílico, reduciendo la temperatura hasta -78°C y a continuación haciéndolo reaccionar con 2 equivalentes de litio metálico.

Copolimerización de etileno y 1-octeno

Ejemplos 6 a 12 y Ejemplos comparativos 1 y 2 Copolimerización de etileno y 1-octeno mediante un procedimiento continuo de polimerización en solución

La copolimerización de etileno y 1-octeno se llevó a cabo al usar un aparato de polimerización de tipo continuo como sigue.

Los catalizadores sintetizados en los Ejemplos 1 a 5 y el Ejemplo de preparación comparativo 1 se usaron como catalizadores de un solo punto de activación y se usó ciclohexano como el disolvente. Las cantidades de catalizadores usadas se describen en la Tabla 1 posterior. Ti, Al y B indican un catalizador de un solo punto de

activación, triisobutilaluminio como un cocatalizador y tetraquis(pentafluorofenil)borato de trifenilmetilo, respectivamente. Los catalizadores respectivos se inyectaron mientras cada uno estaba disuelto en tolueno en una concentración de 0,2 g/l y la síntesis se llevó a cabo al usar 1-octeno como comonómero. La relación de conversión del reactor se puede estimar a través de las condiciones de reacción y el gradiente de temperatura en el reactor cuando se preparaba un tipo de polímero mediante polimerización en las condiciones de reacción respectivas. El peso molecular, en el caso de un catalizador de un solo punto de activación, se controlaba como una función de la temperatura del reactor y el contenido de 1-octeno y las condiciones y los resultados de la polimerización se muestran posteriormente en la Tabla 1.

Tabla 1

		Ejemplo 6	Ejemplo 7	Ejemplo 8	Ejemplo 9	Ejemplo 10
Condiciones de polimerización	Catalizador	Ejemplo 1	Ejemplo 1	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3
	Flujo de solución total (kg/h)	5	5	5	5	5
	Cantidad de alimentación de etileno (% en peso)	8	6	6	6	6
	Relación molar de alimentación de 1-octeno a etileno (1-C8/C2)	0,3	0,3	0,3	0,2	0,18
	Cantidad de alimentación de Ti ($\mu\text{mol/kg}$)	4	3	3	2,5	4
	Relación Al/ti	45	50	50	60	45
	Relación B/Ti	3	3	3	3	3
	Temperatura de reacción ($^{\circ}\text{C}$)	120	110	110	100	100
Resultados de la de polimerización	Relación de conversión de C2 (%)	96	97	94	97	92
	MI	0,7	0,85	0,14	1,1	1,2
	Densidad (g/cc)	0,865	0,862	0,871	0,851	0,852
	Peso molecular medio en peso	98.300	95.400	127.400	91.400	90.200
	Índice de distribución del peso molecular	1,9	2,0	2,2	2,1	2,0

		Ejemplo 11	Ejemplo 12	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo comparativo 2
Condiciones de polimerización	Catalizador	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo de preparación comparativo 1	Ejemplo de preparación comparativo 1
	Flujo de solución total (kg/h)	5	5	5	5
	Cantidad de alimentación de etileno (% en peso)	6	6	8	8
	Relación molar de alimentación de 1-octeno a etileno (1-C8/C2)	0,3	0,2	0,22	0,19
	Cantidad de alimentación de Ti ($\mu\text{mol/kg}$)	3	2,2	2	1,5
	Relación Al/ti	50	70	75	100
	Relación B/Ti	3	3	3	3
	Temperatura de reacción ($^{\circ}\text{C}$)	120	100	113	104
Resultados de la de polimerización	Relación de conversión de C2 (%)	98	98	94	92
	MI	0,9	0,39	12,3	5,0
	Densidad (g/cc)	0,865	0,869	0,875	0,878
	Peso molecular medio en peso	94.500	108.000	62.400	72.000
	Índice de distribución del peso molecular	2,0	2,1	1,7	1,8

- Ti : Ti en el catalizador de un solo punto de activación
- Al: Triisobutilaluminio como cocatalizador
- B: Tetraquis(pentafluorofenil)borato de trifenilmetilo como cocatalizador

Se puede observar a partir de los Ejemplos 6 a 12 y los Ejemplos comparativos 1 y 2 que en los Ejemplos 6 a 12 polimerizados al usar el catalizador desarrollado en la presente invención en comparación con los Ejemplos comparativos 1 y 2, se pueden obtener fácilmente polímeros que tienen una alta relación de conversión de etileno incluso bajo las condiciones de alta temperatura (100°C o superior), baja densidad y un valor de MI bajo que significa alto peso molecular.

Copolimerización de etileno y 1-buteno

Ejemplos 13 a 15 Copolimerización de etileno y 1-buteno mediante un procedimiento continuo de polimerización en solución

La copolimerización de etileno y 1-buteno se llevó a cabo al usar un aparato de polimerización de tipo continuo, en el mismo método que la copolimerización de etileno y 1-octeno mediante la polimerización continua en solución mencionada en los Ejemplos 6 a 12, excepto que se usó 1-buteno como el comonómero, como sigue. Las condiciones de polimerización y los resultados de la polimerización detallados se muestran en la Tabla 2 posteriormente.

Tabla 2

		Ejemplo 13	Ejemplo 14	Ejemplo 15
Condiciones de polimerización	Catalizador	Ejemplo 1	Ejemplo 1	Ejemplo 1
	Flujo de solución total (kg/h)	5	5	5
	Cantidad de alimentación de etileno (% en peso)	6	6	8
	Relación molar de alimentación de 1-octeno a etileno (1-C8/C2)	0,3	0,2	0,22
	Cantidad de alimentación de Ti ($\mu\text{mol/kg}$)	3	2,2	2
	Relación Al/ti	50	70	75
	Relación B/Ti	3	3	3
Resultados de la de polimerización	Temperatura de reacción ($^{\circ}\text{C}$)	120	100	113
	Relación de conversión de C2 (%)	98	98	94
	MI	0,9	0,39	12,3
	Densidad (g/cc)	0,865	0,869	0,875
	Peso molecular medio en peso	94.500	108.000	62.400
Índice de distribución del peso molecular		2,0	2,1	1,7

- Ti : Ti en el catalizador de un solo punto de activación

- Al: Triisobutilaluminio como cocatalizador

- B: Tetraquis(pentafluorofenil)borato de trifenilmetilo como cocatalizador

Se puede observar a partir de la Tabla 2 anterior que, en los Ejemplos 13 a 15 polimerizados al usar el catalizador desarrollado en la presente invención, se pueden obtener fácilmente con un alto rendimiento elastómeros de densidad ultrabaja que tienen una alta relación de conversión de etileno incluso bajo las condiciones de alta temperatura (100°C o superior) y alto peso molecular incluso cuando se usa una pequeña cantidad de 1-buteno (relación molar 1-C4/C2 = 0,4).

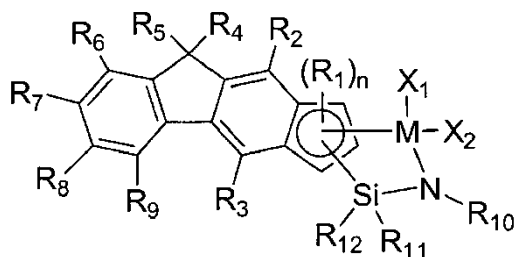
Aplicabilidad industrial

El compuesto de metal de transición o la composición de catalizador que contiene el compuesto de metal de transición según la presente invención se puede preparar fácilmente con un alto rendimiento de síntesis de un modo económico. Además, el compuesto de metal de transición o la composición de catalizador según la presente invención pueden tener una excelente reactividad de copolimerización con otras olefinas mientras que mantiene una alta actividad catalítica incluso a alta temperatura debido a la excelente estabilidad térmica de los mismos y permiten la preparación de polímeros de alto peso molecular con un alto rendimiento, dando como resultado una capacidad práctica comercial superior en comparación con los catalizadores de un solo punto de activación basados en metaloceno y no basados en metaloceno ya conocidos. Por lo tanto, la composición de catalizador de metal de transición según la presente invención se puede emplear útilmente en la preparación de polímeros basados en etileno seleccionados de homopolímeros de etileno y copolímeros de etileno y α -olefina, que tienen diversas propiedades físicas.

REIVINDICACIONES

1. Un compuesto de metal de transición representado por la Fórmula Química 1 siguiente:

Fórmula Química 1



en la Fórmula Química 1, M es un metal de transición del Grupo 4 de la Tabla Periódica de los Elementos;

n es un número entero de 1 o 2, cada R₁ puede ser igual o diferente cuando n es 2;

R₁ es hidrógeno, alquilo (C1-C50), halo-alquilo(C1-C50), cicloalquilo (C3-C50), arilo (C6-C30), aril(C6-C30)-alquilo(C1-C50), (alquil(C1-C50)-aril(C6-C30))-alquilo(C1-C50), -NR^aR^b, -SiR^cR^dR^e o N-heterocicloalquilo de 5 a 7 miembros que contiene al menos un átomo de nitrógeno;

R₂ y R₃ son cada uno independientemente hidrógeno, alquilo (C1-C50), alcoxi (C1-C50), halo-alquilo(C1-C50), cicloalquilo (C3-C50), arilo (C6-C30), ariloxi(C6-C30), alquil(C1-C50)-ariloxi(C6-C30), aril(C6-C30)-alquilo(C1-C50), (alquil(C1-C50)-aril(C6-C30))-alquilo(C1-C50), -NR^aR^b o -SiR^cR^dR^e;

R₄, R₅, R₁₀, R₁₁ y R₁₂ son cada uno independientemente alquilo (C1-C50), halo-alquilo(C1-C50), cicloalquilo (C3-C50), arilo (C6-C30), aril(C6-C30)-alquilo(C1-C50), (alquil(C1-C50)-aril(C6-C30))-alquilo(C1-C50), -NR^aR^b o -SiR^cR^dR^e, y R₁₁ y R₁₂ pueden estar conectados a través de alquileo (C4-C7) para formar un anillo;

R₆, R₇, R₈ y R₉ son cada uno independientemente hidrógeno, alquilo (C1-C50), halo-alquilo(C1-C50), cicloalquilo (C3-C50), alcoxi (C1-C50), arilo (C6-C30), aril(C6-C30)-alquilo(C1-C50), (alquil(C1-C50)-aril(C6-C30))-alquilo(C1-C50), ariloxi (C6-C30), alquil(C1-C50)-ariloxi(C6-C30), N-carbazolilo, -NR^aR^b o -SiR^cR^dR^e, o pueden estar conectados a un sustituyente adyacente a través de alquileo (C1-C5) para formar un anillo, y al menos un -CH₂- del alquileo puede estar sustituido con un heteroátomo seleccionado de -O-, -S- y -NR'-, y el alquileo puede estar sustituido además con alquilo (C1-C50);

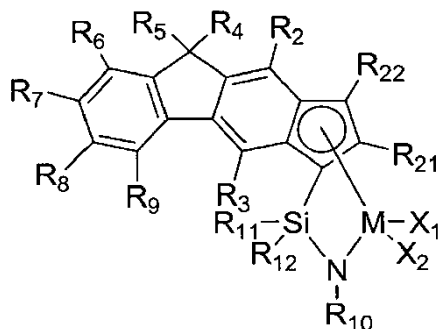
el arilo de R₁ a R₁₂ puede estar sustituido además con al menos un sustituyente seleccionado del grupo que consiste en alquilo (C1-C50), halo-alquilo(C1-C50), alcoxi (C1-C50), ariloxi (C6-C30), arilo (C6-C30), alquil(C1-C50)-arilo(C6-C30) y aril(C6-C30)-alquilo(C1-C50);

R' y R^a a R^e son cada uno independientemente alquilo (C1-C50) o arilo (C6-C30); y

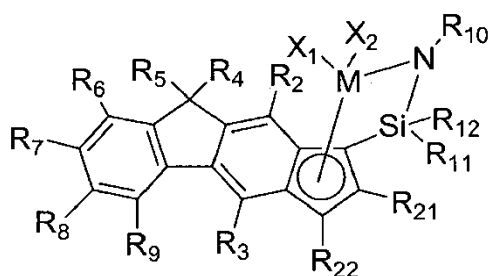
X₁ y X₂ son cada uno independientemente halógeno, alquilo (C1-C50), alqueno (C2-C50), cicloalquilo (C3-C50), arilo (C6-C30), aril(C6-C30)-alquilo(C1-C50), (alquil(C1-C50)-aril(C6-C30))-alquilo(C1-C50), alcoxi (C1-C50), ariloxi (C6-C30), alquil(C1-C50)-ariloxi(C6-C30), alcoxi(C1-C50)-ariloxi(C6-C30), alquilideno (C1-C50), o un ligando aniónico o dianiónico que consiste en 60 o menos átomos que contienen N, P, O, S, Si y halógeno, excepto hidrógeno, con la condición de que si uno de X₁ y X₂ es un ligando dianiónico, el otro se ignore.

2. El compuesto de metal de transición según la reivindicación 1, en donde el compuesto de metal de transición está representado por la Fórmula Química 2 o 3 siguiente:

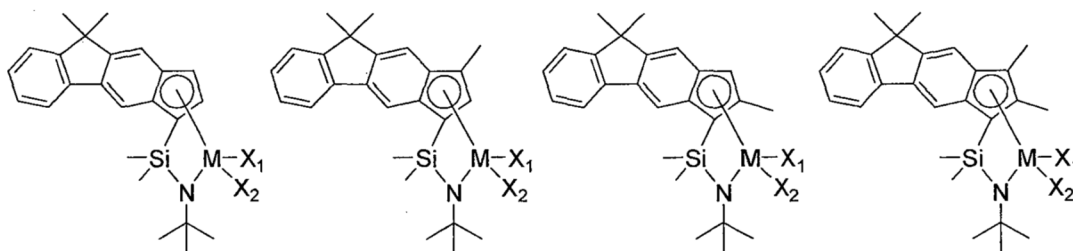
Fórmula Química 2

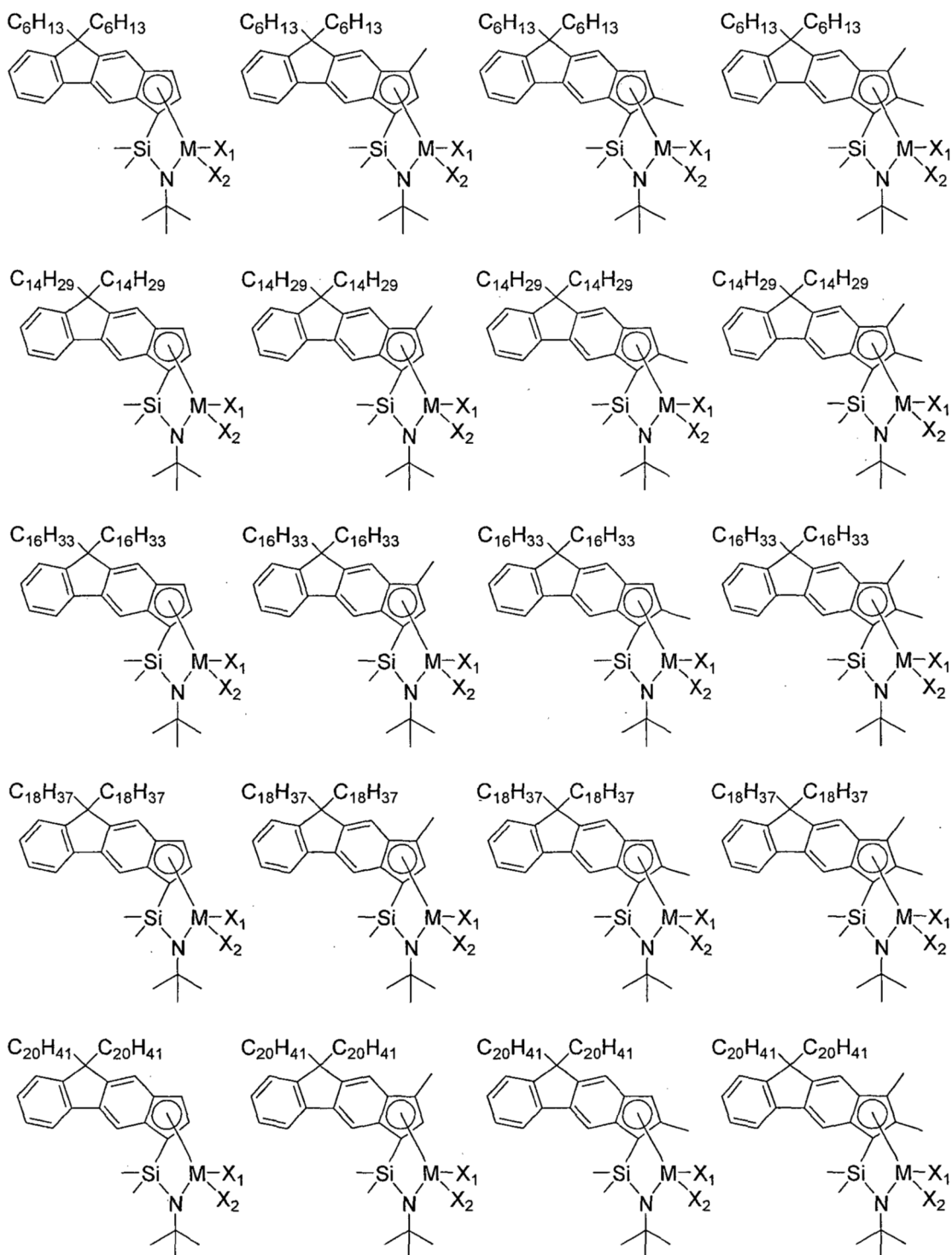


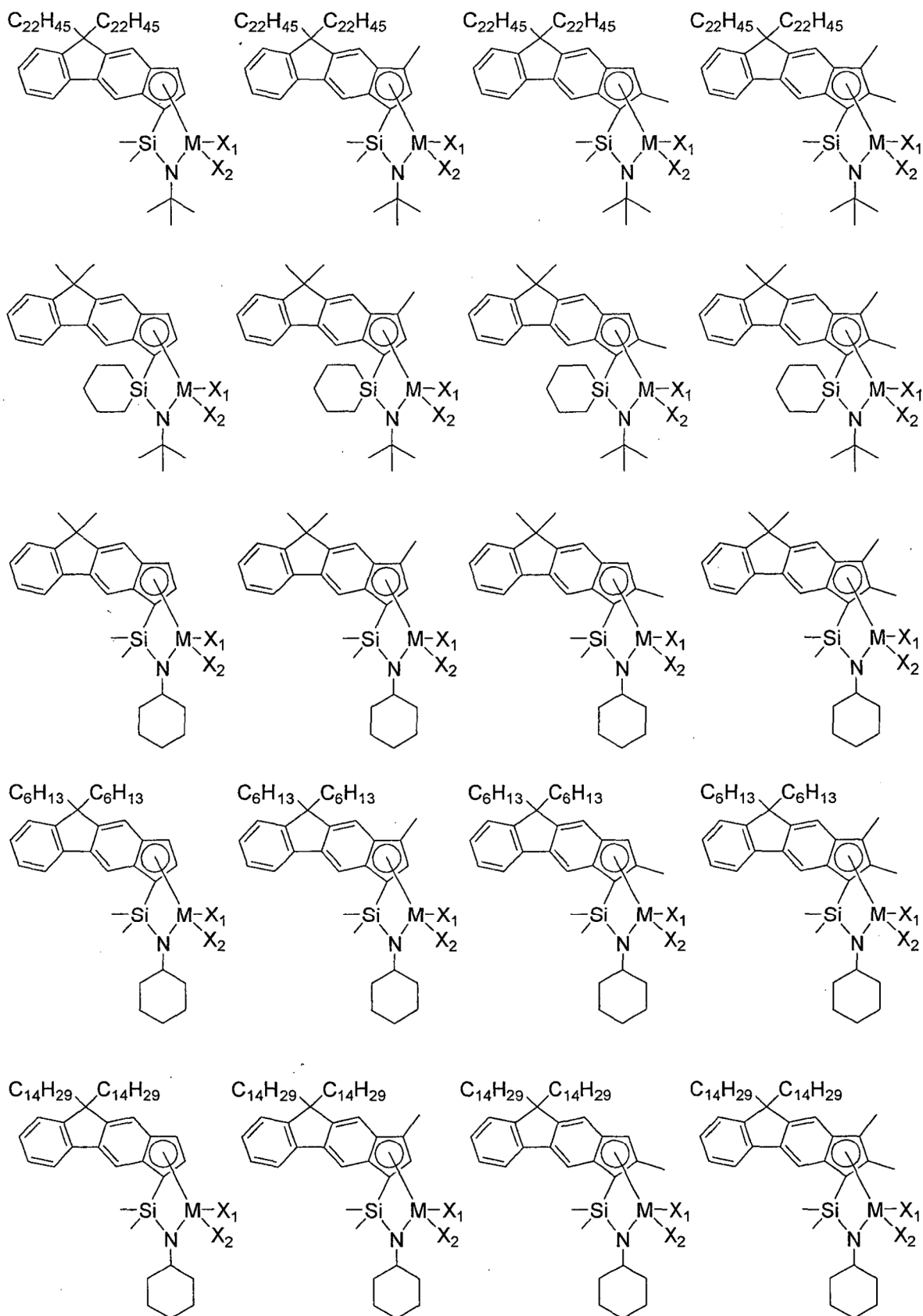
Fórmula Química 3

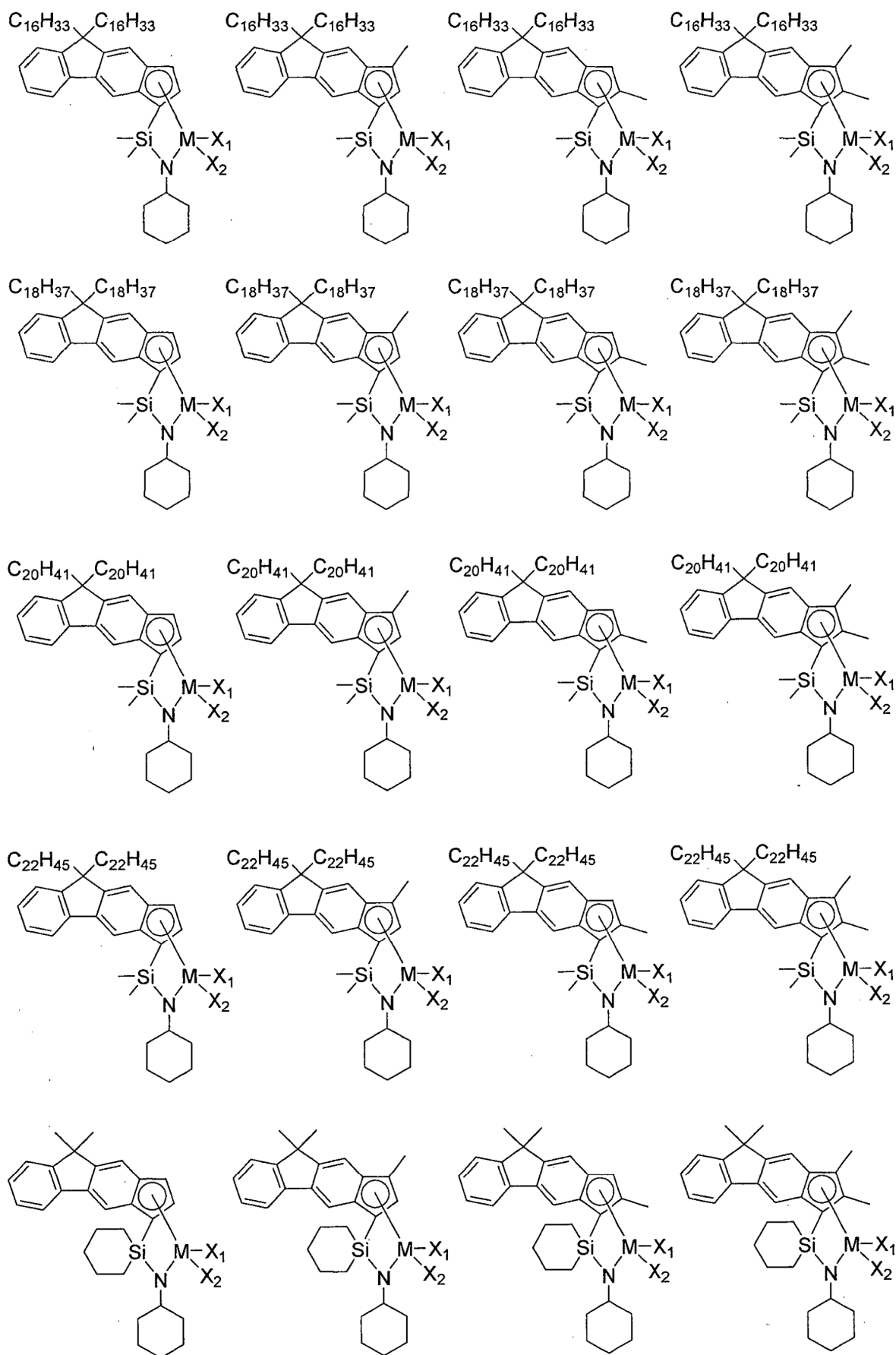


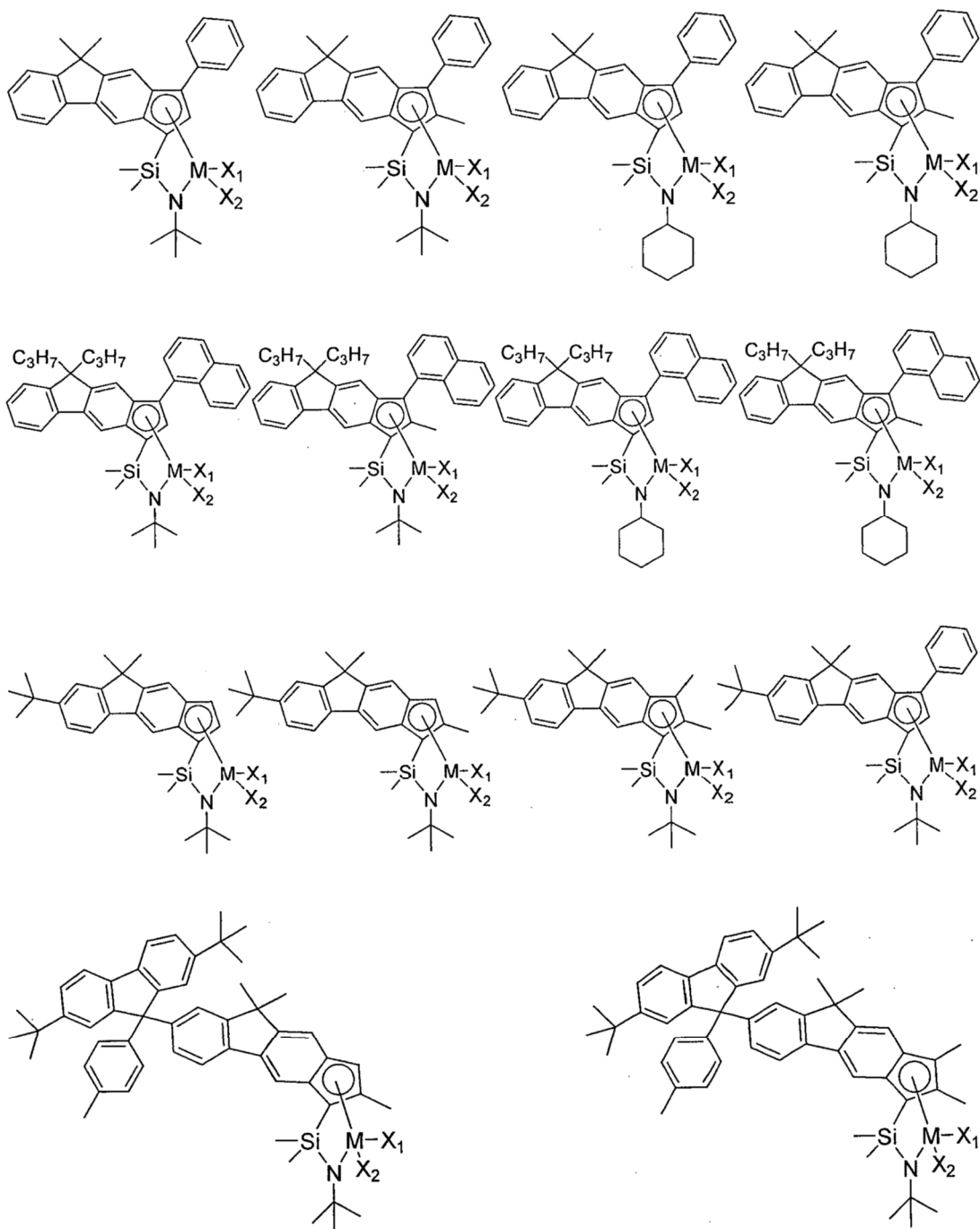
- 5 en las Fórmulas Químicas 2 y 3, M, R₂ a R₁₂, X₁ y X₂ tienen la misma definición que en la Fórmula Química 1 de la reivindicación 1; R₂₁ y R₂₂ son cada uno independientemente hidrógeno, alquilo (C1-C50), halo-alquilo(C1-C50), cicloalquilo (C3-C50), arilo (C6-C30), aril(C6-C30)-alquilo(C1-C50), (alquil(C1-C50)-aril(C6-C30))-alquilo(C1-C50), -NR^aR^b, -SiR^cR^dR^e o N-heterocicloalquilo de 5 a 7 miembros que contiene al menos un átomo de nitrógeno; el arilo de R₁ puede estar sustituido además con al menos un sustituyente seleccionado del grupo que consiste en
- 10 halógeno, alquilo (C1-C50), halo-alquilo(C1-C50), alcoxi (C1-C50), ariloxi (C6-C30), arilo (C6-C30), alquil(C1-C50)-arilo(C6-C30) y aril(C6-C30)-alquilo(C1-C50); y R^a a R^e son cada uno independientemente alquilo (C1-C50) o arilo (C6-C30).
- 15 3. El compuesto de metal de transición según la reivindicación 2, en donde se selecciona de los compuestos siguientes:

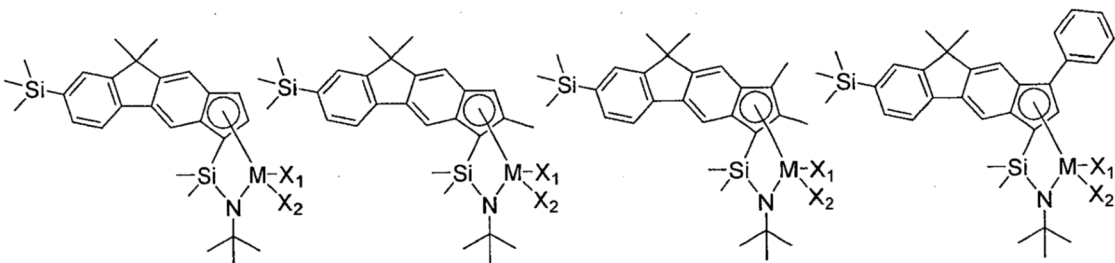
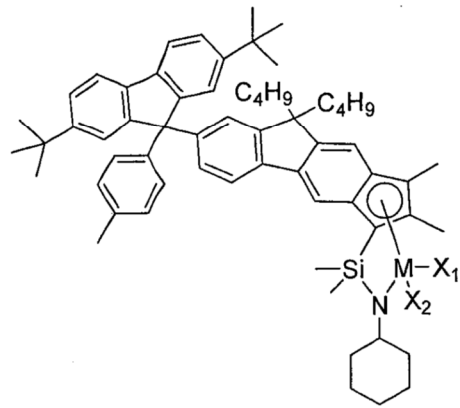
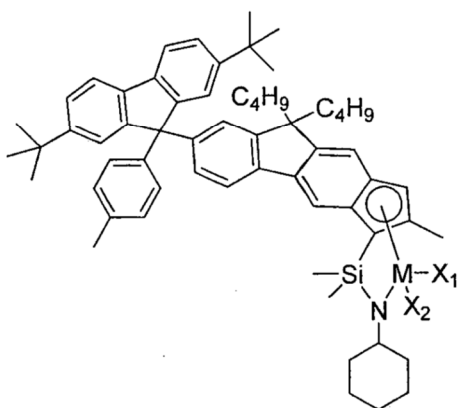
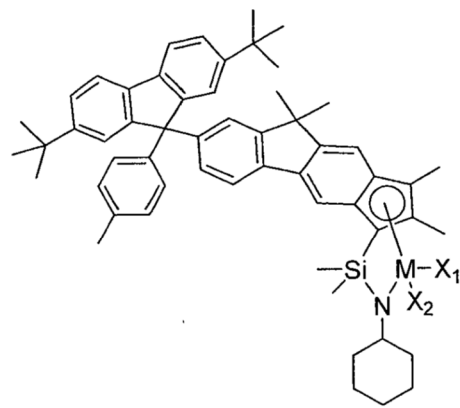
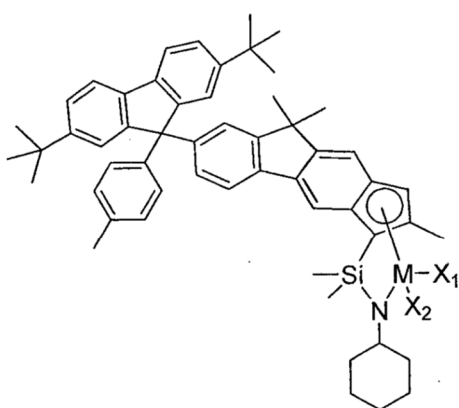
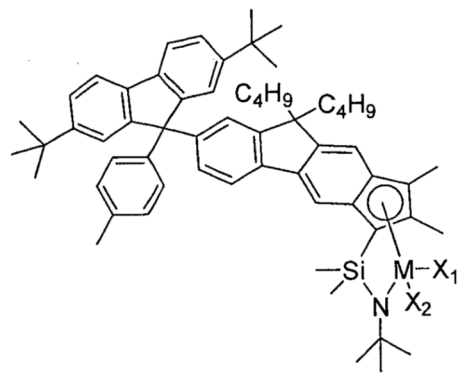
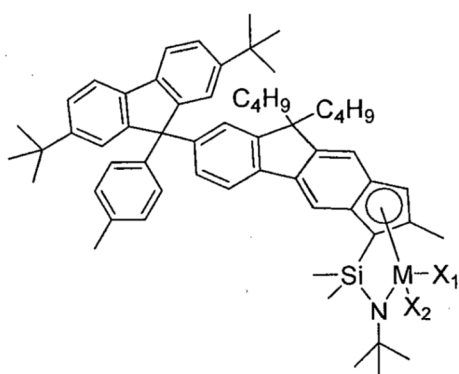


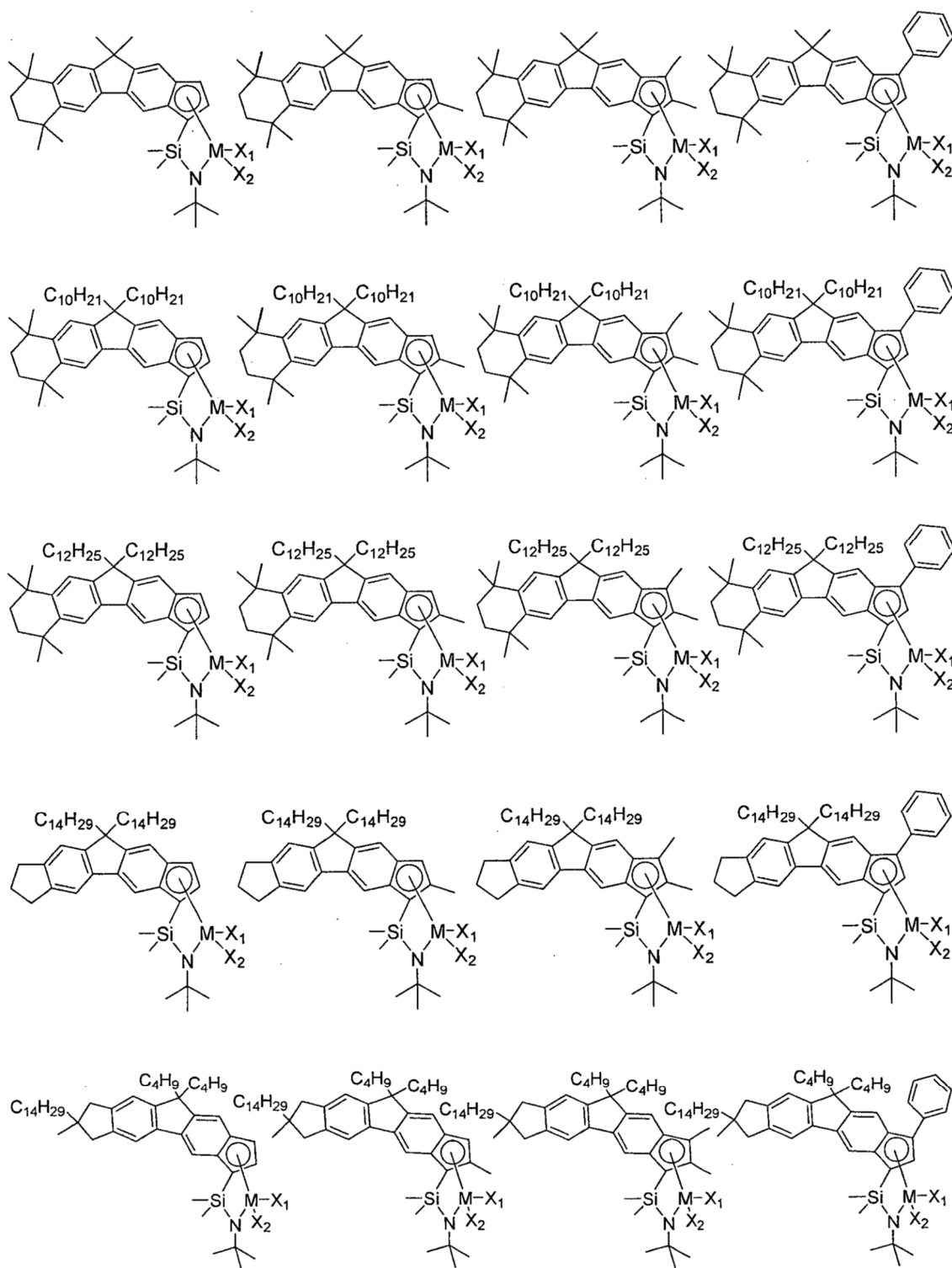


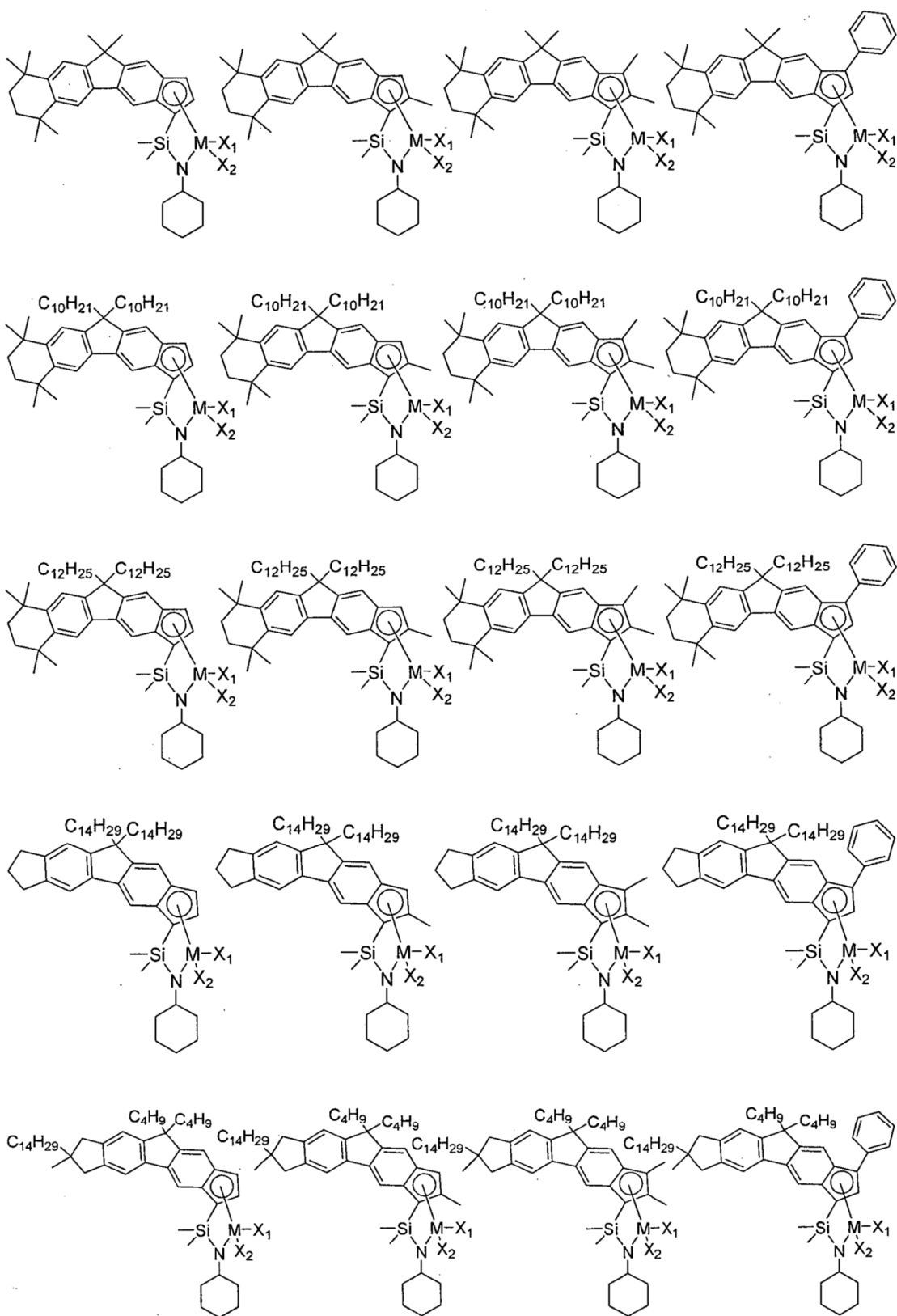


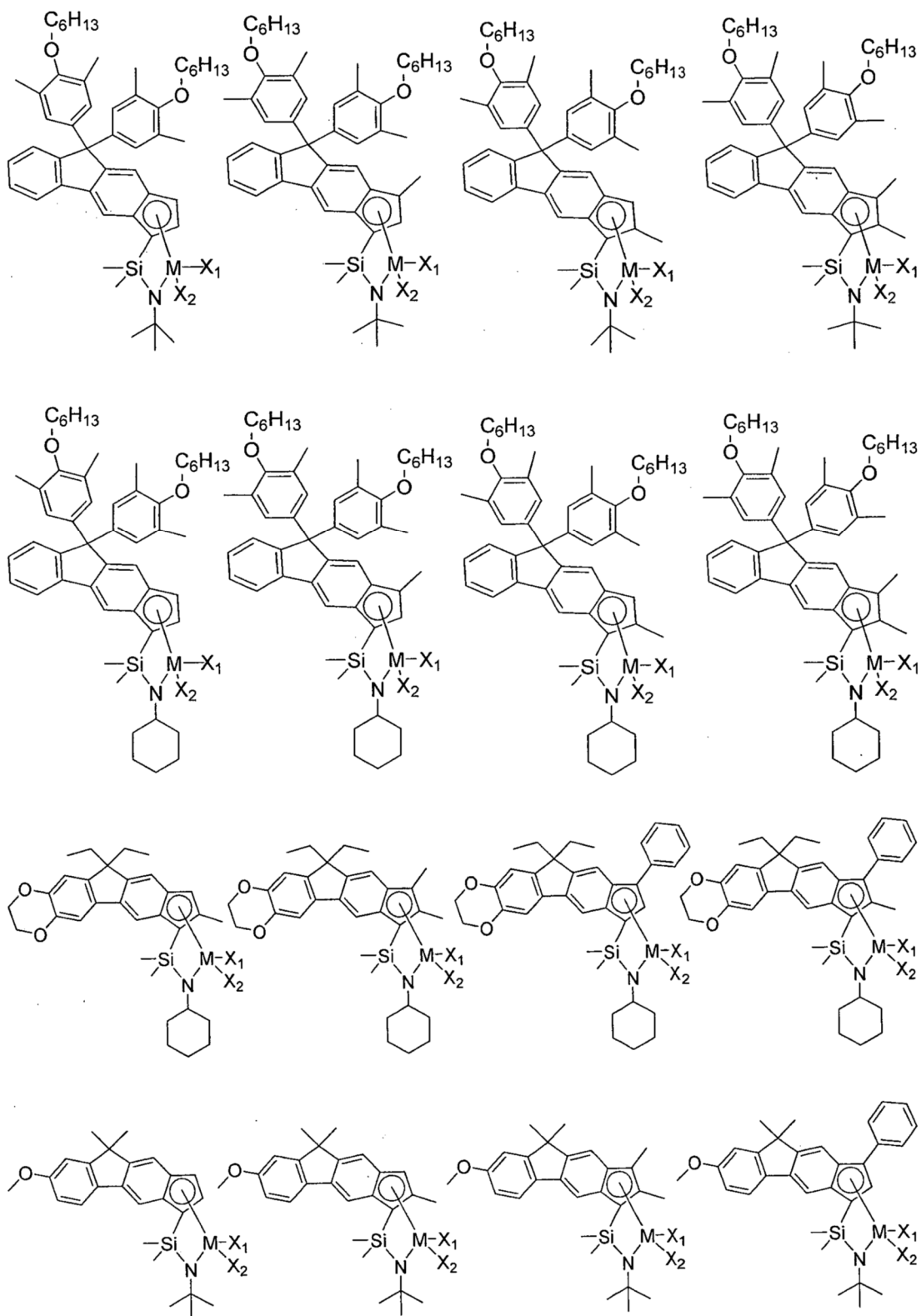


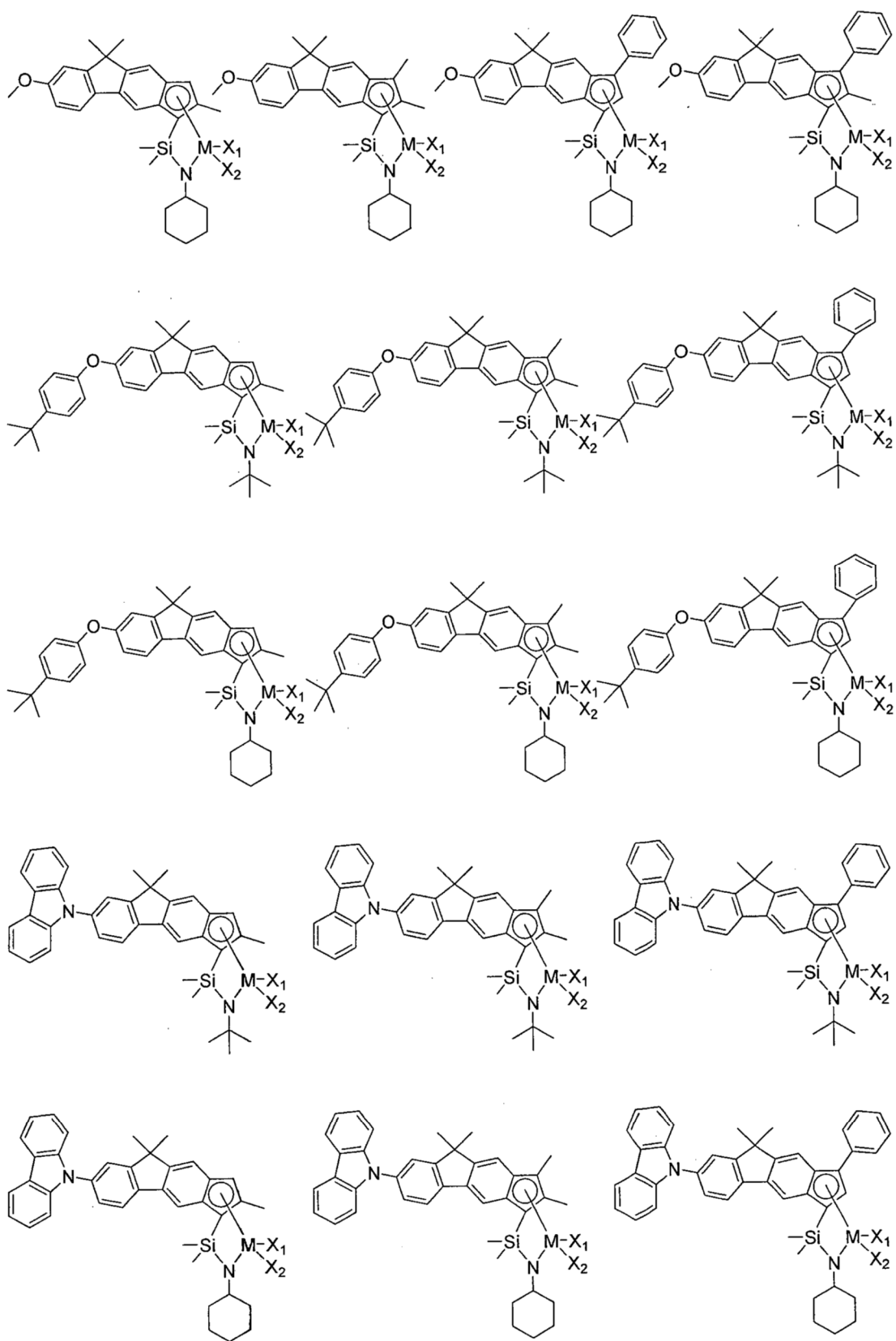


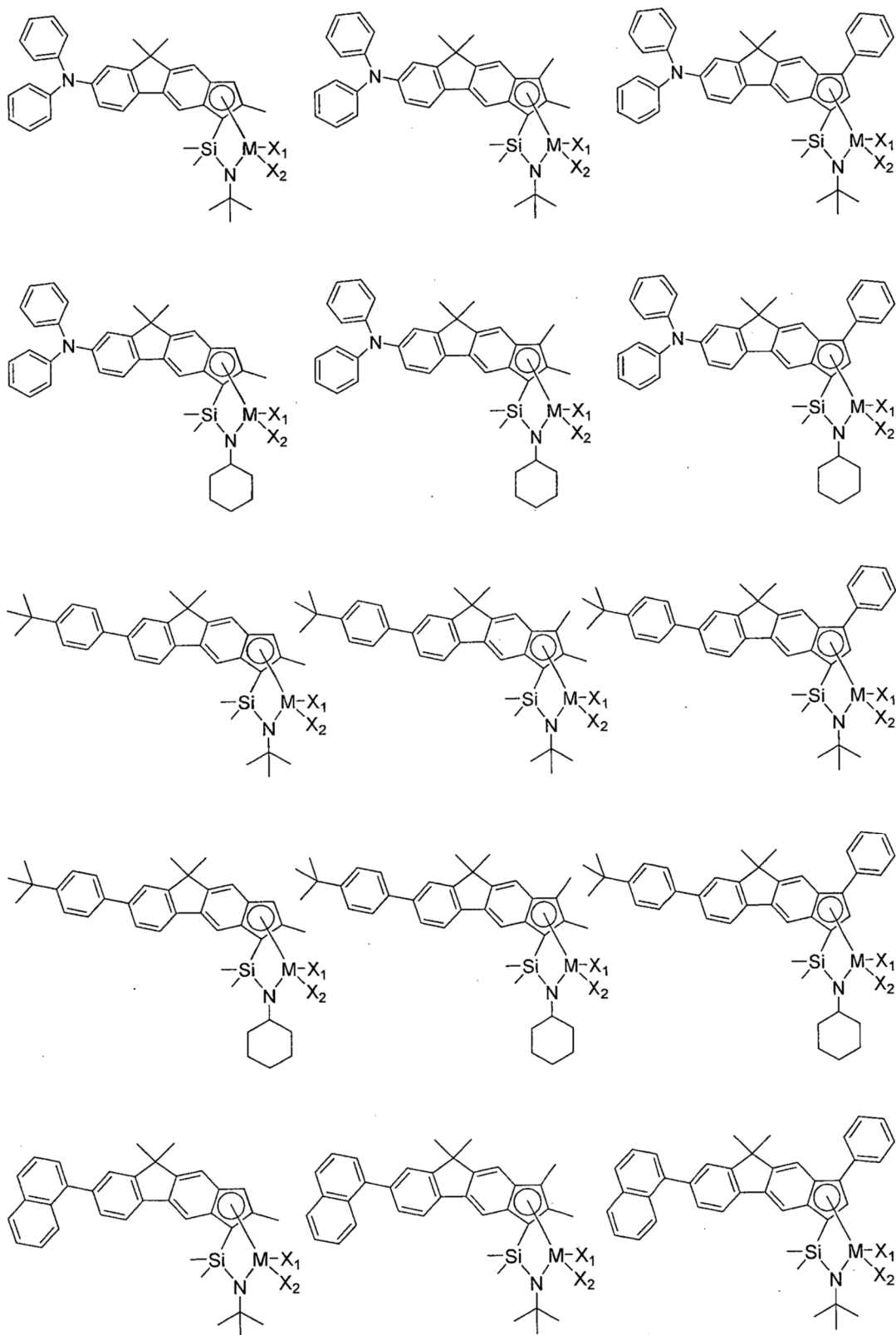


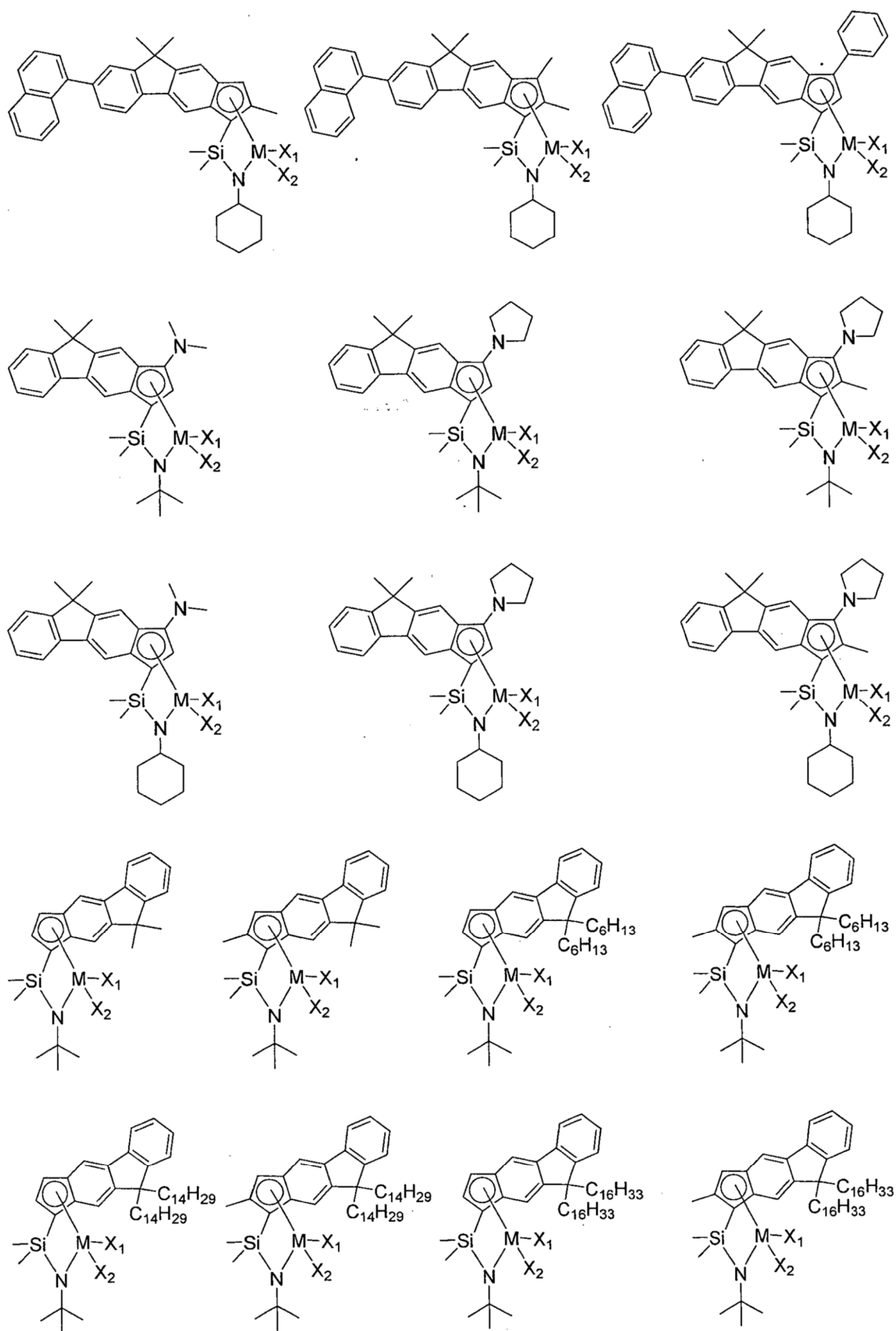


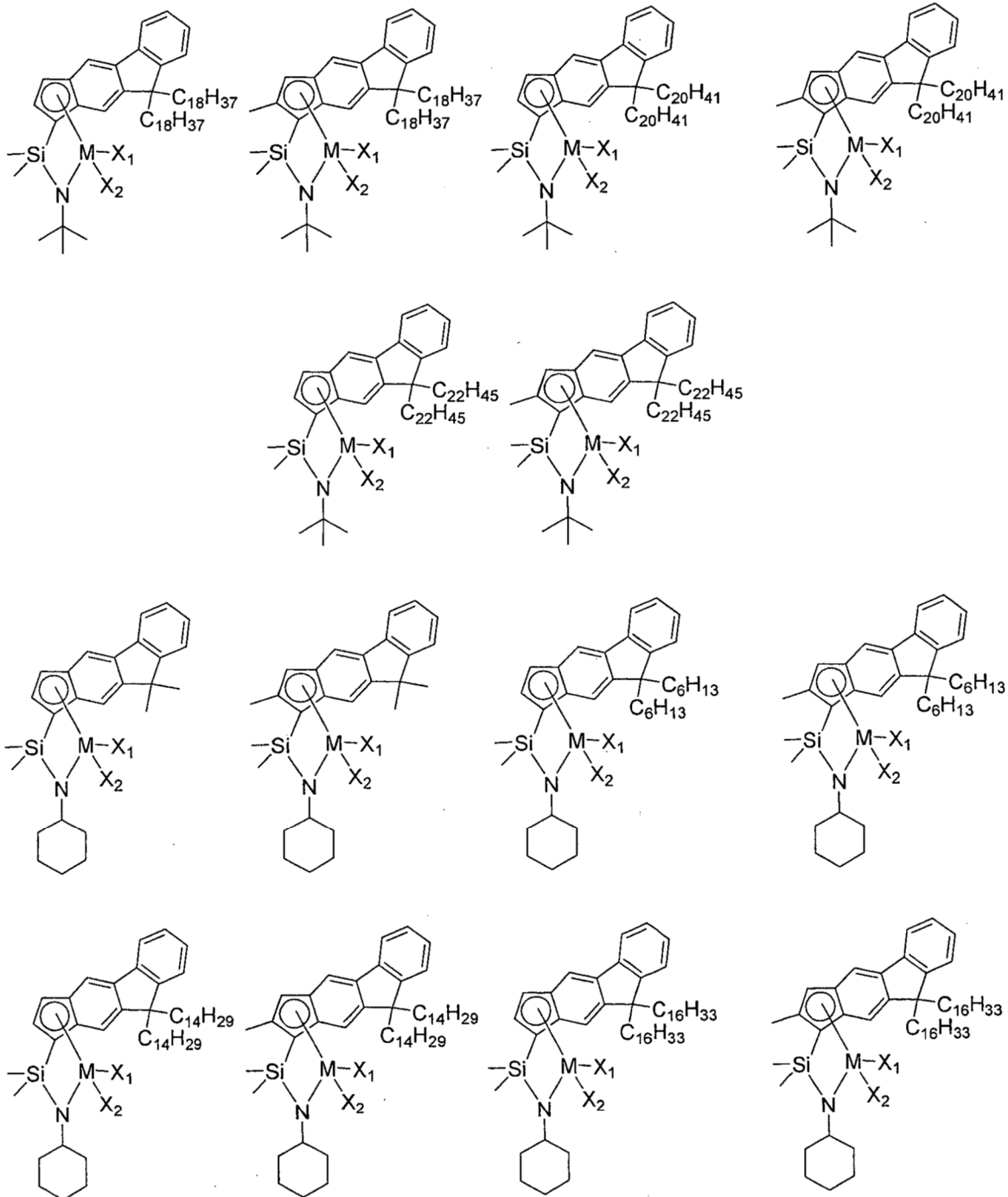


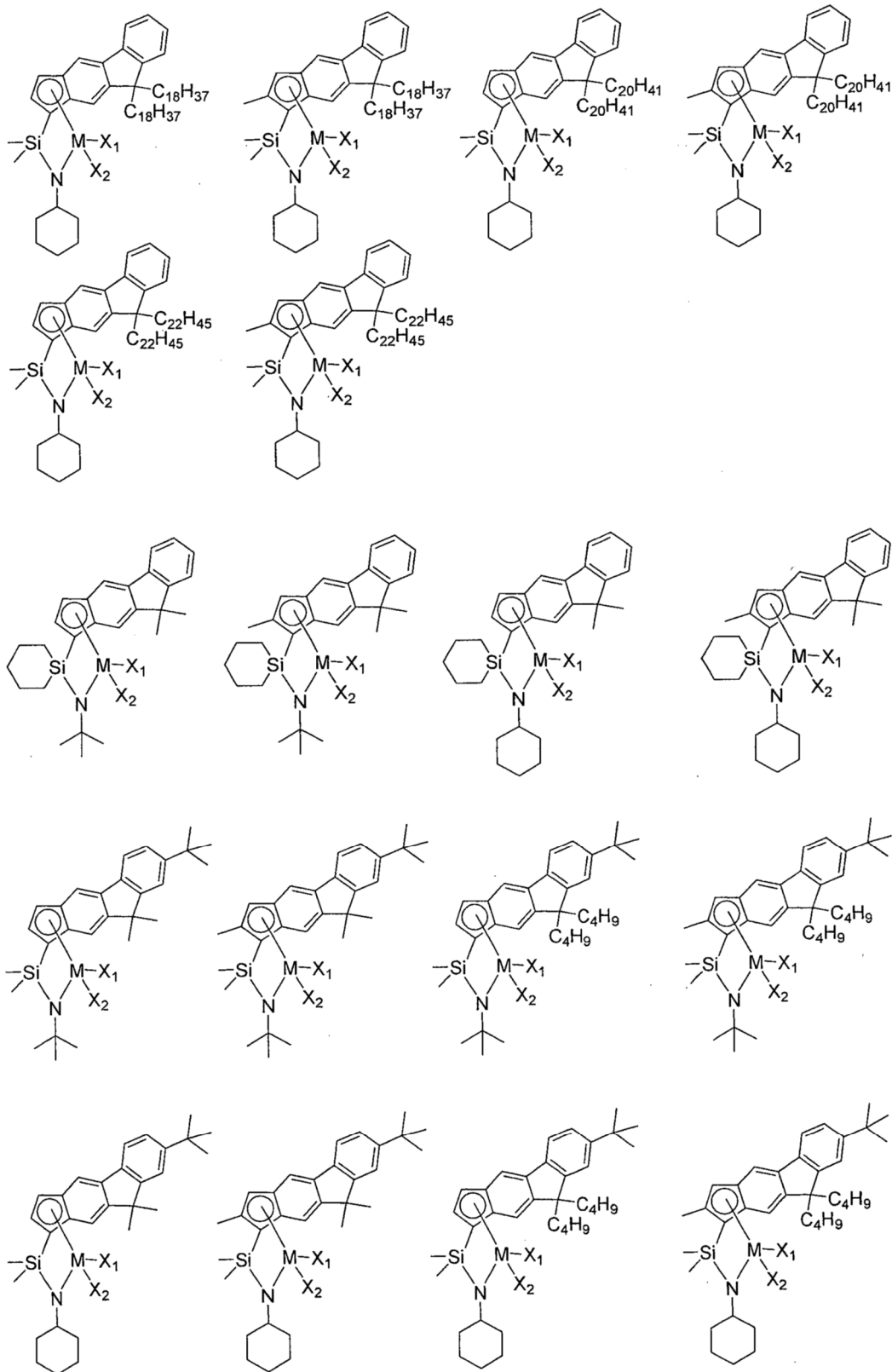


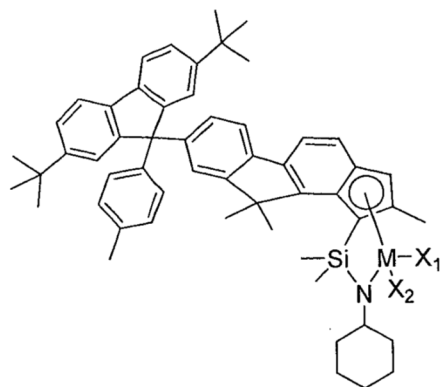
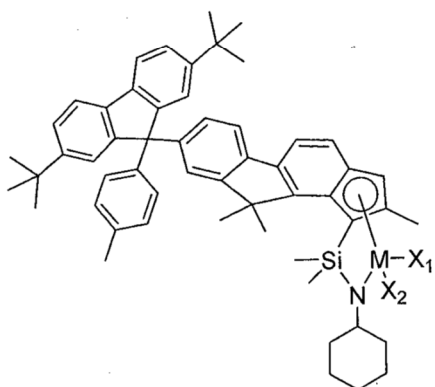
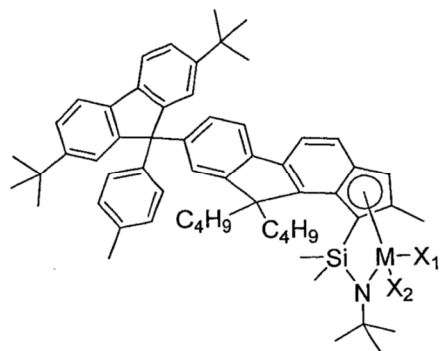
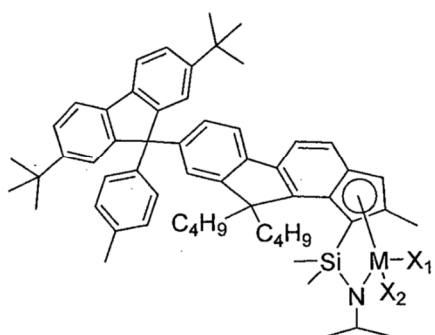
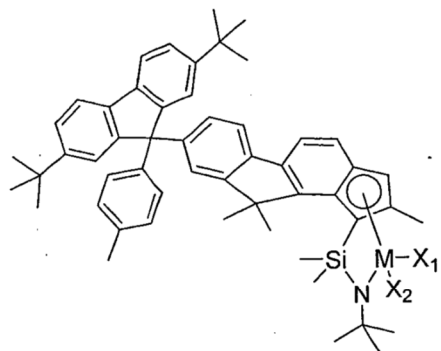
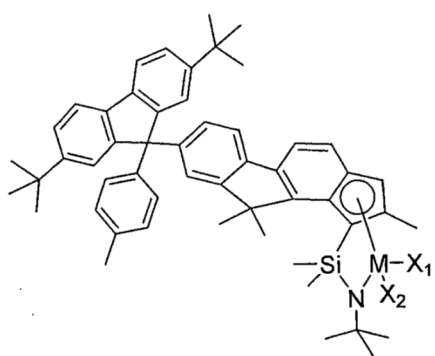


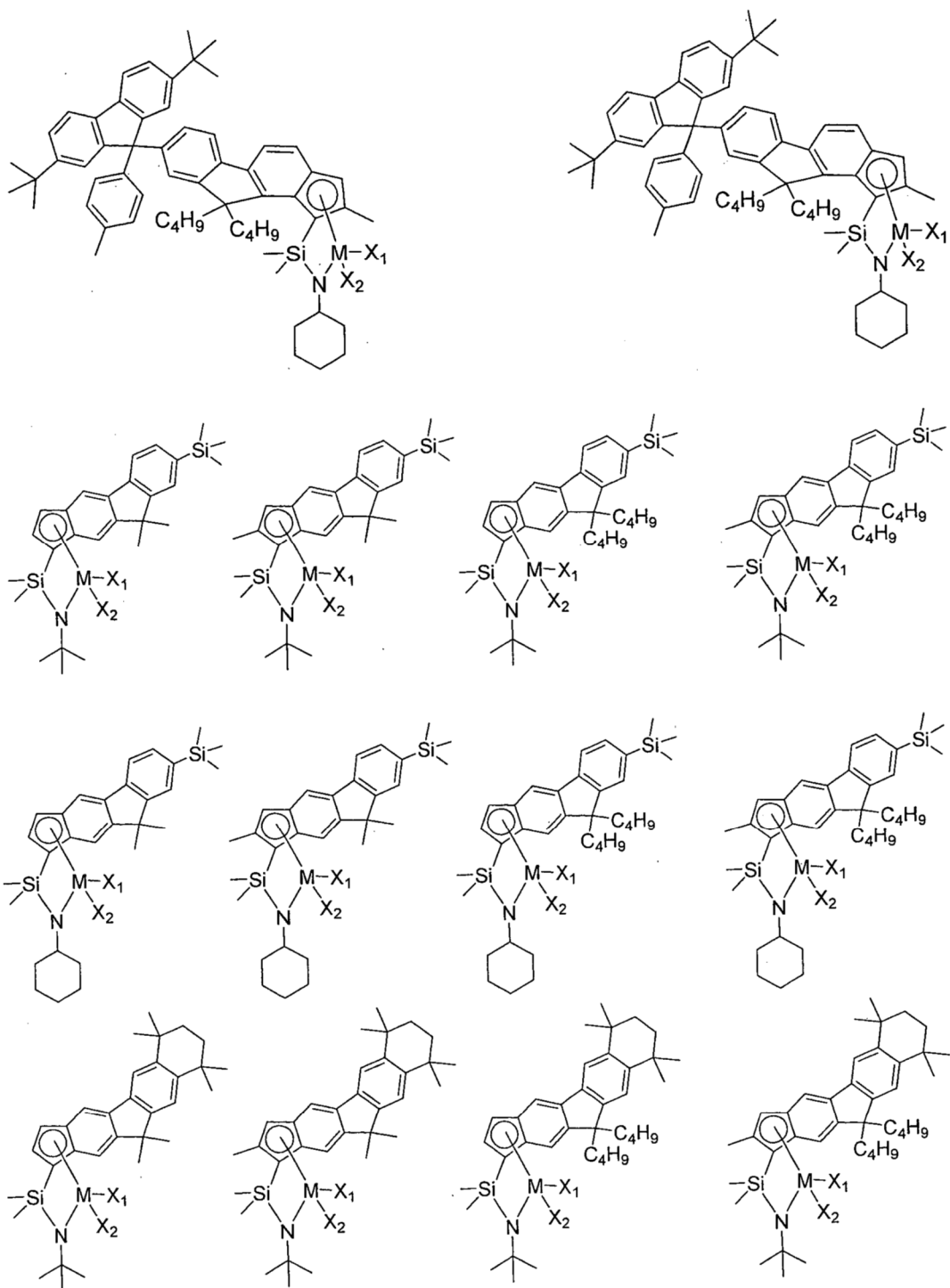


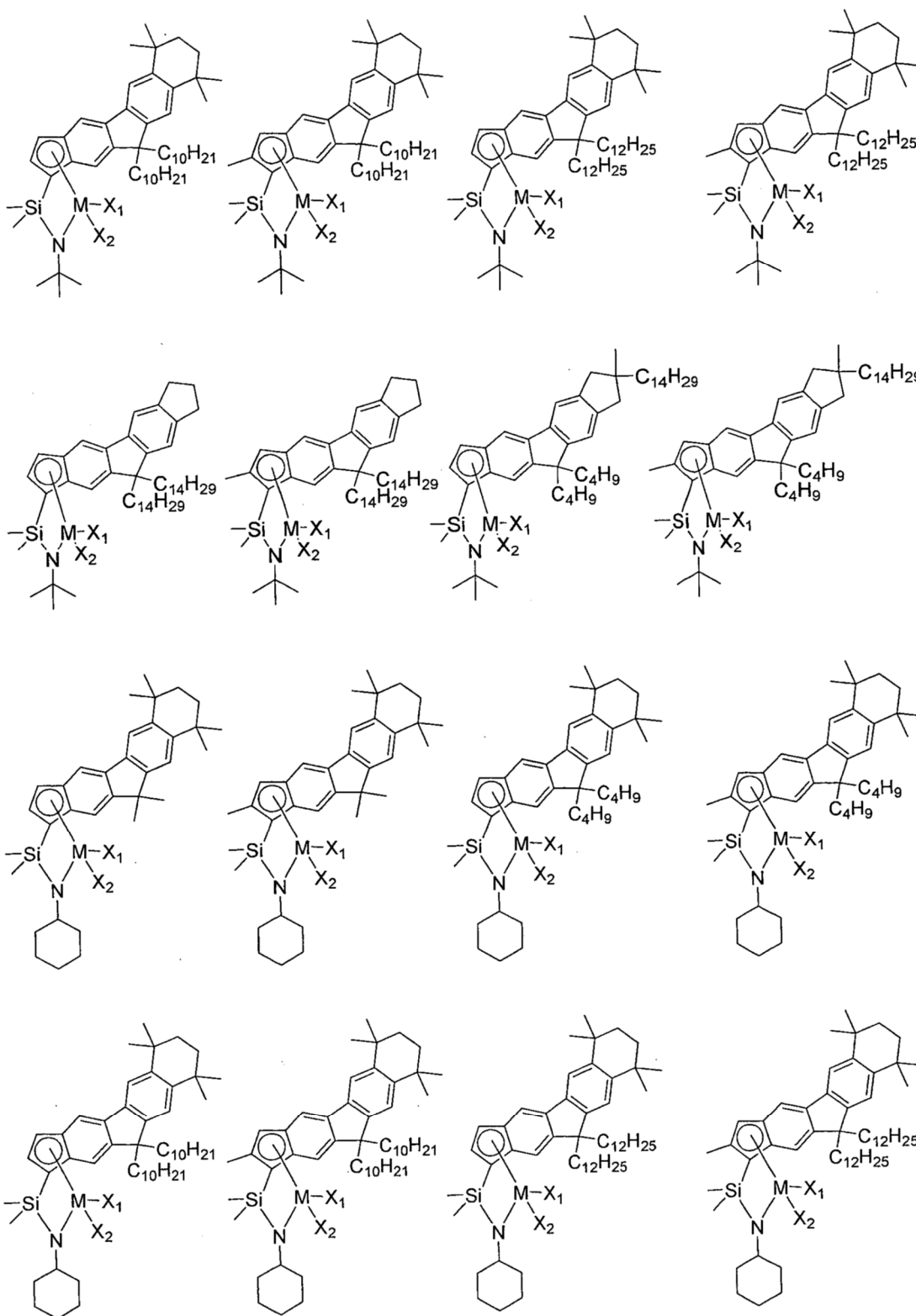


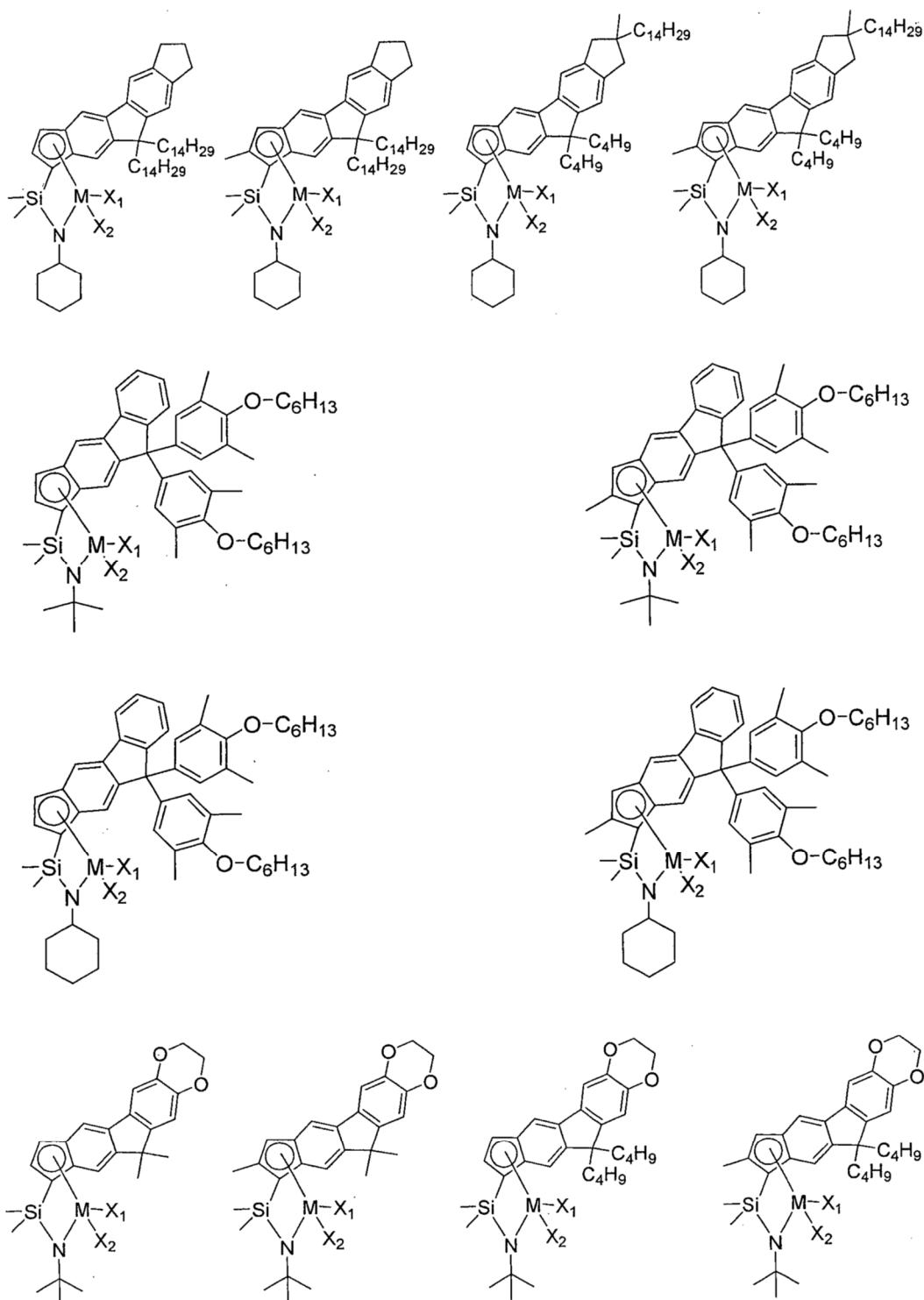


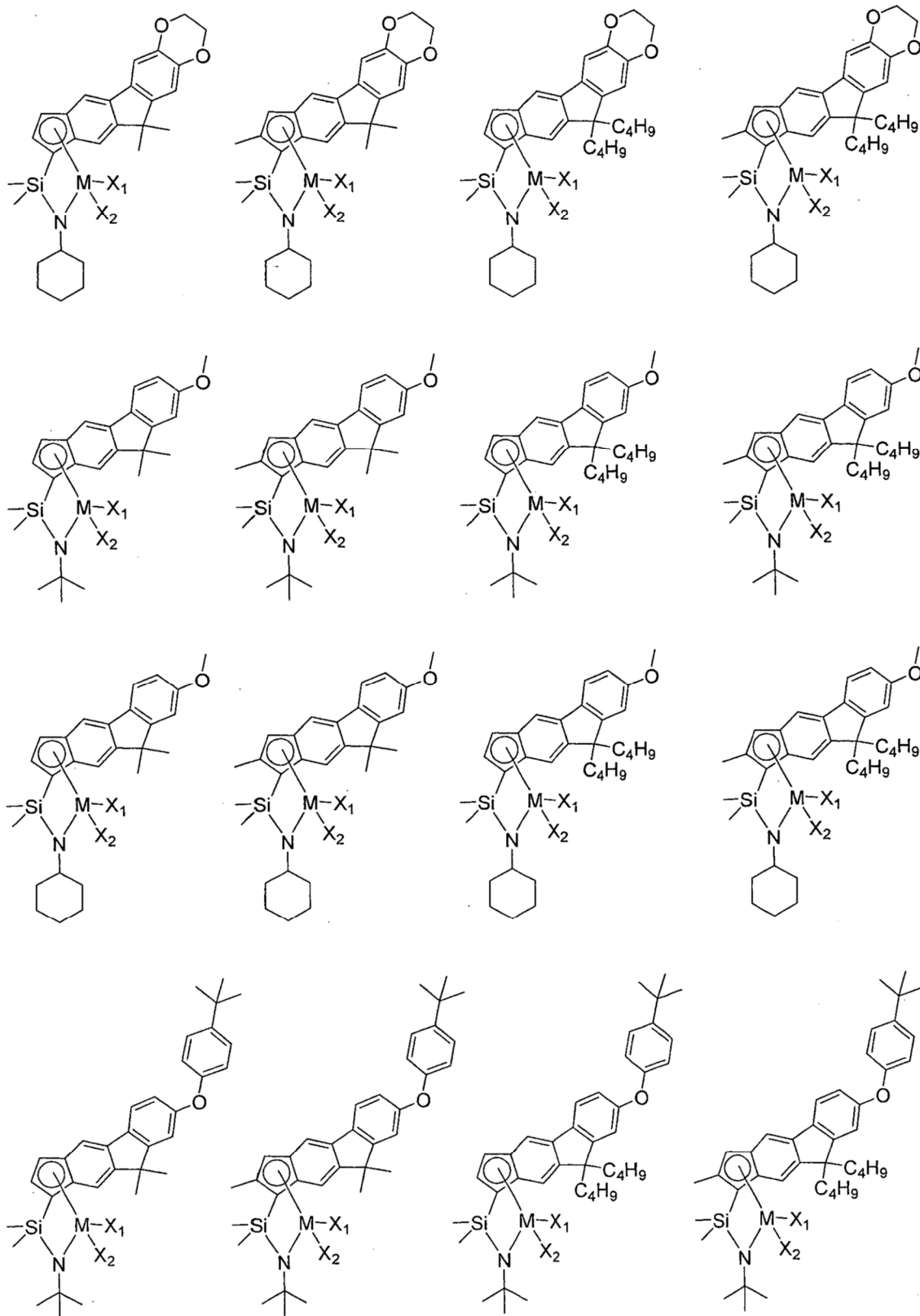


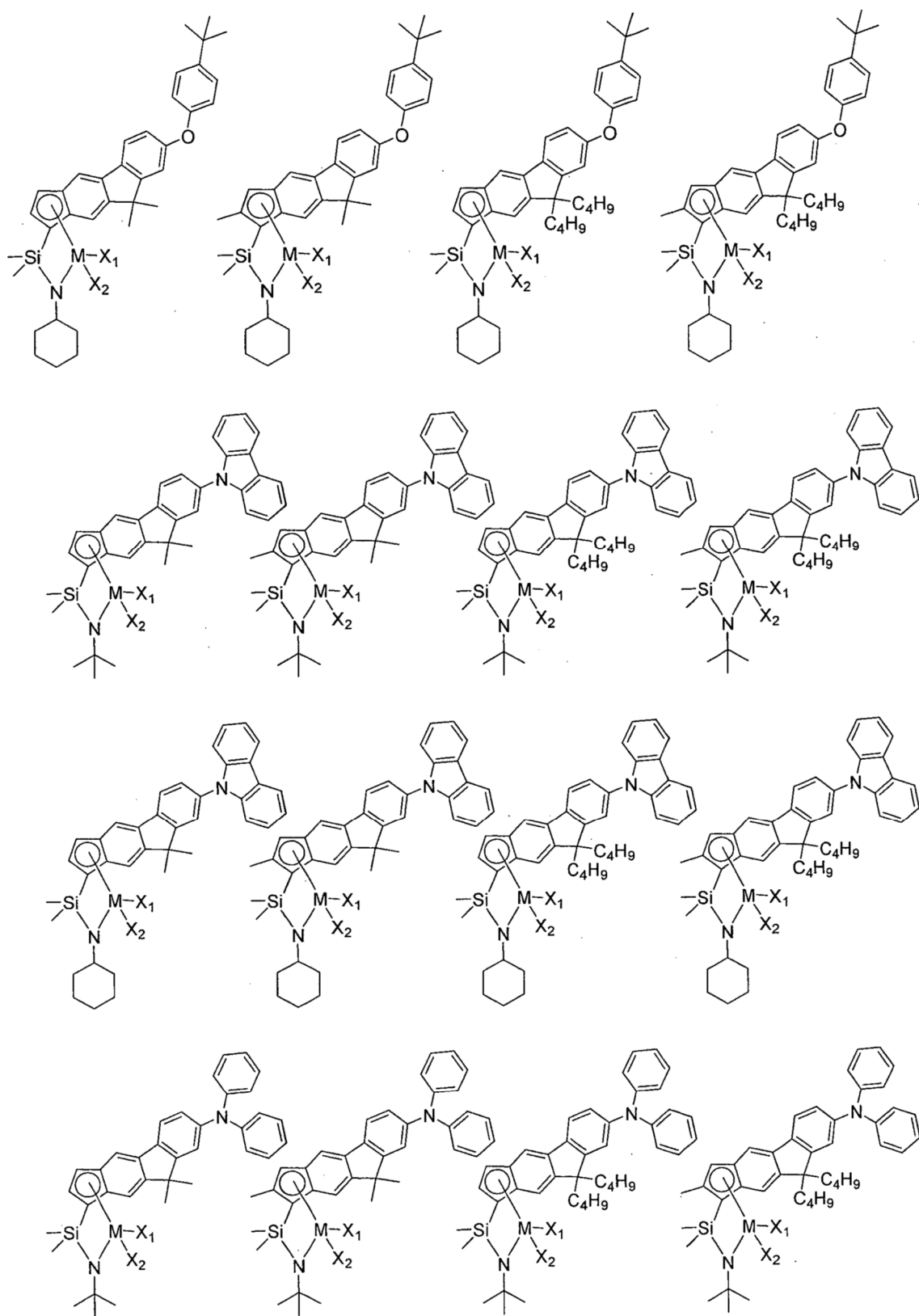


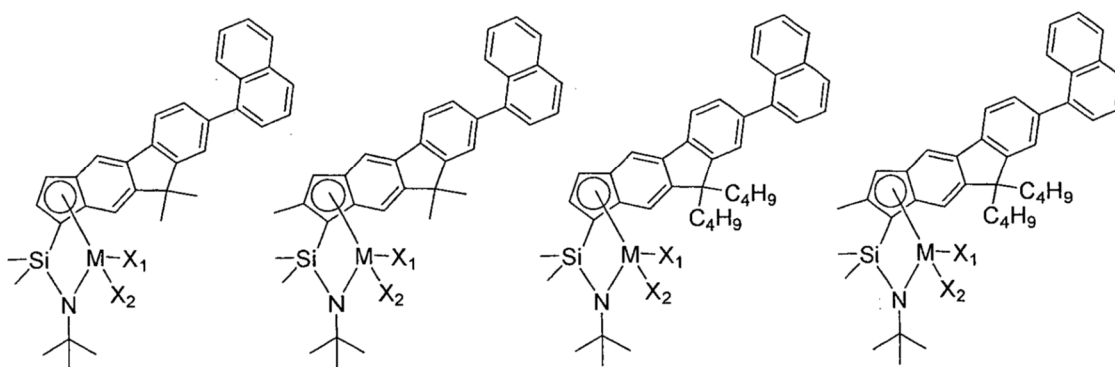
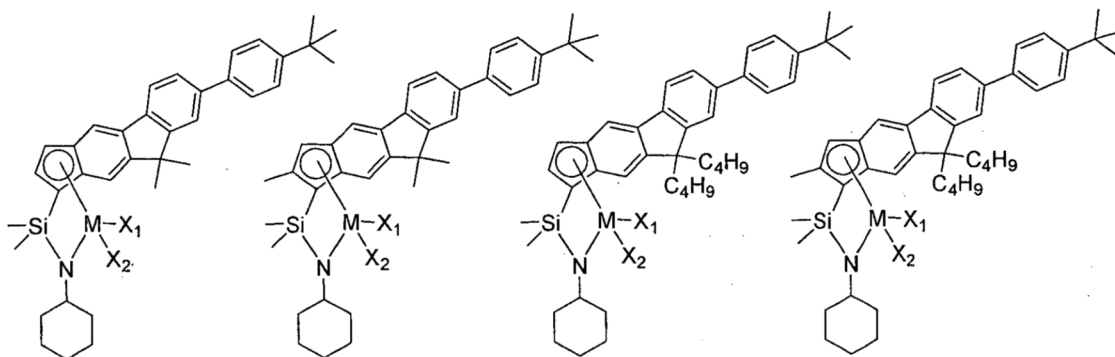
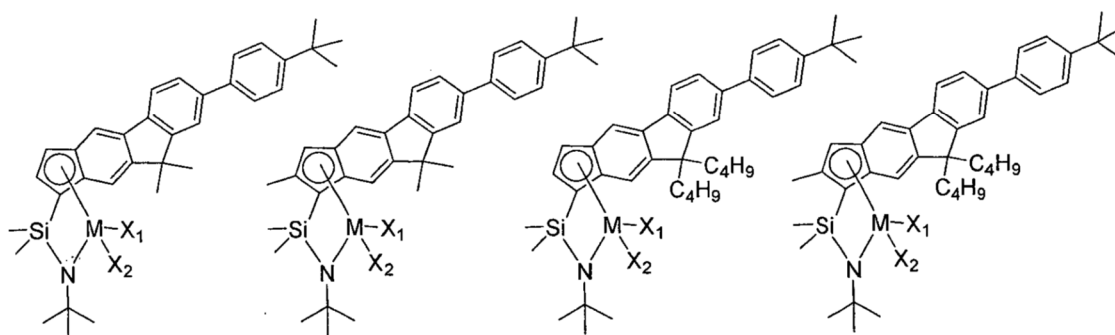
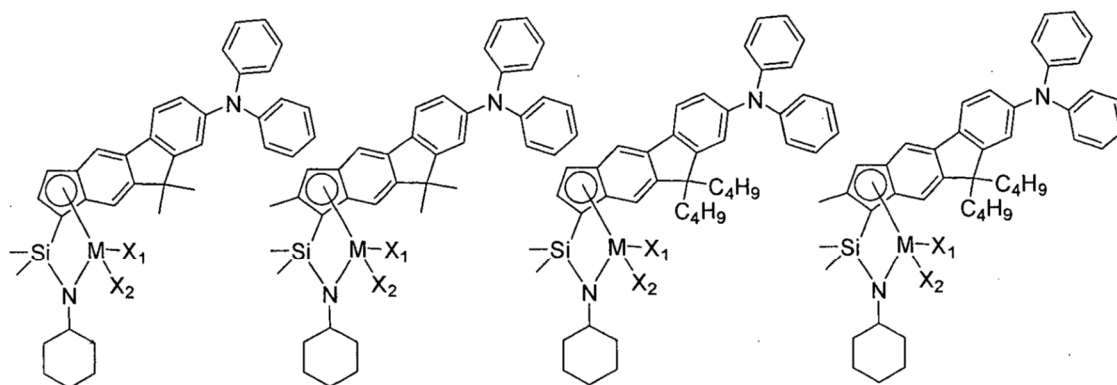


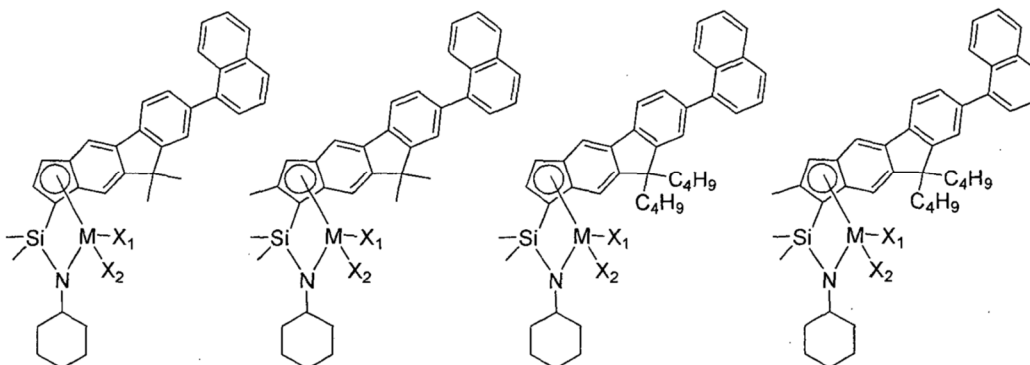












5 M es Ti, Zr o Hf; y X_1 y X_2 tienen cada uno la misma definición que en la Fórmula Química 1 de la reivindicación 1.

4. Una composición de catalizador de metal de transición para preparar un homopolímero de etileno o un copolímero de etileno y α -olefina, comprendiendo la composición de catalizador de metal de transición el compuesto de metal de transición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3; y un cocatalizador seleccionado de un compuesto de aluminio, un compuesto de boro y una mezcla de los mismos.

5. La composición de catalizador de metal de transición según la reivindicación 4, en la que el compuesto de metal de transición y el cocatalizador tienen una relación molar de metal de transición (M):átomo de boro (B):átomo de aluminio (Al) en el intervalo de 1:0~100:1~2.000.

6. La composición de catalizador de metal de transición según la reivindicación 5, en la que el compuesto de metal de transición y el cocatalizador tienen una relación molar de metal de transición (M):átomo de boro (B):átomo de aluminio (Al) en el intervalo de 1:0,5~5:10~500.

7. Un método para preparar un homopolímero de etileno o un copolímero de etileno y α -olefina usando la composición de catalizador de metal de transición según la reivindicación 4.

8. El método según la reivindicación 7, en el que la α -olefina polimerizada con el etileno es al menos una seleccionada de propileno, 1-buteno, 1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-deceno, 1-undeceno, 1-dodeceno, 1-tetradeceno, 1-hexadeceno, 1-octadeceno, 1-icodeno, ciclopenteno, ciclohexeno, norborneno, fenilnorborneno, estireno, α -metilestireno, p-metilestireno y 3-clorometilestireno y el etileno tiene un contenido de 30 a 99% en peso en el copolímero de etileno y α -olefina.

9. El método según la reivindicación 8, en el que una presión en un reactor para la homopolimerización de etileno o la copolimerización monómeros de etileno y α -olefina es 1~1.000 atm y una temperatura de la reacción de polimerización es 25 ~ 200°C.

10. El método según la reivindicación 9, en el que la presión en el reactor para la homopolimerización de etileno o la copolimerización monómeros de etileno y α -olefina es 6~150 atm y la temperatura de la reacción de polimerización es 50~ 180°C.

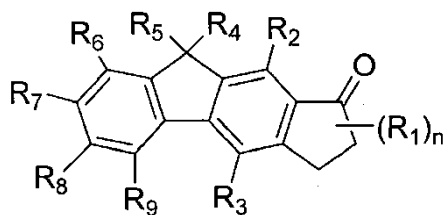
11. Un homopolímero de etileno o un copolímero de etileno y α -olefina preparado al usar el compuesto de metal de transición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 como un catalizador.

12. Un copolímero de etileno y α -olefina preparado al usar el compuesto de metal de transición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 como un catalizador, en donde tiene un contenido de etileno de 30 a 99% en peso.

13. Un copolímero de etileno y α -olefina preparado al usar la composición de catalizador de metal de transición que incluye un compuesto de metal de transición según la reivindicación 4, en donde tiene un contenido de etileno de 30 a 99% en peso.

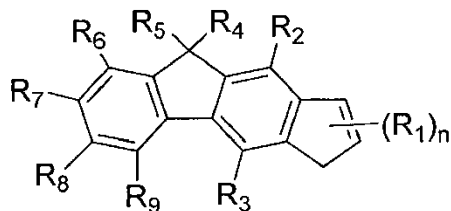
14. Un compuestos representado por la Fórmula Química 12 siguiente:

Fórmula Química 12



- 5 en la Fórmula Química 12, R_1 a R_9 y n tienen cada uno la misma definición que en la Fórmula Química 1 de la reivindicación 1, con la condición de que se excluya un caso en el que la totalidad de R_1 , R_2 , R_3 , R_6 , R_7 , R_8 y R_9 sean hidrógeno.

- 10 15. Un compuesto representado por la Fórmula Química 13 siguiente:
Fórmula Química 13



- 15 en la Fórmula Química 13, R_1 a R_9 y n tienen cada uno la misma definición que en la Fórmula Química 1 de la reivindicación 1.