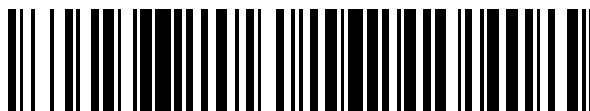


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 674 143**

51 Int. Cl.:

C08F 4/642 (2006.01)

C08F 4/655 (2006.01)

C08F 4/6592 (2006.01)

C08F 10/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.06.2009 PCT/KR2009/003348**

87 Fecha y número de publicación internacional: **28.01.2010 WO10011027**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.06.2009 E 09800508 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.01.2018 EP 2305719**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de un catalizador de polimerización de olefina y procedimiento de polimerización de olefina que utiliza el mismo**

30 Prioridad:

21.07.2008 KR 20080070637

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

27.06.2018

73 Titular/es:

**DAELIM INDUSTRIAL CO., LTD. (100.0%)
217-3 Shinseong-dong Yuseong-gu
Daejeon 305-805, KR**

72 Inventor/es:

**HONG, SAH-MUN;
KANG, SUNG-WOO;
JUN, YOUNG-JAE y
SOHN, BYUNG-KEEL**

74 Agente/Representante:

GARCÍA-CABRERIZO Y DEL SANTO, Pedro

ES 2 674 143 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la preparación de un catalizador de polimerización de olefina y procedimiento de polimerización de olefina que utiliza el mismo

[CAMPO TÉCNICO]

La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de un catalizador de polimerización de olefina y un procedimiento de polimerización de olefina que utiliza el mismo. Más particularmente, esta invención se refiere a un catalizador de polimerización de olefina que puede fabricarse mediante un proceso simple, tiene una actividad de polimerización deseable, puede producir una poliolefina de bajo índice de fusión y alto peso molecular, y puede controlar una distribución de peso molecular y una composición del polímero o copolímero de olefina fabricados. Mediante el catalizador de polimerización de olefina y el procedimiento de polimerización de olefina, se puede obtener un polímero de olefina que tiene propiedades físicas deseables.

[ESTADO DE LA TÉCNICA]

Para producir una poliolefina, especialmente un polímero de etileno o un copolímero de etileno / α -olefina que tenga una buena resistencia al impacto y transparencia, se ha utilizado un sistema catalizador de metalloceno que consiste en un compuesto organometálico (generalmente, metalloceno) y un activador tal como aluminóxano tal como se muestra en la patente alemana n.º 3.007.725, en las patentes de EE. UU. n.ºs 4.404.344, 4.874.880 y 5.324.800. El compuesto organometálico tiene ligandos tales como un grupo ciclopentadienilo, un grupo indenilo, un grupo cicloheptadienilo y un grupo fluorenilo para controlar la estereorregularidad y el peso molecular del polímero fabricado. Recientemente, el compuesto de metalloceno y el activador están apoyados por un portador inorgánico para fabricar un catalizador sólido no uniforme, y el catalizador sólido no uniforme se usa para un proceso de polimerización en suspensión o en fase gaseosa para controlar la forma de partícula del polímero producido tal como se muestra en la patente de los Estados Unidos Núm. 4.808.561 y en la solicitud de patente coreana No. 1998-44308. Sin embargo, el sistema catalizador de metalloceno convencional requiere un compuesto de metalloceno como catalizador que se obtiene mediante varias etapas de reacción en condiciones de reacción complicadas. Por lo tanto, el sistema catalizador de metalloceno convencional aumenta el coste de producción de una poliolefina, y una poliolefina de alto peso molecular no puede producirse fácilmente.

[DIVULGACIÓN]

[PROBLEMA TÉCNICO]

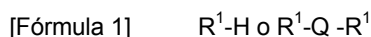
Por lo tanto, es un objeto de la presente invención proporcionar un catalizador de polimerización de olefina que pueda fabricarse mediante un proceso simple y pueda tener diversas propiedades catalíticas de acuerdo con la combinación de sus componentes. El catalizador de polimerización de olefina tiene una actividad de polimerización deseable, y puede producir un polímero hecho a medida que tenga un peso molecular relativamente alto y, por lo tanto, comercialmente deseable.

Es otro objeto de la presente invención proporcionar un catalizador de polimerización de olefina que puede controlar fácilmente un peso molecular, una distribución del peso molecular y una composición de un polímero o copolímero de olefina fabricado.

Es otro objeto de la presente invención proporcionar un procedimiento de polimerización de olefina que utiliza el catalizador de polimerización de olefina.

[SOLUCIÓN TÉCNICA]

Para lograr estos y otros objetos, la presente invención proporciona un método para preparar un catalizador de polimerización de olefina que comprende: mezclar en primer lugar un compuesto orgánico de Fórmula 1; un compuesto organometálico de Fórmula 2 y un aluminóxano, y luego añadir a la misma una mezcla de reacción de un compuesto de metal de transición orgánico de Fórmula 3 y mezclar, en donde:



en la Fórmula 1, R^1 es un grupo hidrocarbilo cíclico de 5 a 30 átomos de carbono que tiene al menos 2 dobles enlaces conjugados, y Q es un grupo divalente para puentes R^1 seleccionado del grupo que consiste en $(\text{CR}^5_2)_b$, $(\text{SiR}^5_2)_b$, $(\text{GeR}^5_2)_b$, NR^5 y PR^5 , en donde el sustituyente R^5 es independientemente un átomo de hidrógeno, un radical alquilo de 1 a 20 átomos de carbono, un radical cicloalquilo de 3 a 20 átomos de carbono, un radical alqueno de 1 a 20 átomos de carbono, un radical arilo de 6 a 20 átomos de carbono, un radical alquilario de 7 a 20 átomos de carbono o un radical

arilalquilo de 7 a 20 átomos de carbono, b es un número entero de 1 a 4, cuando Q es $(CR^5_2)_b$, $(SiR^5_2)_b$ o $(GeR^5_2)_b$, los dos sustituyentes R^5_s que están unidos al carbono (C), el silicio (Si), el germanio (Ge) se puede conectar entre sí para formar un anillo de 2 a 7 átomos de carbono;

5 [Fórmula 2] $M^1R^2_mR^3_nR^4_pR^6_q$

10 en la Fórmula 2, M^1 es un elemento seleccionado del grupo que consiste en elementos del Grupo 1, 2, 12, 13 y 14 de la Tabla Periódica, R^2 , R^3 , R^4 y R^6 son independientemente un grupo hidrocarbilo de 1 a 24 átomos de carbono, un grupo amida, un grupo alcoxi o un átomo de halógeno, m, n, p y q son independientemente 0 o 1, y $m+n+p+q$ es igual a la valencia de M^1 ;

[Fórmula 3] $M^2R^7_rX_s$

15 en la Fórmula 3, M^2 es titanio (Ti), zirconio (Zr) o hafnio (Hf), R^7 es un grupo hidrocarbilo cíclico de 5 a 30 átomos de carbono que tiene al menos 2 dobles enlaces conjugados, X es un átomo de halógeno, r es 0 o 1, s es un número entero de 3 o 4, y $r+s$ es igual a la valencia del metal M^2 .

20 La presente invención también proporciona un catalizador de polimerización de olefina en el que el catalizador que incluye el compuesto orgánico de Fórmula 1, el compuesto organometálico de Fórmula 2, el compuesto de metal de transición orgánico de Fórmula 3 y el aluminóxano se pone en contacto con un portador orgánico o inorgánico.

La presente invención también proporciona un procedimiento de polimerización de olefina que incluye la etapa de polimerizar al menos una olefina en presencia del catalizador de polimerización.

25 [EFECTOS VENTAJOSOS]

El procedimiento para preparar un catalizador de polimerización de olefina según la presente invención puede tener diversas combinaciones mediante la selección del compuesto orgánico, el compuesto organometálico y el compuesto de metal de transición orgánico, y puede usarse para preparar diversos polímeros que tengan un peso molecular relativamente alto según las necesidades del usuario. El catalizador se puede producir mediante un proceso simple que minimiza el tiempo de fabricación y las etapas de fabricación para producir el catalizador. El catalizador de polimerización de olefina tiene una actividad de polimerización deseable, que aumenta la productividad de la poliolefina. Además, utilizando el método de polimerización de olefina de acuerdo con la presente invención, el peso molecular, la distribución del peso molecular y la composición del polímero o copolímero de olefina producidos pueden controlarse fácilmente en un proceso de polimerización en fase uniforme (solución) o no uniforme (gas o suspensión).

[MODO DE LA INVENCION]

40 De aquí en adelante, la presente invención se describirá en detalle de modo que una persona experta en la técnica pueda llevar a cabo fácilmente la presente invención.

El catalizador de polimerización de olefina de la presente invención se prepara mezclando en primer lugar un compuesto orgánico de Fórmula 1; un compuesto organometálico de Fórmula 2 y un aluminóxano, y luego añadiendo a la misma una mezcla de reacción de un compuesto de metal de transición orgánico de Fórmula 3 y un aluminóxano, y mezclando, en donde:

[Fórmula 1] R^1-H o R^1-Q-R^1

50 En la Fórmula 1, R^1 es un grupo hidrocarbilo cíclico de 5 a 30 átomos de carbono que tiene al menos 2 dobles enlaces conjugados, y Q es un grupo divalente para puentes R^1 seleccionado del grupo que consiste en $(CR^5_2)_b$, $(SiR^5_2)_b$, $(GeR^5_2)_b$, NR^5 y PR^5 , en donde el sustituyente R^5 es independientemente un átomo de hidrógeno, un radical alquilo de 1 a 20 átomos de carbono, un radical cicloalquilo de 3 a 20 átomos de carbono, un radical alqueno de 1 a 20 átomos de carbono, un radical arilo de 6 a 20 átomos de carbono, un radical alquilarilo de 7 a 20 átomos de carbono o un radical arilalquilo de 7 a 20 átomos de carbono, b es un número entero de 1 a 4, cuando Q es $(CR^5_2)_b$, $(SiR^5_2)_b$ o $(GeR^5_2)_b$, los dos sustituyentes R^5 que están unidos a carbono (C), silicio (Si), germanio (Ge) se pueden conectar entre sí para formar un anillo de 2 a 7 átomos de carbono

[Fórmula 2] $M^1R^2_mR^3_nR^4_pR^6_q$

60 En la Fórmula 2, M^1 es un elemento seleccionado del grupo que consiste en elementos del Grupo 1, 2, 12, 13 y 14 de la Tabla Periódica, R^2 , R^3 , R^4 y R^6 son independientemente un grupo hidrocarbilo de 1 a 24 átomos de carbono, un grupo amida, un grupo alcoxi o un átomo de halógeno, m, n, p y q son independientemente 0 o 1, y $m+n+p+q$ es igual a la valencia de M^1 .

[Fórmula 3] $M^2R^7_rX_s$

5 En la Fórmula 3, M^2 es titanio (Ti), zirconio (Zr) o hafnio (Hf), R^7 es un grupo hidrocarbilo cíclico de 5 a 30 átomos de carbono que tiene al menos 2 dobles enlaces conjugados, X es un átomo de halógeno, r es 0 o 1, s es un número entero de 3 o 4, y r+s es igual a la valencia del metal M^2 .

El compuesto orgánico de Fórmula 1 se explica de la siguiente manera.

10 R^1 es un grupo hidrocarbilo cíclico de 5 a 30 átomos de carbono que tiene al menos 2 dobles enlaces conjugados. El grupo hidrocarbilo cíclico de 5 a 30 átomos de carbono que tiene al menos 2 dobles enlaces conjugados puede estar sustituido o no sustituido, y el número del doble enlace conjugado es preferiblemente de 2 a 4, y más preferiblemente 2 o 3. El número de los átomos de carbono del grupo hidrocarbilo cíclico es preferiblemente de 5 a 13. Los ejemplos del grupo hidrocarbilo cíclico incluyen ciclopentadieno, ciclopentadieno sustituido, indeno, indeno sustituido, azuleno, azuleno sustituido, fluoreno y grupo fluoreno sustituido. R^1 puede estar parcialmente sustituido con 1 a 6 sustituyentes. El sustituyente puede seleccionarse del grupo que consiste en un grupo alquilo de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo alquenilo de 3 a 20 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo de 3 a 20 átomos de carbono, un grupo haloalquilo de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo arilo de 6 a 20 átomos de carbono, un grupo arilalquilo de 6 a 20 átomos de carbono, un grupo arilsililo de 6 a 20 átomos de carbono, un grupo alquilarilo de 6 a 20 átomos de carbono, un grupo alcoxi de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo alquilsiloxi de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo ariloxi de 6 a 20 átomos de carbono, un átomo de halógeno, un grupo amino y las mezclas de los mismos. Q es un grupo divalente seleccionado del grupo que consiste en $(CR^5_2)_b$, $(SiR^5_2)_b$, $(GeR^5_2)_b$, NR^5 y PR^5 para puentear R^1 , donde el sustituyente R^5 es independientemente un átomo de hidrógeno, un radical alquilo de 1 a 20 átomos de carbono, un radical cicloalquilo de 3 a 20 átomos de carbono, un radical alquenilo de 1 a 20 átomos de carbono, un radical arilo de 6 a 20 átomos de carbono, un radical alquilarilo de 7 a 20 átomos de carbono o radical arilalquilo de 7 a 20 átomos de carbono, b es un número entero de 1 a 4, preferiblemente un número entero de 1 o 2, cuando Q es $(CR^5_2)_b$, $(SiR^5_2)_b$ o $(GeR^5_2)_b$, los dos sustituyentes R^5 que están unidos a carbono (C), silicio (Si), germanio (Ge) se pueden conectar entre sí para formar un anillo de 2 a 7 átomos de carbono.

30 Ejemplos del compuesto orgánico de Fórmula 1 incluyen ciclopentadieno, metilciclopentadieno, 1,2,3,4-tetrametilciclopentadieno, pentametilciclopentadieno, etilciclopentadieno, propilciclopentadieno, butilciclopentadieno, isobutilciclopentadieno, octadecilciclopentadieno, ciclopentilciclopentadieno, ciclohexilciclopentadieno, 1,3-butilmetilciclopentadieno, indeno, 1-metilindeno, 2-metilindeno, 1-etilindeno, 2-etilindeno, 1-propilindeno, 2-propinilindeno, 2-fenilindeno, 3-fenilindeno y fluoreno, que pueden usarse solos o como mezclas de dos o más de los mismos.

Otros ejemplos del compuesto orgánico de Fórmula 1 incluyen bis(indenil)etano, bis (4,5,6,7-tetrahidro-1-indenil)etano, 1,3-propandinil-bis(indeno), 1,3-propandinil-bis (4,5,6,7-tetrahidro-1-indeno), propileno-bis (indeno), difenilmetileno-bis (indeno), propileno-bis (fluoreno) y difenilmetileno-bis (fluoreno), que puede usarse solos o como mezclas de dos o más de los mismos.

El compuesto organometálico de Fórmula 2 se explica de la siguiente manera.

45 En la Fórmula 2, M^1 es un elemento seleccionado del grupo que consiste en elementos del Grupo 1, 2, 12, 13 y 14 de la Tabla Periódica. Ejemplos de M^1 incluyen Litio (Li), Sodio (Na), Potasio (K), Magnesio (Mg), Zinc (Zn), Boro (B), Aluminio (Al), Galio (Ga), Indio (In), y Talio (Tl). Preferiblemente, M^1 es Litio (Li), Sodio (Na), Magnesio (Mg) o Aluminio (Al). R^2 , R^3 , R^4 y R^6 son independientemente un grupo hidrocarbilo de 1 a 24 átomos de carbono, preferiblemente un grupo hidrocarbilo de 1 a 12 átomos de carbono, un grupo amida, un grupo alcoxi o un átomo de halógeno. Específicamente, R^2 , R^3 , R^4 y R^6 pueden ser un grupo alquilo tal como metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, t-butilo, isobutilo, pentilo, hexilo y octilo, un grupo cicloalquilo tal como ciclopentilo, ciclohexilo y cicloheptilo, un grupo arilo tal como fenilo, un grupo arilalquilo tal como bencilo m, n, p y q son independientemente un número entero de 0 o 1, y m+n+p+q es igual a la valencia de M^1 .

55 Los ejemplos del compuesto organometálico de Fórmula 2 incluyen litio, sodio, potasio, magnesio, aluminio, metil-litio, etil-litio, propil-litio, butil-litio, isobutil-litio, amida de litio, dimetilamida de litio, bromuro de bencil-magnesio, cloruro de butil-magnesio, bromuro de butil magnesio, bromuro de etil magnesio, dibutil magnesio, heptilbutil magnesio, diheptil magnesio, trietil aluminio, trimetil aluminio, triisobutil aluminio, talio etóxido dietil zinc y dimetil zinc, que pueden usarse solos o como mezclas de dos o más de los mismos.

60 El compuesto de metal de transición orgánico de Fórmula 3 se explica de la siguiente manera.

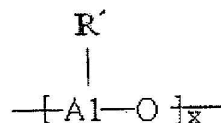
En la Fórmula 3, M^2 es titanio (Ti), zirconio (Zr) o hafnio (Hf), R^7 es un grupo hidrocarbilo cíclico no sustituido o sustituido de 5 a 30 átomos de carbono que tiene al menos 2 dobles enlaces conjugados. El número del doble enlace conjugado

es preferiblemente de 2 a 4, y más preferiblemente de 2 o 3, y el número de átomos de carbono del grupo hidrocarbilo cíclico es preferiblemente de 5 a 13. Los ejemplos específicos de R^7 incluyen un ciclopentadienilo, un ciclopentadienilo sustituido, un indenilo, un indenilo sustituido, un azuleno, un azuleno sustituido, un fluorenilo y un grupo fluorenilo sustituido. R^7 puede estar parcialmente sustituido con 1 a 6 sustituyentes. El sustituyente puede seleccionarse del grupo que consiste en un grupo alquilo de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo de 3 a 20 átomos de carbono, un grupo haloalquilo de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo arilo de 6 a 20 átomos de carbono, un grupo arilalquilo de 6 a 20 átomos de carbono, un grupo arilsilo de 6 a 20 átomos de carbono, un grupo alquilarilo de 6 a 20 átomos de carbono, un grupo alcoxi de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo alquilsilo de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo arilo de 6 a 20 átomos de carbono, un átomo de halógeno, un grupo amino y las mezclas de los mismos. Es decir, R^7 puede ser el mismo grupo hidrocarbilo definido para R^1 de Fórmula 1. En la Fórmula 3, X es un átomo de halógeno, r es un número entero de 0 o 1, s es un número entero de 3 o 4, y r+s es igual a la valencia del metal M^2 .

Ejemplos del compuesto de metal de transición orgánico de Fórmula 3 incluyen fluoruro de titanio, cloruro de titanio, bromuro de titanio, yoduro de titanio, fluoruro de circonio, cloruro de circonio, bromuro de circonio, yoduro de circonio, fluoruro de hafnio, cloruro de hafnio, bromuro de hafnio, yoduro de hafnio, trifluoruro de ciclopentadienilo de titanio, tricloruro de ciclopentadienilo de titanio, tribromuro de ciclopentadienilo de titanio, triyoduro de ciclopentadienilo de titanio, trifluoruro de ciclopentadienilo de circonio, tricloruro de ciclopentadienilo de circonio, tribromuro de ciclopentadienilo de circonio, triyoduro de ciclopentadienilo de circonio, trifluoruro de ciclopentadienilo de hafnio, tricloruro de ciclopentadienilo de hafnio, tribromuro de ciclopentadienilo de hafnio, triyoduro de ciclopentadienilo de hafnio, trifluoruro de metilciclopentadienilo de titanio, tricloruro de metilciclopentadienilo de titanio, tribromuro de metilciclopentadienilo de titanio, triyoduro de metilciclopentadienilo de titanio, trifluoruro de metilciclopentadienilo de circonio, tricloruro de metilciclopentadienilo de circonio, tribromuro de metilciclopentadienilo de circonio, triyoduro de metilciclopentadienilo de circonio, trifluoruro de metilciclopentadienilo de hafnio, tricloruro de metilciclopentadienilo de hafnio, tribromuro de metilciclopentadienilo de hafnio, triyoduro de metilciclopentadienilo de hafnio, trifluoruro de butilciclopentadienilo de titanio, tricloruro de butilciclopentadienilo de titanio, tribromuro de butilciclopentadienilo de titanio, triyoduro de butilciclopentadienilo de titanio, trifluoruro de butilciclopentadienilo de circonio, tricloruro de butilciclopentadienilo de circonio, tribromuro de butilciclopentadienilo de circonio, triyoduro de butilciclopentadienilo de circonio, trifluoruro de butilciclopentadienilo de hafnio, tricloruro de butilciclopentadienilo de hafnio, tribromuro de butilciclopentadienilo de hafnio, triyoduro de butilciclopentadienilo de hafnio, trifluoruro de pentametilciclopentadienilo de titanio, tricloruro de pentametilciclopentadienilo de titanio, tribromuro de pentametilciclopentadienilo de titanio, triyoduro de pentametilciclopentadienilo de titanio, trifluoruro de pentametilciclopentadienilo de circonio, tricloruro de pentametilciclopentadienilo de circonio, tribromuro de pentametilciclopentadienilo de circonio, triyoduro de pentametilciclopentadienilo de circonio, trifluoruro de pentametilciclopentadienilo de hafnio, tricloruro de pentametilciclopentadienilo de hafnio, tribromuro de pentametilciclopentadienilo de hafnio, triyoduro de pentametilciclopentadienilo de hafnio, trifluoruro de indenilo de titanio, tricloruro de indenilo de titanio, tribromuro de indenilo de titanio, triyoduro de indenilo de titanio, trifluoruro de indenilo de circonio, tricloruro de indenilo de circonio, tribromuro de indenilo de circonio, triyoduro de indenilo de circonio, trifluoruro de indenilo de hafnio, tricloruro de indenilo de hafnio, tribromuro de indenilo de hafnio, triyoduro de indenilo de hafnio, trifluoruro de 4,5,6,7-tetrahidroindenilo de titanio, tricloruro de 4,5,6,7-tetrahidroindenilo de titanio, tribromuro de 4,5,6,7-tetrahidroindenilo de titanio, triyoduro de 4,5,6,7-tetrahidroindenilo de titanio, trifluoruro de 4,5,6,7-tetrahidroindenilo de circonio, tricloruro de 4,5,6,7-tetrahidroindenilo de circonio, tribromuro de 4,5,6,7-tetrahidroindenilo de circonio, triyoduro de 4,5,6,7-tetrahidroindenilo de circonio, trifluoruro de 4,5,6,7-tetrahidroindenilo de hafnio, tricloruro de 4,5,6,7-tetrahidroindenilo de hafnio, tribromuro de 4,5,6,7-tetrahidroindenilo de hafnio, triyoduro de 4,5,6,7-tetrahidroindenilo de hafnio, trifluoruro de metilindenilo de titanio, tricloruro de metilindenilo de titanio, tribromuro de metilindenilo de titanio, triyoduro de metilindenilo de titanio, trifluoruro de metilindenilo de circonio, tricloruro de metilindenilo de circonio, tribromuro de metilindenilo de circonio, triyoduro de metilindenilo de circonio, trifluoruro de metilindenilo de hafnio, tricloruro de metilindenilo de hafnio, tribromuro de metilindenilo de hafnio, triyoduro de metilindenilo de hafnio, trifluoruro de fenilindenilo de titanio, tricloruro de fenilindenilo de titanio, tribromuro de fenilindenilo de titanio, triyoduro de fenilindenilo de titanio, trifluoruro de fenilindenilo de circonio, tricloruro de fenilindenilo de circonio, tribromuro de fenilindenilo de circonio, triyoduro de fenilindenilo de circonio, trifluoruro de fenilindenilo de hafnio, tricloruro de fenilindenilo de hafnio, tribromuro de fenilindenilo de hafnio, triyoduro de fenilindenilo de hafnio, trifluoruro de fluorenilo de titanio, tricloruro de fluorenilo de titanio, tribromuro de fluorenilo de titanio, triyoduro de fluorenilo de titanio, trifluoruro de fluorenilo de circonio, tricloruro de fluorenilo de circonio, tribromuro de fluorenilo de circonio, triyoduro de fluorenilo de circonio, trifluoruro de fluorenilo de hafnio, tricloruro de fluorenilo de hafnio, tribromuro de fluorenilo de hafnio y triyoduro de fluorenilo de hafnio, que pueden usarse solos o como mezclas de dos o más de los mismos.

El aluminóxano se usa como un activador y para eliminar impurezas, y se puede representar mediante la siguiente Fórmula 4.

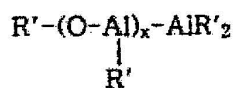
[Fórmula 4]



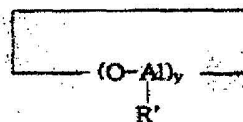
En la Fórmula 4, R' es un radical hidrocarbilo de 1 a 10 átomos de carbono, y x es un número entero de 1 a 70.

- 5 El aluminóxano puede tener una estructura lineal, cíclica o de red, y el aluminóxano lineal se puede representar mediante la siguiente Fórmula 5 y el aluminóxano cíclico se puede representar mediante la siguiente Fórmula 6.

[Fórmula 5]



[Fórmula 6]



10

En las Fórmulas 4 y 5, R' es un radical hidrocarbilo, y preferiblemente un radical alquilo lineal o ramificado de 1 a 10 átomos de carbono. Más preferiblemente, la mayoría de R' son grupos metilo. X es un número entero de 1 a 50, y preferiblemente un número entero de 10 a 40. Y es un número entero de 3 a 50, y preferiblemente un número entero de 10 a 40.

15

El alquil aluminóxano está disponible comercialmente, y los ejemplos de alquil aluminóxano incluyen metilaluminóxano, etilaluminóxano, butilaluminóxano, isobutilaluminóxano, hexilaluminóxano y octilaluminóxano, decilaluminóxano. El aluminóxano está disponible comercialmente en diversas formas de soluciones de hidrocarburos. El aluminóxano preferido es una solución de hidrocarburo aromático de aluminóxano, y el aluminóxano más preferible es un aluminóxano disuelto en tolueno. En la presente invención, se puede usar un solo aluminóxano o mezclas de más de un aluminóxano. El alquil aluminóxano se puede preparar mediante diversos métodos convencionales. Por ejemplo, el alquil aluminóxano se puede preparar añadiendo la cantidad apropiada de agua a triálquilaluminio, o haciendo reaccionar un compuesto hidrocarbilo que tiene agua o una sal hidratada inorgánica con triálquilaluminio. Convencionalmente, se obtiene una mezcla de aluminóxano lineal y aluminóxano cíclico.

25

El catalizador de polimerización de olefina de acuerdo con la presente invención se puede preparar mezclando de 0,2 a 20 moles, preferiblemente de 0,5 a 10 moles del compuesto orgánico de Fórmula 1, de 0,22 a 22 moles, preferiblemente de 0,55 a 11 moles del compuesto organometálico de Fórmula 2, y de 1 a 100.000 en moles, preferiblemente de 5 a 2.500 moles de aluminio del aluminóxano con respecto a 1 mol del compuesto de metal de transición orgánico de Fórmula 3.

30

Por ejemplo, los cuatro compuestos se pueden mezclar durante 5 minutos a 24 horas, preferiblemente de 15 minutos a 16 horas simultáneamente. El compuesto orgánico de Fórmula 1, el compuesto organometálico de Fórmula 2 y el aluminóxano se mezclan primero durante 5 minutos a 10 horas, preferiblemente durante 15 minutos a 4 horas, y luego, una mezcla de reacción del compuesto de metal de transición orgánico de Fórmula 3 y el aluminóxano se agrega al mismo y se mezcla durante 5 minutos a 24 horas, preferiblemente durante 15 minutos a 16 horas. Los 4 compuestos se pueden mezclar de varias maneras, y convencionalmente, mezclados en una atmósfera inerte de nitrógeno o argón, sin un disolvente, o en presencia de un disolvente de hidrocarburo inerte tal como heptano, hexano, benceno, tolueno, xileno o mezclas de los mismos. La temperatura del proceso de mezcla es de 0 a 150 °C, preferiblemente de 10 a 90 °C. La solución de catalizador en la que el catalizador se disuelve uniformemente en el disolvente de hidrocarburo se

35

40

puede usar tal como está, o se puede usar el catalizador en un estado de polvo sólido en el que se elimina el disolvente. El catalizador en estado de polvo sólido se puede preparar llevando a cabo una reacción de precipitación de la solución de catalizador y solidificando el precipitado.

La presente invención también proporciona un catalizador de polimerización de olefina en el que el catalizador que incluye el compuesto orgánico de Fórmula 1, el compuesto organometálico de Fórmula 2, el compuesto de metal de transición orgánico de Fórmula 3 y el aluminóxano se pone en contacto con un portador orgánico o inorgánico. Por lo tanto, el catalizador de la presente invención puede ser apoyado por un portador o puede formar una partícula insoluble con el portador.

Se explicará el método para poner en contacto el catalizador de la presente invención con el portador.

En primer lugar, se prepara un catalizador en estado de solución mezclando el compuesto orgánico de Fórmula 1, el compuesto organometálico de Fórmula 2, el compuesto de metal de transición orgánico de Fórmula 3 y el aluminóxano, y el catalizador se pone en contacto con un portador poroso (por ejemplo, un portador de sílice que tiene tamaños de poro de 50 a 500 Å y un volumen de poro de 0,1 a 5,0 cm³/g) para formar una suspensión. A continuación, el catalizador del estado de suspensión se trata con una onda acústica u onda oscilante que tiene la frecuencia de 1 a 10.000 kHz a 0 °C a 120 °C durante 1 a 6 horas para infiltrar uniformemente los componentes del catalizador en los poros del portador. Y luego, la suspensión de catalizador se seca bajo vacío o flujo de nitrógeno para formar un catalizador de un estado de polvo sólido.

La onda acústica u onda oscilante es preferiblemente ondas ultrasónicas, y más preferiblemente tiene una frecuencia de 20 a 500 kHz. Después de aplicar la onda acústica o la onda oscilante al catalizador, el proceso de contacto del catalizador y el portador puede incluir además la etapa de lavar el catalizador apoyado con un hidrocarburo seleccionado del grupo que consiste en pentano, hexano, heptano, isoparafina, tolueno, xileno y mezclas de los mismos.

El portador puede ser un material que tiene microporos y una gran área superficial, e incluye un portador inorgánico tal como un compuesto inorgánico poroso y una sal inorgánica, y un portador orgánico tal como un compuesto orgánico. El portador inorgánico puede tener cualquier forma tal como polvo, partículas, escamas, hoja y fibra bajo la condición de que la forma se pueda mantener mientras se apoya el catalizador. Independientemente de la forma del portador inorgánico, la longitud máxima del portador inorgánico es generalmente de 5 a 200 µm, preferiblemente de 10 a 100 µm, el área de superficie preferible del portador inorgánico es de 50 a 1.000 m²/g y el volumen del poro preferible es de 0,05 a 5 cm³/g. Generalmente, el portador inorgánico se trata para eliminar del mismo el agua o el grupo hidroxilo antes de su uso. El tratamiento se puede llevar a cabo calcinando el portador a 200 °C a 900 °C bajo una atmósfera inerte tal como aire, nitrógeno o argón.

Ejemplos de la sal inorgánica o de portador inorgánico incluyen sílice, alúmina, bauxita, zeolita, MgCl₂, CaCl₂, MgO, ZrO₂, TiO₂, B₂O₃, CaO, ZnO, BaO, ThO₂, y mezclas de los mismos, tales como SiO₂-MgO, SiO₂-Al₂O₃, SiO₂-TiO₂, SiO₂-V₂O₅, SiO₂-CrO₃ o SiO₂-TiO₂-MgO. Se puede agregar una pequeña cantidad de carbonato, sulfato o nitrato a estos compuestos.

Ejemplos del portador orgánico incluyen almidón, ciclodextrina o polímero sintético.

Ejemplos del disolvente, que se usa para poner en contacto el catalizador de la presente invención con el portador, incluyen un disolvente de hidrocarburo alifático, tal como pentano, hexano, heptano, octano, nonano, decano, undecano o dodecano; un disolvente de hidrocarburo aromático, tal como benceno, monoclorobenceno, diclorobenceno, triclorobenceno o tolueno; y un disolvente de hidrocarburo alifático halogenado, tal como diclorometano, triclorometano, dicloroetano o tricloroetano. El disolvente o las mezclas de los mismos se pueden usar para el proceso de apoyo.

El catalizador de polimerización de olefina de la presente invención que contacta con el portador incluye preferiblemente de 0,2 a 20 moles, preferiblemente de 0,5 a 10 moles del compuesto orgánico de Fórmula 1, y de 1 a 1.000 moles, preferiblemente de 1 a 500 moles de aluminio del aluminóxano con respecto a 1 mol del compuesto de metal de transición orgánico de Fórmula 3.

El catalizador de polimerización de olefina de la presente invención incluye no solo un catalizador de un estado de solución uniforme, sino también un catalizador apoyado con un portador inorgánico (sílice, alúmina, y mezcla de sílice-alúmina) o una partícula insoluble del catalizador y el portador.

La presente invención también proporciona un procedimiento de polimerización de olefina que incluye la etapa de polimerizar al menos una olefina en presencia del catalizador de polimerización de la presente invención.

El catalizador de la presente invención incluye no solo un catalizador de un estado de solución uniforme, sino también un catalizador soportado con un portador inorgánico (sílice, alúmina, y mezcla de sílice-alúmina) o una partícula

- insoluble del catalizador y el portador. Por lo tanto, el método de polimerización de olefina de la presente invención se puede llevar a cabo mediante una una reacción de polimerización en fase de solución, una fase en suspensión, una fase en masa o en fase gaseosa. Las condiciones para las reacciones de polimerización pueden variar según el estado del catalizador (fase homogénea o heterogénea (fase apoyada)), el método de polimerización (polimerización en solución, polimerización en suspensión, polimerización en fase gaseosa), propiedades del polímero objetivo o la forma del polímero. Tal variación puede ser llevada a cabo fácilmente por una persona experta en la técnica.
- Cuando la polimerización se lleva a cabo en una fase en solución o en una fase en suspensión, un disolvente u olefina puede funcionar como un medio de reacción. Se pueden usar una o dos o más olefinas para la polimerización. El disolvente ejemplar incluye propano, butano, pentano, hexano, octano, decano, dodecano, ciclopentano, metilciclopentano, ciclohexano, benceno, tolueno, xileno, diclorometano, cloroetano, 1,2-dicloroetano o clorobenceno, y, si se desea, pueden utilizarse mezclas de los disolventes.
- El catalizador de polimerización de olefina de la presente invención se puede usar para una copolimerización de un monómero/un comonómero así como también para la polimerización de un monómero. Los ejemplos preferidos de la olefina para la polimerización o la copolimerización incluyen α -olefinas, olefinas cíclicas, dienos, trienos y estirenos.
- La α -olefina incluye una olefina alifática de 2 a 12 átomos de carbono, preferiblemente de 2 a 8 átomos de carbono, más específicamente incluye etileno, propileno, buteno-1, penteno-1, 3-metilbuteno-1, hexeno-1, 4-metilpenteno-1, 3-metilpenteno-1, hepteno-1, octeno-1, deceno-1, 4,4-dimetil-1-penteno, 4,4-dietil-1-hexeno o 3,4-dimetilo-1-hexeno. La α -olefina se puede polimerizar para formar un único polímero, un copolímero alternante, un copolímero aleatorio o un copolímero de bloques. La copolimerización de la α -olefina incluye la copolimerización de etileno y α -olefina de 2 a 12 átomos de carbono, preferiblemente de 2 a 8 átomos de carbono (etileno y propileno, etileno y buteno-1, etileno y hexeno-1, etileno y 4-metilpenteno-1, etileno y octeno-1) y la copolimerización de propileno y α -olefina de 2 a 12 átomos de carbono, preferiblemente de 2 a 8 átomos de carbono (propileno y buteno-1, propileno y 4-metilpenteno-1, propileno y 4-metilbuteno-1, propileno y hexeno-1, propileno y octeno-1).
- En la copolimerización de etileno o propileno y otras α -olefinas, la cantidad de la otra α -olefina puede ser inferior a 90 % en moles con respecto al monómero total. En el caso de un copolímero de etileno convencional, la cantidad de la otra α -olefina puede ser inferior a 40 % en moles, preferiblemente inferior a 30 % en moles, y más preferiblemente inferior a 20 % en moles con respecto al monómero total. En el caso de un copolímero de propileno convencional, la cantidad de la otra α -olefina puede ser de 1 a 90 % en moles, preferiblemente de 5 a 90 % en moles, y más preferiblemente de 10 a 70 % en moles con respecto al monómero total.
- El número de carbonos de la olefina cíclica es de 3 a 24, preferiblemente de 3 a 18.
- Ejemplos de la olefina cíclica incluyen ciclopenteno, ciclobuteno, ciclohexeno, 3-metilciclohexeno, cicloocteno, tetraciclodeceno, octaciclodeceno, dicitropentadieno, norboneno, 5-metil-2-norboneno, 5-etil-2-norboneno, 5-isobutil-2-norboneno, 5,6-dimetil-2-norboneno, 5,5,6-trimetil-2-norboneno y etileno norboneno. La olefina cíclica se puede copolimerizar con la α -olefina, y la cantidad de la olefina cíclica es de 1 a 50 % en moles, preferiblemente de 2 a 50 % en moles con respecto al copolímero.
- Los dienos y trienos preferibles incluyen un polieno de 4 a 26 átomos de carbono que tiene dos o tres dobles enlaces. Ejemplos específicos de los dienos y los trienos incluyen 1,3-butadieno, 1,4-pentadieno, 1,4-hexadieno, 1,5-hexadieno, 1,9-decadieno y 2-metil-1,3-butadieno. Ejemplos preferibles de los estirenos incluyen estireno o estireno sustituido con un grupo alquilo de 1 a 10 átomos de carbono, un grupo alcoxi de 1 a 10 átomos de carbono, un grupo halógeno, un grupo amina, un grupo sililo y un grupo alquilo halogenado.
- Cuando se realiza la polimerización o copolimerización de la olefina con el catalizador de la presente invención, la cantidad del compuesto de metal de transición orgánico de Fórmula 3 se puede variar en un amplio intervalo. Sin embargo, la concentración de metal central del compuesto de metal de transición orgánico de Fórmula 3 es preferiblemente de 10^{-8} a 10^1 mol/l, y más preferiblemente de 10^{-7} a 10^{-2} mol/l en una sistema de reacción de polimerización.
- En la polimerización o copolimerización de la presente invención, la temperatura de polimerización también se puede variar dentro de un amplio intervalo de acuerdo con los reactivos y las condiciones de reacción. Cuando se realiza una polimerización en solución, la temperatura es generalmente de 0 a 250 °C, y más preferiblemente de 10 a 200 °C. Cuando se realiza una polimerización en suspensión o en fase gaseosa, la temperatura es generalmente de 0 a 120 °C, y más preferiblemente de 20 a 100 °C. La presión de polimerización es generalmente presión atmosférica a 500 kg/cm², y más preferiblemente presión atmosférica a 50 kg/cm². La reacción de polimerización puede llevarse a cabo en un tipo discontinuo, un tipo semicontinuo o una reacción de tipo continuo. Además, la polimerización puede llevarse a cabo mediante dos o más etapas de diferentes condiciones de reacción. El peso molecular del polímero producido con el

catalizador de polimerización de olefina de la presente invención se puede controlar cambiando la temperatura de polimerización, o inyectando hidrógeno en un reactor

El catalizador de polimerización de olefina de la presente invención se puede usar para una prepolimerización de monómero(s) de olefina para la polimerización de un monómero o para la copolimerización de un monómero/un comonómero. En el proceso de prepolimerización, el polímero o copolímero de olefina se produce en la cantidad de 0,05 a 500 g, preferiblemente de 0,1 a 300 g, y más preferiblemente de 0,2 a 100 g con respecto a 1 g del catalizador. Los ejemplos de la olefina, que es adecuada para la prepolimerización, incluyen α -olefina de 2 a 20 átomos de carbono, tales como etileno, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno, 1-dodeceno, 1-tetradeceno, 3-metil-1-buteno y 3-metil-1-penteno. Una olefina más adecuada para la prepolimerización es la misma olefina que se usa en una polimerización principal.

En lo sucesivo, se proporcionan los ejemplos preferidos para una mejor comprensión de la presente invención. En los siguientes ejemplos, el catalizador de polimerización de olefina se fabricó con el método de Schlenk en el que el aire y la humedad se bloquearon completamente, y se usó nitrógeno purificado y seco como gas inerte. El disolvente se secó con metal de sodio en atmósfera de nitrógeno inerte. El índice de fusión (MI) y HLMI (índice de fusión de alta carga) del polímero se midieron de acuerdo con ASTM D1238, y la densidad del polímero se midió de acuerdo con ASTM D1505.

[Ejemplo 1] Polimerización en solución de polietileno

En un matraz de 500 ml de atmósfera de nitrógeno, se mezclaron y agitaron durante 1 hora 1,5 mg (0,013 mmol) de indeno (Ind), 0,83 mg (0,013 mmol) de litio normal butilo y 10 ml de metilaluminoxano (MAO, empresa Albemarle, solución de tolueno al 10%), y después se añadieron 1,57 mg (0,006 mmol) de tricloruro de ciclopentadienilo de zirconio ($Zr = 6,0 \mu mol$, relación molar Al/Zr mol 2.500) y se agitó a 60 °C durante 60 minutos. Después de completar la agitación, la solución de catalizador obtenida se usó para una polimerización.

Un reactor de autoclave inoxidable de 1L que tiene una camisa para suministrar agua de refrigeración para controlar la temperatura de polimerización se purgó con isobutano (una vez) y etileno (cinco veces) a 85 °C para eliminar impurezas, y luego se enfrió a temperatura ambiente. Se añadieron hexano seco 300 ml y triisobutilaluminio (TIBAL, eliminador de impurezas) 0,5 mmol en el reactor a temperatura ambiente, y se calentaron a una temperatura de polimerización de 70 °C. La solución de catalizador obtenida se añadió directamente al reactor, y luego la presión de reacción se aumentó a 14 psig con etileno (presión 10 psig). La polimerización se llevó a cabo durante 1 hora, y luego se descargó el gas de reacción, y el reactor se enfrió para completar la reacción de polimerización. Se añadió una solución que incluía 300 ml de metanol y 5 % de HCl al reactivo y se agitó durante aproximadamente 2 horas para neutralizar el componente de MAO y el componente de catalizador activo permaneció en el reactivo. Una suspensión que incluye el polímero obtenido se filtró y se lavó con agua de 2 litros para eliminar el componente de HCl, y el polímero lavado se secó a 60 °C para producir 45 g de polímero. La actividad catalítica de la polimerización fue de 5350 g de polímero/mol de Zr • hora, y el MI ((Índice de fusión) del polímero obtenido fue de 0,08 g/10 min, y la densidad del polímero obtenido fue de 0,9419 g/cm³.

[Ejemplo 2]

A. Preparación del catalizador

En un matraz de 500 ml de atmósfera de nitrógeno, se mezclaron y agitaron durante 2 horas 144 mg (0,49 mmol) de bis(indenil) etano, 40 mg (0,63 mmol) de butil litio y 22 ml de metilaluminoxano (MAO, empresa Albemarle, solución de tolueno al 10%), y después se añadieron 49 mg (0,157 mmol) de tricloruro de indenilo de zirconio y se agitó a 50 °C durante 120 minutos. Después de completar la agitación, se añadió sílice (Sylopol 948) 5 g calcinada a 220 °C a la solución de catalizador producida, y se aplicó una onda ultrasónica durante 1 hora, y se descartó el sobrenadante. Las partículas sólidas restantes se lavaron con hexano (1 vez), y se secaron al vacío para obtener un catalizador apoyado que era un polvo sólido que tenía fluidez libre.

B. Copolimerización de etileno/hexeno-1

Se purgó un reactor de autoclave inoxidable de 2L que tenía una camisa para suministrar agua de refrigeración para controlar la temperatura de polimerización con isobutano (1 vez) y etileno (5 veces) a 110 °C para eliminar las impurezas, y luego se enfrió a 80 °C. Se añadieron isobutano 900 ml y triisobutilaluminio (eliminador de impurezas) 1,0 mmol al reactor lavado, y se agitó a 80 °C. Se añadieron isobutano 100 ml y el catalizador apoyado obtenido 98 mg al reactor, y luego se añadieron etileno y 35 ml de 1-hexeno hasta que la presión parcial de etileno llegó a 110 psig. La polimerización se llevó a cabo a 80 °C durante 90 minutos mientras se mantenía la presión total del reactor a 290 psig. Durante la polimerización, la presión parcial de etileno se mantuvo a 110 psig, y el 1-hexeno se suministró continuamente con una velocidad de 0,28 ml/minuto. Una vez completada la polimerización, se descargaron el 1-hexeno y el isobutano sin reaccionar, y se obtuvo del reactor el polímero 59 g que tiene fluidez libre. La actividad catalítica de la

polimerización fue de 410 g de polímero/g • catalizador • hora, y el MI ((índice de fusión) del polímero obtenido fue de 0,007 g/10 min.

[Ejemplo 3]

A. Preparación del catalizador

En un matraz de 500 ml de atmósfera de nitrógeno, se mezclaron y agitaron durante 1 hora 61 ml (60,85 mg; 0,524 mmol) de indeno, 35,5 mg (0,57 mmol) de litio normal butilo y 22 ml de metilaluminoxano (MAO, empresa Albemarle, solución de tolueno al 10 %), y después se añadieron 85 mg (0,267 mmol) de tricloruro de n-butilciclopentadienilo de zirconio y se agitó a 60 °C durante 60 minutos. Después de completar la agitación, se añadió sílice (Sylopol 948) 5 g calcinada a 220 °C a la solución de catalizador fabricada, y se aplicó una onda ultrasónica durante 1 hora, y se descartó el sobrenadante. Las partículas sólidas restantes se lavaron con hexano (1 vez), y se secaron al vacío para obtener un catalizador apoyado que era un polvo sólido que tenía fluidez libre.

B. Copolimerización de etileno/hexeno-1

Excepto por el uso del catalizador 101 mg preparado en la etapa anterior, la polimerización se llevó a cabo durante 74 minutos de acuerdo con el método de polimerización del Ejemplo 2 para obtener el polímero 195 g. La actividad catalítica de la polimerización fue de 1,587 g de polímero/g • catalizador • hora, y el MI (índice de fusión) del polímero obtenido fue de 1,89 g/10 min, y la densidad del polímero obtenido fue de 0,9287 g/cm³.

[Ejemplo 4]

A. Preparación del catalizador

En un matraz de 500 ml de atmósfera de nitrógeno, se mezclaron y agitaron durante 1,5 horas 61 ml (60,85 mg, 0,524 mmol) de indeno, 36,5 mg (0,57 mmol) de dibutilo de magnesio y 22 ml de metil aluminoxano (MAO, empresa Albemarle, solución de tolueno al 10 %), y después se añadieron 70 mg (0,266 mmol) de tricloruro de ciclopentadienilo de zirconio y se agitó a 60 °C durante 60 minutos. Después de completar la agitación, se añadió sílice (Sylopol 948) 5 g calcinada a 220 °C a la solución de catalizador fabricada, y se aplicó una onda ultrasónica durante 1 hora, y se descartó el sobrenadante. Las partículas sólidas restantes se lavaron con hexano (1 vez), y se secaron al vacío para obtener un catalizador apoyado que era un polvo sólido que tenía fluidez libre.

B. Copolimerización de etileno/hexeno-1

Excepto por el uso del catalizador de 100 mg preparado en la etapa anterior, la polimerización se llevó a cabo durante 90 minutos de acuerdo con el método de polimerización del Ejemplo 2 para obtener el polímero 230 g. La actividad catalítica de la polimerización fue de 1,533 g de polímero/g • catalizador • hora, y el MI (índice de fusión) del polímero obtenido fue de 0,98 g/10 min, y la densidad del polímero obtenido fue de 0,9278 g/cm³.

[Ejemplo 5]

A. Preparación del catalizador

En un matraz de 500 ml de atmósfera de nitrógeno, se mezclaron y agitaron durante 1 hora 61 ml (60,85 mg, 0,524 mmol) de indeno, 37 mg (0,58 mmol) de litio normal butilo y 17 ml de metilaluminoxano (MAO, empresa Albemarle, solución de tolueno al 10 %), y después se añadieron 70 mg (0,21 mmol) de tricloruro de pentametilciclopentadienilo de zirconio y se agitó a 60 °C durante 60 minutos. Después de completar la agitación, se añadió sílice (Sylopol 948) 4 g calcinada a 220 °C a la solución de catalizador fabricada, y se aplicó una onda ultrasónica durante 1 hora, y se descartó el sobrenadante. Las partículas sólidas restantes se lavaron con hexano (1 vez), y se secaron al vacío para obtener un catalizador apoyado que era un polvo sólido que tenía fluidez libre.

B. Copolimerización de etileno/hexeno-1

Excepto por el uso del catalizador de 100 mg preparado en la etapa anterior, la polimerización se llevó a cabo durante 90 minutos de acuerdo con el método de polimerización del Ejemplo 2 para obtener el polímero 137 g. La actividad catalítica de la polimerización fue de 836 g de polímero/g • catalizador • hora, y el MI (índice de fusión) del polímero obtenido fue de 0,43 g/10 min, y la densidad del polímero obtenido fue de 0,9291 g/cm³.

[Ejemplo 6]

A. Preparación del catalizador

En un matraz de 500 ml de atmósfera de nitrógeno, se mezclaron y agitaron durante 2 horas a temperatura ambiente 54 ml (53,86 mg, 0,464 mmol) de indeno, 33,3 mg (0,52 mmol) de litio normal butilo y 20 ml de metilaluminoxano (MAO, empresa Albemarle, solución de tolueno al 10 %), y después se añadieron 55 mg (0,21 mmol) de tricloruro de ciclopentadienilo de zirconio y se agitó a 30 °C durante 2 horas. Después de completar la agitación, se añadió sílice 4 g calcinada a 220 °C a la solución de catalizador fabricada, y se aplicó una onda ultrasónica durante 1 hora, y se descartó el sobrenadante. Las partículas sólidas restantes se lavaron con hexano (1 vez), y se secaron al vacío para obtener un catalizador apoyado que era un polvo sólido que tenía fluidez libre.

B. Copolimerización de etileno/hexeno-1

Excepto por el uso del catalizador de 100 mg preparado en la etapa anterior, la polimerización se llevó a cabo durante 90 minutos de acuerdo con el método de polimerización del Ejemplo 2 para obtener el polímero 295 g. La actividad catalítica de la polimerización fue de 1,967 g de polímero/g • catalizador • hora, y el MI (índice de fusión) del polímero obtenido fue de 0,95 g/10 min, y la densidad del polímero obtenido fue de 0,9239 g/cm³.

[Ejemplo 7]

A. Preparación del catalizador

En un matraz de 500 ml de atmósfera de nitrógeno, se mezclaron y agitaron durante 1 hora a temperatura ambiente 55 ml de indeno (54,86 mg, 0,473 mmol) y 34 mg (0,53 mmol) de litio normal butilo, y se añadieron 65 mg (0,54 mmol) de cloruro de dietilaluminio y se agitó durante 30 minutos, y se mezclaron 20 ml de metilaluminoxano (MAO, empresa Albemarle, solución de tolueno al 10%) y se agitó durante 10 minutos a temperatura ambiente, y luego se añadieron 55 mg de dicloruro de ciclopentadienilo de zirconio (0,21 mmol) y se agitó a 60 °C durante 1 hora. Después de completar la agitación, se añadió sílice 4g calcinada a 220 °C a la solución de catalizador fabricada, y se aplicó una onda ultrasónica durante 1 hora, y se descartó el sobrenadante. Las partículas sólidas restantes se lavaron con hexano (1 vez), y se secaron al vacío para obtener un catalizador apoyado que era un polvo sólido que tenía fluidez libre.

B. Copolimerización de etileno/hexeno-1

Excepto por el uso del catalizador 99 mg preparado en la etapa anterior, la polimerización se llevó a cabo durante 106 minutos de acuerdo con el método de polimerización del Ejemplo 2 para obtener el polímero 375 g. La actividad catalítica de la polimerización fue de 2,144 g de polímero/g • catalizador • hora, y el MI ((índice de fusión) del polímero obtenido fue de 1,01 g/10 min, y la densidad del polímero obtenido fue de 0,9251 g/cm³.

[Ejemplo 8]

A. Preparación del catalizador

En un matraz de 500 ml de atmósfera de nitrógeno, se mezclaron y agitaron durante 2 horas a temperatura ambiente 106 ml (86 mg; 0,7 mmol) de tetrametilciclopentadieno, 51,7 mg (0,8 mmol) de litio normal butilo y 20 ml de metilaluminoxano (MAO, empresa Albemarle, solución de tolueno al 10%), y luego se añadieron 57 mg (0,217 mmol) de tricloruro de ciclopentadienilo de zirconio y se agitó a 60 °C durante 1 hora. Después de completar la agitación, se añadió sílice 4g calcinada a 220 °C a la solución de catalizador fabricada y se aplicó una onda ultrasónica durante 1 hora, y se descartó el sobrenadante. Las partículas sólidas restantes se lavaron con hexano (1 vez), y se secaron al vacío para obtener un catalizador apoyado que era un polvo sólido que tenía fluidez libre.

B. Copolimerización de etileno/hexeno-1

Excepto por el uso del catalizador 100 mg preparado en la etapa anterior, se añadieron 35 ml de 1-hexeno en la etapa inicial, y luego se suministró continuamente 1-hexeno con una velocidad de 0,56 ml/minuto, la polimerización se llevó a cabo durante 90 minutos de acuerdo con el método de polimerización del Ejemplo 2 para obtener el polímero 159 g. La actividad catalítica de la polimerización fue de 1,060 g de polímero/g • catalizador • hora, y el MI ((índice de fusión) del polímero obtenido fue de 0,004 g/10 min, y la densidad del polímero obtenido fue de 0,9226 g/cm³.

[Ejemplo 9]

A. Preparación del catalizador

En un matraz de 500 ml de atmósfera de nitrógeno, se mezclaron y agitaron durante 2 horas 77 ml (74,8 mg; 0,575 mmol) de 2-metilindeno, 40 mg (0,63 mmol) de litio normal butilo y 18 ml de metilaluminoxano (MAO, empresa Albemarle, solución de tolueno al 10%), y luego se añadieron 75 mg (0,286 mmol) de tricloruro de ciclopentadienilo de zirconio y se agitó a 60 °C durante 60 minutos. Después de completar la agitación, se añadió sílice 4g calcinada a 220

°C a la solución de catalizador fabricada, y se aplicó una onda ultrasónica durante 1 hora, y se descartó el sobrenadante. Las partículas sólidas restantes se lavaron con hexano (1 vez), y se secaron al vacío para obtener un catalizador apoyado que era un polvo sólido que tenía fluidez libre.

5 B. Copolimerización de etileno/hexeno-1

10 Excepto por el uso del catalizador 101 mg preparado en la etapa anterior, la polimerización se llevó a cabo durante 90 minutos de acuerdo con el método de polimerización del Ejemplo 2 para obtener el polímero 215 g. La actividad catalítica de la polimerización fue de 1,419 g de polímero/g • catalizador • hora, y el MI ((índice de fusión) del polímero obtenido fue de 0,26 g/10 min, y la densidad del polímero obtenido fue de 0,9144 g/cm³.

[Ejemplo 10]

15 A. Preparación del catalizador

En un matraz de 500 ml de atmósfera de nitrógeno, se mezclaron y agitaron durante 2 horas 158 ml (127,7 mg; 0,97 mmol) de tetrametilciclopentadieno, 63 mg (0,98 mmol) de litio normal butilo y 50 ml de metilaluminoxano (MAO, empresa Albemarle, solución de tolueno al 10%), y luego se añadieron 166 mg (0,52 mmol) de tricloruro de butilciclopentadienilo normal de zirconio y se agitó a 60 °C durante 2 horas. Una vez completada la agitación, se añadió 20 sílice 10 g calcinada a 220 °C a la solución de catalizador fabricada, y se aplicó una onda ultrasónica durante 1 hora, y se descartó el sobrenadante. Las partículas sólidas restantes se lavaron con hexano (1 vez), y se secaron al vacío para obtener un catalizador apoyado que era un polvo sólido que tenía fluidez libre.

25 B. Copolimerización de etileno/hexeno-1

Excepto por el uso del catalizador de 100 mg preparado en la etapa anterior, la polimerización se llevó a cabo durante 90 minutos de acuerdo con el método de polimerización del Ejemplo 2 para obtener el polímero 215 g. La actividad catalítica de la polimerización fue de 1,433 g de polímero/g • catalizador • hora, y el MI (índice de fusión) del polímero obtenido fue de 0,407 g/10 min, y la densidad del polímero obtenido fue de 0,9256 g/cm³.

30 De los ejemplos anteriores, resulta claramente que el catalizador de la presente invención tiene una alta actividad de polimerización, y que el polímero fabricado tiene un índice de fusión relativamente bajo y un peso molecular relativamente alto. A partir del índice de fusión, el catalizador de la presente invención puede producir diversos polímeros que tienen bajos pesos moleculares. Es decir, el catalizador de la presente invención se puede preparar 35 mediante un proceso muy simple, tiene una alta actividad de polimerización y produce diversos polímeros de olefina que tienen pesos moleculares relativamente altos simplemente cambiando o seleccionando los componentes del mismo. Seleccionando apropiadamente el compuesto orgánico de Fórmula 1, el compuesto organometálico de Fórmula 2, y el compuesto de metal de transición orgánico de Fórmula 3, el catalizador de polimerización de la presente invención puede producir diversos polímeros que tienen diferentes índices de fusión (MI) y pesos moleculares, particularmente, un 40 polímero que tiene un índice de fusión relativamente bajo y un peso molecular relativamente alto.

45

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para preparar un catalizador de polimerización de olefina que comprende: mezclar primero un compuesto orgánico de Fórmula 1, un compuesto organometálico de Fórmula 2 y un aluminóxano, y luego añadir al mismo una mezcla de reacción de un compuesto de metal de transición orgánico de Fórmula 3 y el aluminóxano y mezclar, en donde:

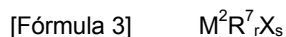


en la Fórmula 1, R^1 es un grupo hidrocarbilo cíclico de 5 a 30 átomos de carbono que tiene al menos 2 dobles enlaces conjugados, y puede estar no sustituido o parcialmente sustituido con 1 a 6 sustituyentes que se seleccionan del grupo que consiste en un grupo alquilo de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo alqueno de 3 a 20 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo de 3 a 20 átomos de carbono, un grupo haloalquilo de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo arilo de 6 a 20 átomos de carbono, un grupo arilalquilo de 6 a 20 átomos de carbono, un grupo arilsilo de 6 a 20 átomos de carbono, un grupo alquilarilo de 6 a 20 átomos de carbono, un grupo alcoxi de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo alquilsilo de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo arilo de 6 a 20 átomos de carbono, un átomo de halógeno, un grupo amino y las mezclas de los mismos;

Q es un grupo divalente para puentes R^1_s seleccionado del grupo que consiste en $(CR^5_2)_b$, $(SiR^5_2)_b$, $(GeR^5_2)_b$, NR_5 y PR_5 , en donde el sustituyente R^5 es independientemente un átomo de hidrógeno, un radical alquilo de 1 a 20 átomos de carbono, un radical cicloalquilo de 3 a 20 átomos de carbono, un radical alqueno de 1 a 20 átomos de carbono, un radical arilo de 6 a 20 átomos de carbono, un radical alquilarilo de 7 a 20 átomos de carbono o un radical arilalquilo de 7 a 20 átomos de carbono, b es un número entero de 1 a 4, cuando Q es $(CR^5_2)_b$, $(SiR^5_2)_b$ o $(GeR^5_2)_b$, los dos sustituyentes R^5 que están unidos al carbono (C), el silicio (Si), el germanio (Ge) se pueden conectar entre sí para formar un anillo de 2 a 7 átomos de carbono;



en la Fórmula 2, M^1 es un elemento seleccionado del grupo que consiste en elementos del Grupo 1, 2, 12, 13 y 14 de la Tabla Periódica, R^2 , R^3 , R^4 y R^6 son independientemente un grupo hidrocarbilo de 1 a 24 átomos de carbono, un grupo amida, un grupo alcoxi o un átomo de halógeno, m, n, p y q son independientemente 0 o 1, y $m+n+p+q$ es igual a la valencia de M^1 ;



en la Fórmula 3, M^2 es titanio (Ti), zirconio (Zr) o hafnio (Hf), R^7 es el mismo que se define para R^1 , X es un átomo de halógeno, r es un número entero de 0 o 1, s es un número entero de 3 o 4, y $r+s$ es igual a la valencia del metal M^2 .

2. El procedimiento para preparar un catalizador de polimerización de olefina de la reivindicación 1, en el que el catalizador de polimerización de olefina se apoya con un portador orgánico o inorgánico.

3. El procedimiento para preparar un catalizador de polimerización de olefina de la reivindicación 2, en el que el catalizador de polimerización de olefina apoyado con el portador se prepara poniendo en contacto el catalizador de polimerización de olefina con un portador poroso para formar un estado de suspensión; se trata el catalizador del estado de la suspensión con una onda acústica u onda oscilante que tiene la frecuencia de 1 a 10.000 kHz a 0 °C a 120 °C durante 1 a 6 horas para infiltrar uniformemente los componentes del catalizador en los poros del portador; y se secan los componentes del catalizador infiltrados en los poros del portador al vacío o flujo de nitrógeno para formar el catalizador de un estado de polvo sólido.

4. El procedimiento para preparar un catalizador de polimerización de olefina de la reivindicación 1, en el que R^1 del compuesto orgánico de Fórmula 1 es un grupo hidrocarbilo cíclico de 5 a 30 átomos de carbono que tiene de 2 a 4 dobles enlaces conjugados.

5. El procedimiento para preparar un catalizador de polimerización de olefina de la reivindicación 1, en el que M^1 del compuesto organometálico de Fórmula 2 es Litio (Li), Sodio (Na), Magnesio (Mg) o Aluminio (Al), R^2 , R^3 , R^4 y R^6 se seleccionan independientemente del grupo que consiste en un grupo hidrocarbilo de 1 a 24 átomos de carbono, un grupo amida, un grupo alcoxi o un átomo de halógeno.

- 5 6. El procedimiento para preparar un catalizador de polimerización de olefina de la reivindicación 1, en el que R⁷ del compuesto de metal de transición orgánico de Fórmula 3 se selecciona del grupo que consiste en un ciclopentadienilo, un ciclopentadienilo sustituido, un indenilo, un indenilo sustituido, un azuleno, un azuleno sustituido, un fluorenilo, un grupo fluorenilo sustituido y mezclas de los mismos.
- 10 7. El procedimiento para preparar un catalizador de polimerización de olefina de la reivindicación 1, en el que una cantidad del compuesto orgánico de Fórmula 1 es de 0,2 a 20 moles, una cantidad del compuesto organometálico de Fórmula 2 es de 0,22 a 22 moles y una cantidad de aluminio. del aluminóxano es de 1 a 100.000 moles con respecto a 1 mol del compuesto de metal de transición orgánico de Fórmula 3.
- 15 8. Un procedimiento de polimerización de olefina que incluye una etapa de polimerizar al menos una olefina en presencia del catalizador de polimerización de olefina preparado por el procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7.
9. Un catalizador de polimerización de olefina que se puede obtener mediante el procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7