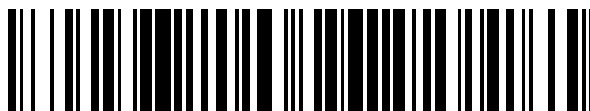


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 562 445**

51 Int. Cl.:

C07F 17/00

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.10.2008** **E 08866752 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.12.2015** **EP 2225251**

54 Título: **Complejos de metales de transición, composición de catalizadores que contienen los mismos y procedimiento de preparación de homopolímeros de etileno o copolímeros de etileno y α -olefinas que usan los mismos**

30 Prioridad:

31.12.2007 KR 20070141887

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

04.03.2016

73 Titular/es:

**SABIC SK NEXLENE COMPANY PTE. LTD.
(100.0%)
1 Marina Boulevard, 28-00
Singapore 018989, SG**

72 Inventor/es:

**HAHN, JONG-SOK;
OK, MYUNG-AHN;
SHIN, DONG-CHEOL;
LEE, HO-SEONG;
KANG, SANG-OOK y
KIM, TAE-JIN**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 562 445 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).

DESCRIPCION

Complejos de metales de transición, composición de catalizadores que contienen los mismos y procedimiento de preparación de homopolímeros de etileno o copolímeros de etileno y α -olefina que usan los mismos

Campo técnico

- 5 La presente invención se refiere a una composición de catalizador y a un procedimiento de preparación de un homopolímero de etileno o un copolímero de etileno y una α -olefina que usan los mismos. Más particularmente, se refiere a composiciones de catalizadores que comprenden un complejo de metal de transición que tiene un derivado de ciclopentadieno y al menos un ligando de óxido de fenilo substituido en la posición 2 del fenilo con un grupo hidrocarburo de C_1 - C_{20} , alrededor de un metal de transición del grupo IV, sin reticulación entre los ligandos y un co-catalizador seleccionado entre el grupo que consiste en aluminóxano y un compuesto de boro, y a un procedimiento para la preparación de un homopolímero de etileno o un copolímero de etileno y una α -olefina que usa los mismos.

Técnica antecedente

- 15 Convencionalmente, se han usado sistemas de catalizadores Ziegler-Natta que comprenden compuestos de titanio o vanadio como catalizador principal y compuestos de alquilaluminio como co-catalizador para preparar homopolímeros de etileno o copolímeros de etileno y α -olefinas. Aunque el sistema de catalizador Ziegler-Natta proporciona buena eficacia de polimerización de etileno, los polímeros resultantes tienden a tener una distribución de peso molecular amplia, debido a la heterogeneidad de los sitios activos catalíticos. En particular, el copolímero resultante de etileno y una α -olefina no tiene una distribución uniforme de la composición.

- 20 Recientemente, se ha desarrollado el denominado sistema catalizador metalloceno, el cual comprende compuestos metalloceno de metales de transición del grupo IV, por ejemplo, titanio, circonio o hafnio, y metilaluminóxano como co-catalizador. Dado que este sistema de catalizador es un co-catalizador homogéneo que tiene sitios activos catalíticos homogéneos, es capaz preparar polietilenos que tienen una distribución de peso molecular más estrecho y una distribución más uniforme de la composición, en comparación con el sistema de catalizador Ziegler-Natta. Por ejemplo, las Publicaciones de Patentes Europeas Nos. 320.762 y 372.632 o las Patentes Japonesas Abiertas a Consulta Pública Nos. Sho 63-092621, Hei 02-84405 y Hei 03-2347, divulgan que pueden prepararse de manera eficaz polietilenos que tienen una distribución de peso molecular (M_w/M_n) de 1,5-2,0 a partir de etileno, mediante la activación de compuestos metalloceno Cp_2TiCl_2 , Cp_2ZrCl_2 , $Cp_2ZrMeCl$, Cp_2ZrMe_2 , etileno $(IndH_4)_2ZrCl_2$, etc., con el co-catalizador metilaluminóxano. Sin embargo, es difícil obtener polímeros de alto peso molecular con este sistema de catalizador. Especialmente, cuando se aplica a la polimerización en solución realizada a alta temperatura, es decir, 140°C o superior, no es adecuado para preparar polímeros de alto peso molecular que tengan un peso molecular promedio en peso (M_w) de 100.000 o superior, dado que la eficacia de la polimerización disminuye rápidamente y prevalece la eliminación de β -hidrógeno.

- 35 Recientemente, el denominado sistema catalizador no metalloceno geométricamente restringido (también conocido como catalizador de un solo sitio), hace posible la preparación polímeros de alto peso molecular mediante la homopolimerización de etileno o la copolimerización de etileno y una α -olefina bajo la condición de polimerización en solución, en la cual un metal de transición se conecta como un anillo. Las Publicaciones de Patentes Europeas Nos. 0416815 y 0420436, divulgan un compuesto en el cual un grupo amida se conecta a un ligando ciclopentadieno para formar un anillo.

- 40 Y, la Publicación de Patente Europea No. 0842939, divulga un catalizador de compuesto donante de electrones, en el cual un ligando a base de fenol y un ligando de ciclopentadieno se conectan para formar un anillo. Sin embargo, el catalizador geométricamente restringido es inapropiado para aplicación industrial, debido a que el rendimiento de la reacción de formación de anillo entre el ligando y el compuesto de metal de transición en la síntesis del catalizador es muy bajo.

- 45 La Patente EE.UU. No. 6.329.478 y la Publicación de Patente Coreana No. 2001-0074722, divulga catalizadores no metalloceno, geométricamente no restringidos que pueden usarse bajo condición de solución en caliente. Estas patentes divulgan que los catalizadores de un solo sitio que tienen al menos un compuesto fosfinimina como ligando, proporcionan una relación de transición de etileno superior durante la copolimerización del etileno y una α -olefina mediante polimerización en solución, bajo condición de alta temperatura de 140°C o superior. No obstante, han de usarse compuestos de fosfina específicos para sintetizar el ligando fosfinimina. Estos compuestos son inapropiados para la producción de polímero olefínico a gran escala, dado que son perjudiciales para el medio ambiente y los humanos. La Patente EE.UU. No. 5.079.205 divulga un catalizador que tiene un ligando de óxido de bis-fenilo, pero que tiene una actividad catalítica demasiado baja para ser comercialmente aplicable.

- 55 Además, la síntesis de un ligando de óxido de fenilo, en el cual los fenilos de las posiciones 2 y 6 están substituidos por grupos alquilo como catalizador no metalloceno y la polimerización usando los mismos, ha sido informada por Nomura y otros [Organometallics, vol. 17, pág. 2152, (1998)]. Sin embargo, su aplicación está restringida a la preparación de copolímeros de grado superior de α -olefinas con buen rendimiento, debido al impedimento estérico por los sustituyentes del ligando de óxido de fenilo.

Además, los documentos US2007/0135297, US6.323.149, US2007/0249490, J. Amer. Chem. Soc., vol. 129, págs. 3776-3777, (2007) y CN 101077918 A, CN 101077879 A, CN 101077896 A, pertenecen todas ellas, o bien a composiciones de catalizadores con metallocenos estructuralmente relacionados, o bien a la polimerización de etileno como homo- o copolímero.

5 Divulgación

Problema técnico

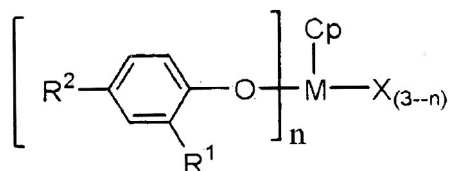
Los inventores presentes han llevado a cabo extensivas investigaciones para resolver los problemas anteriormente mencionados asociados con la técnica relacionada. Como un resultado de ello, han encontrado que un catalizador de metal de transición no reticulado que contiene un derivado ciclopentadieno y al menos un ligando de óxido de fenilo sustituido en la posición 2 del fenilo con un grupo hidrocarburo de C₁-C₂₀, muestra actividad catalítica superior para la polimerización de olefina. En base a este hallazgo, han desarrollado un catalizador que puede aplicarse en un procedimiento de polimerización de olefina llevado a cabo a 80°C o más, para proporcionar homopolímeros o copolímeros de olefina de alto peso molecular con buena eficacia.

De acuerdo con ello, un objeto de la presente invención es proporcionar una composición de catalizador de metal de transición que tiene una estructura no reticulada, sintetizada muy económicamente, que proporciona excelente actividad catalítica para la polimerización de etileno y que permite la copolimerización de manera muy eficaz de α-olefinas, una composición catalítica que comprende el mismo, y un procedimiento para la polimerización comercial y económica de copolímeros de etileno y α-olefinas con diversas propiedades físicas, usando el metal de transición y la composición de catalizador de metal de transición.

Solución técnica

Para alcanzar este objeto, en un aspecto, se proporciona un complejo de metal de transición representado por la Fórmula Química 1 siguiente, más específicamente, uno que tiene un derivado de ciclopentadieno y al menos un ligando de óxido de fenilo sustituido en la posición 2 del fenilo con, por ejemplo, un grupo sililo que tiene un grupo hidrocarburo de C₁-C₃₀ o un grupo hidrocarburo de C₁-C₂₀, alrededor de un metal de transición del grupo IV como metal central, sin reticulación entre los ligandos:

[Fórmula 1]



en la que M es un metal de transición del grupo IV; Cp es capaz de formación de un enlace η^5 con M, y es un anillo de ciclopentadienilo no sustituido o sustituido por alquilo de C₁-C₂₀, arilo de C₆-C₃₀, alquenilo de C₂-C₂₀ o arilo de C₆-C₃₀ alquilo de C₁-C₂₀, o un anillo fusionado no sustituido o sustituido por alquilo de C₁-C₂₀, arilo de C₆-C₃₀, alquenilo de C₂-C₂₀ o arilo de C₆-C₃₀ alquilo de C₁-C₂₀ conteniendo un anillo ciclopentadienilo; R¹ es alquilo de C₁-C₂₀; R² es hidrógeno.

La presente invención proporciona una composición de catalizador de metal de transición para la preparación de un homopolímero de etileno o un copolímero de etileno y una α-olefina, que comprende: el complejo de metal de transición anterior y; un co-catalizador de alquilaluminóxano u organoaluminio, o un co-catalizador de compuesto de boro. En otro aspecto, la presente invención proporciona un procedimiento para la preparación de un homopolímero de etileno o un copolímero de etileno y una α-olefina usando el complejo de metal de transición o la composición de catalizador, y un homopolímero de etileno o un copolímero de etileno y una α-olefina preparado usando el mismo.

En lo que sigue a continuación, se hará referencia ahora con detalle a diversas realizaciones de la presente invención, ejemplos de las cuales se ilustran en el dibujo adjunto y en las descripciones que figuran más adelante. Aunque la invención se describirá en relación con las realizaciones a modo de ejemplo, se da por entendido que la presente descripción no está destinada a limitar la invención a dichas realizaciones de los ejemplos.

El alcance de la invención es únicamente como se define en las reivindicaciones adjuntas.

En el catalizador de metal de transición representado por la Fórmula Química 1, M es, preferiblemente, titanio, circonio o hafnio. Y, Cp es un derivado que tiene un anillo fusionado no sustituido o sustituido por alquilo de C₁-C₂₀, arilo de C₆-C₃₀, alquenilo de C₂-C₂₀ o arilo de C₆-C₃₀ alquilo de C₁-C₂₀, que tiene un anión ciclopentadieno o un anillo ciclopentadienilo capaz de forma un enlace η^5 con el metal central como una cadena principal. Los ejemplos específicos pueden incluir ciclopentadienilo, metilciclopentadienilo, dimetilciclopentadienilo, tetrametilciclopentadienilo,

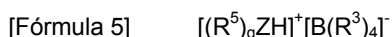
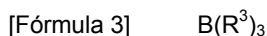
pentametilciclopentadienilo, butilciclopentadienilo, sec-butilciclopentadienilo, terc-butilciclopentadienilo, trimetilsililciclopentadienilo, indenilo, metilindenilo, dimetilindenilo, etilindenilo, isopropilindenilo, florenilo, metilflorenilo, dimetilflorenilo, etilflorenilo, isopropilflorenilo, etc.

- 5 El sustituyente R^1 sustituido en la posición 2 del ligando de óxido de fenilo puede ser: alquilo de C_1 - C_{20} lineal o ramificado, por ejemplo, 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 o n-eicosilo, preferiblemente metilo, etilo, isopropilo o terc-butilo.

- 10 El sustituyente R^2 sustituido en la posición 4 del ligando de óxido de fenilo es invariablemente H; X puede ser: halógeno, por ejemplo, flúor, cloro, bromo o yodo; alquilo de C_1 - C_{20} distinto del derivado Cp, por ejemplo, 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 o n-eicosilo, preferiblemente metilo, etilo, isopropilo, terc-butilo o amilo; cicloalquilo de C_3 - C_{20} , por ejemplo, ciclopropano, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, o adamantilo; arilo de C_6 - C_{30} alquilo de C_1 - C_{20} , 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, (penta-
- 15 metilfenil)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-decilfenil)metilo, (n-tetradecilfenil)metilo, naftilmetilo o antracenilmetilo, preferiblemente bencilo; alcoxi de C_1 - C_{20} , por ejemplo, metoxi, etoxi, n-propoxi, isopropoxi, n-butoxi, sec-butoxi, terc-butoxi, n-pentoxi, neopentoxi, n-hexoxi, n-octoxi, n-dodecoxi, n-pentadecoxi o n-eicosoxi, preferiblemente metoxi, etoxi, isopropoxi o terc-butoxi; alquilsiloxi de C_3 - C_{20} , por ejemplo, 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 triciclohexilsiloxi, preferiblemente trimetilsiloxi o terc-butildimetilsiloxi; alquilo de C_1 - C_{20} -amino sustituido o arilo de C_6 - C_{30} -amino sustituido, por ejemplo, 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, bistrimetilsililamino o bis-terc-butildimetilamino, o los alquilo-fosfino sustituidos correspondientes, preferiblemente dimetilamino, dietilamino o difenilamino; o alquilo de C_1 - C_{20} -fosfino sustituido o arilo de C_6 - C_{30} -fosfino sustituido, por ejemplo, dimetilfosfino, dietilfosfino, di-n-propilfosfino, diisopropilfosfino, di-n-butilfosfino, di-sec-butilfosfino, di-terc-butilfosfino, diisobutilfosfino, terc-butilisopropilfosfino, di-n-hexilfosfino, di-n-octilfosfino, di-n-decilfosfino, difenilfosfino, dibencilfosfino, metiletilfosfino, metilfenilfosfino, bencilhexilfosfino, bistrimetilsililfosfino o bis-terc-butildimetilfosfino, preferiblemente dimetilfosfino, dietilfosfino o difenilfosfino.
- 20
- 25
- 30

- 35 El catalizador de metal de transición representado por la Fórmula Química 1 puede usarse conjuntamente con un compuesto de boro, un compuesto de aluminio o una mezcla de los mismos como co-catalizador, el cual puede sacar el ligando X del complejo de metal de transición para formar el metal central como catión, es decir, actuar como contraión, o anión, que tiene una fuerza de unión débil. El compuesto de organoaluminio sirve para separar los materiales polares traza, tal como agua, un veneno catalítico, pero igualmente sirve como agente de alquilación cuando el ligando X es halógeno.

- 40 El compuesto de boro, que puede usarse en la presente invención como el co-catalizador, puede seleccionarse entre el grupo que consiste en los compuestos representados por la Fórmula Química 3, Fórmula Química 4 y Fórmula Química 5 siguientes, las cuales se divulgan también en la Patente EE.UU. No. 5.196.401:

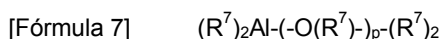


- 45 en las que B es boro; R^3 es fenilo, el cual puede estar sustituido por 3-5 sustituyentes seleccionados entre el grupo que consiste en flúor, alquilo de C_1 - C_{20} , no sustituido o sustituido con flúor, y alcoxi de C_1 - C_{20} , no sustituido o sustituido con flúor; R^4 es radical cicloalquilo de C_5 - C_7 , radical alquilo de C_1 - C_{20} arilo de C_6 - C_{20} o radical arilo de C_5 - C_{30} alquilo de C_1 - C_{20} , por ejemplo, radical trifenilmetilo; Z es nitrógeno o fósforo; R^4 es radical alquilo de C_1 - C_{20} o radical anilinio sustituido por dos nitrógenos y dos grupos alquilo de C_1 - C_4 ; y q es un número entero 2 ó 3.

- 50 Los ejemplos preferidos del co-catalizador a base de boro incluyen tris(pentafluorofenil)borano, tris(2,3,5,6-tetrafluorofenil)borano, tris(2,3,4, 5-tetrafluorofenil)borano, tris(3,4, 5-trifluorofenil)borano, tris(2,3,4-trifluorofenil)borano, fenilbis(pentafluorofenil)borano, borato de tetraquis(pentafluorofenilo), borato de tetraquis(2,3,5,6-tetrafluorofenilo), borato de tetraquis(2,3,4,5-tetrafluorofenilo), borato de tetraquis(3,4,5-tetrafluorofenilo), borato de tetraquis(2,2,4-trisfluorofenilo), borato de fenilbis(pentafluorofenilo) y borato de tetraquis(3,5-bistrifluorometilfenilo). Y,
- 55 los ejemplos específicos de los complejos de los mismos, incluyen borato de tetraquis(pentafluorofenil) ferrocenio, borato de tetraquis(pentafluorofenil) 1,1'-dimetilferrocenio, borato de tetraquis(pentafluorofenil) plata, borato de tetraquis(pentafluorofenil) trifenilmetilo, tetraquis(3,5-bistrifluorometilfenil) trifenilmetilo, borato de tetraquis(pentafluorofenil) trietilamonio, borato de tetraquis(pentafluorofenil) tripropilamonio, borato de tetraquis(pentafluorofenil) tri(n-

butil)amonio, borato de tetraquis(3,5-bistrifluorometilfenil) tri-(n-butil)amonio, borato de tetraquis(pentafluorofenil) N,N-dimetilanilinio, borato de tetraquis(pentafluorofenil) N,N-dietilanilinio, borato de tetraquis(pentafluorofenil) N,N-2,4,6-pentametilanilinio, borato de tetraquis(3,5-bistrifluorometilfenil) N,N-dimetilanilinio, borato de tetraquis(pentafluorofenil) diisopropilamonio, borato de tetraquis(pentafluorofenil) dicitclohexilamonio, borato de tetraquis(pentafluorofenil) trifenilfosfonio, borato de tetraquis(pentafluorofenil) tri(metilfenil)fosfonio y borato de tetraquis(pentafluorofenil) tri(dimetilfenil)fosfonio. Los más preferidos entre ellos son borato de tetraquis(pentafluorofenil) N,N-dimetilanilinio, borato de tetraquis(pentafluorofenil) trifenilmetilinio o trispentafluoroborano.

El compuesto de aluminio usado en la presente invención puede ser un compuesto aluminóxano representado por la Fórmula Química 6 o Fórmula Química 7 siguientes, un compuesto organoaluminio representado por la Fórmula Química 8 siguiente, o un compuesto de óxido hidrocarbilo organoaluminio representado por la Fórmula Química 9 o la Fórmula Química 10 siguientes:



en las que R^7 es alquilo de C_1 - C_{20} lineal o ramificado, preferiblemente metilo o isobutilo; m y p son números enteros de desde 5 hasta 20; R^8 y R^9 son alquilo de C_1 - C_{20} ; E es hidrógeno o halógeno; r es un número entero de desde 1 hasta 3; y R^{10} es alquilo de C_1 - C_{20} o arilo de C_6 - C_{30} .

Como ejemplos específicos del compuesto de aluminio, el compuesto aluminóxano puede ser metilaluminóxano, metilaluminóxano modificado o tetraisobutilaluminóxano; el compuesto organoaluminio puede ser un trialquilaluminio, por ejemplo, trimetilaluminio, trietilaluminio, tripropilaluminio, triisobutilaluminio o trihexilaluminio; un cloruro de dialquilaluminio, por ejemplo, cloruro de dimetilaluminio, cloruro de dietilaluminio, cloruro de dipropilaluminio, cloruro de diisobutilaluminio o cloruro de dihexilaluminio; un dicloruro de alquilaluminio, por ejemplo, dicloruro de metilaluminio, dicloruro de etilaluminio, dicloruro de propilaluminio, dicloruro de isobutilaluminio o dicloruro de hexilaluminio; o un hidruro de dialquilaluminio, por ejemplo, hidruro de dimetilaluminio, hidruro de dietilaluminio, hidruro de dipropilaluminio, hidruro de diisobutilaluminio o hidruro de dihexilaluminio, preferiblemente un trialquilaluminio, más preferiblemente trietilaluminio o triisobutilaluminio, siendo la proporción molar de metal central M : boro : aluminio de 1 : 0,1-100 : 10-1.000, más preferiblemente 1 : 0,5-5 : 25-500.

En otro aspecto, la presente invención proporciona un procedimiento para la preparación de un homopolímero de etileno o un copolímero de etileno y α -olefina usando el sistema de catalizador de metal de transición. El procedimiento se lleva cabo poniendo en contacto el catalizador de metal de transición y el co-catalizador con monómero de etileno o, si es necesario, un co-monómero de α -olefina, en la presencia de un disolvente orgánico adecuado. El catalizador de metal de transición y el co-catalizador pueden agregarse de manera separada dentro de un reactor o pueden mezclarse previamente y agregarse dentro del reactor.

La secuencia de condición de adición o de mezclado, incluyendo la concentración, temperatura, etc., no está particularmente limitada.

Preferiblemente, el disolvente orgánico que puede usarse en el procedimiento de preparación, es un hidrocarburo de C_3 - C_{20} . Los ejemplos específicos pueden incluir butano, isobutano, pentano, hexano, heptano, octano, isooctano, nonano, decano, dodecano, ciclohexano, metilciclohexano, benceno, tolueno, xileno, y similares.

Específicamente, en la preparación de un homopolímero de etileno, se usa etileno como único monómero. La presión de síntesis de etileno preferida es de 98-98.000 kPa, más preferiblemente de 980-14.700 kPa. Y, la temperatura de polimerización preferida es de 60-300°C, más preferiblemente de 80-250°C.

Y, en la preparación de un copolímero de etileno y una α -olefina, puede usarse una α -olefina de C_3 - C_{18} como co-monómero, conjuntamente con etileno. Preferiblemente, puede usarse una seleccionada entre el 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, 1-octadeceno y 1-eicoseno. Más preferiblemente, puede copolimerizarse 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno o 1-deceno con etileno. En este caso, la presión preferida de etileno y la temperatura de polimerización preferida son las mismas que para la preparación del polietileno de alta densidad. Típicamente, el copolímero de etileno preparado de acuerdo con la presente invención, comprende 50% en peso o más de etileno, preferiblemente 60% en peso o más, más preferiblemente 60-99% en peso de etileno. Tal como se ha descrito anteriormente, el polietileno de baja densidad lineal (LLDPE) preparado usando una α -olefina de C_4 - C_{10} como co-monómero, tiene una densidad de 0,910-0,940 g/cm³ y puede prepararse un copolímero de olefina que tenga una densidad de 0,910-0,860 g/cm³. Además, en la preparación de un homopolímero o copolímero de etileno de acuerdo

con la presente invención, puede usarse hidrógeno para el control del peso molecular. Típicamente, el homopolímero o copolímero tiene un peso molecular promedio en peso (M_w) de 80.000-500.000.

Puesto que la composición de catalizador presentada por la presente invención existe en estado homogéneo en un reactor de polimerización, esta puede aplicarse a un procedimiento de polimerización en solución que se lleve a cabo a una temperatura por encima de la fusión del polímero del polímero correspondiente. Igualmente, puede aplicarse a un procedimiento de polimerización en suspensión o en fase gaseosa, tal como se divulga en la Patente EE.UU. No. 4.752.597, sosteniendo el complejo de metal de transición y el co-catalizador sobre un soporte de óxido de metal.

Descripción de los dibujos

Las anteriores y otras características de la presente invención se describirán a continuación con detalle con referencia a ciertas realizaciones de ejemplo de las mismas ilustradas en el dibujo adjunto, el cual se muestra en la presente invención más adelante a modo de ilustración únicamente y, por ello, no es limitativo de la presente invención y en el que:

la Fig. 1 muestra una estructura cristalina de dicloro-2-isopropilfenilpentametilciclopentadieniltitanio(IV) de acuerdo con la presente invención, preparada en el Ejemplo de Preparación 4.

Mejor modo

Los ejemplos siguientes ilustran adicionalmente la presente invención, pero no están destinados a limitarla.

Salvo que se especifique lo contrario, todas las síntesis de ligandos y catalizadores se llevaron a cabo bajo atmósfera de nitrógeno usando técnicas de vitrina cerrada o Schlenk convencionales. El disolvente orgánico usado para la reacción se sometió a reflujo en la presencia de sodio metal y benzofenona para eliminar el agua y se destiló inmediatamente antes de su uso. El análisis mediante RMN- ^1H de los ligandos y catalizadores sintetizados se llevó a cabo a temperatura ambiente usando el espectrómetro Varian Mercury 300 MHz.

El disolvente de polimerización ciclohexano se pasó secuencialmente a través de columnas empaquetadas con catalizador Q-5 (BASF), gel de sílice y alúmina activada y se sometió a borboteo usando nitrógeno de alta pureza ante de su uso, con el fin de eliminar suficientemente agua, oxígeno y otros venenos catalíticos. El polímero sintetizado se analizó como sigue.

1. Índice fusión (MI)

Medido de acuerdo con ASTM D 2839.

2. Densidad

Medida de acuerdo con ASTM D 1505 usando una columna de gradiente de densidad.

3. Punto de fusión (T_m)

Medido bajo atmósfera de nitrógeno a una velocidad de 10°C/min bajo la 2ª condición de calentamiento usando el Dupont DSC2910.

4. Peso molecular y distribución del peso molecular

Medidos en disolvente de 1,2,3-triclorobenceno a 135°C a una velocidad de 1,0 ml/min, usando PL210 GPC con PL mixed-BX2 + preCol instalado. El peso molecular se corrigió usando poliestireno PL como material patrón.

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

Medido a 120°C a 125 MHz en modo de RMN- ^{13}C , usando el espectrómetro de RMN (resonancia magnética nuclear) Bruker DRX500 y usando una mezcla disolvente de 1,2,4-triclorobenceno/ C_6D_6 (7/3, peso/peso) [Randal, J.C., JMS-Rev. Macromol. Chem. Phys., vol. C29, pág. 201, (1980)].

Ejemplo de Preparación 1

Síntesis de dicloro-2-metilfenoxipentametilciclopentadieniltitanio(IV)

En un matraz seco se introdujo 2-metilfenol (0,58 g, 5,05 mmol, Aldrich) y se disolvió con 40 ml de tolueno. Después de agitar bien, la temperatura se bajó a 0°C. A la mezcla, se agregó lentamente n-butilitio (2,4 ml, 2,5 M en hexano, Aldrich). Después de mantener la temperatura durante 1 hora, la temperatura se elevó a la temperatura ambiente y la agitación se llevó a cabo durante 12 horas. Después de eliminar la capa de disolvente, el producto de reacción se lavó bien con hexano, se secó y se disolvió nuevamente con 40 ml de tolueno. La mezcla se enfrió a 0°C y se agregó lentamente gota a gota cloruro de pentametilciclopentadieniltitanio (1,46 g, 5,05 mmol), disuelto en 10 ml de tolueno.

Después de mantener la temperatura durante 1 hora, la temperatura se elevó a temperatura ambiente y la agitación se llevó a cabo durante 12 horas. A continuación, el producto de reacción se filtró y los componentes volátiles se eliminaron al vacío. Se obtuvo un sólido de color naranja. El sólido así obtenido se disolvió en tolueno y recrystalizó a -15°C para obtener 1,55 g (rendimiento: 85%) de cristal de color naranja.

5 RMN- ^1H (C_6D_6): δ = 1,89 (s, 15H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 2,20 (s, 3H, CH_3), 6,80 (m, 1H, Ph), 6,94 (m, 3H, Ph) ppm.

Ejemplo de Preparación 2

Síntesis de cloruro de bis(2-metilfenoxi)pentametilciclopentadieniltitanio(IV)

10 Se disolvieron 1,16 g (10,14 mmol) de 2-metilfenol (Aldrich, 99%) en 40 ml de hexano y se agregaron lentamente gota a gota a 0°C 4,8 ml de n-butilitio (solución 2,5 M en hexano). El precipitado de color blanco obtenido después de 6 horas de reacción a temperatura ambiente se separó y se lavó dos veces con 10 ml de hexano. Después de eliminar los componentes volátiles en vacío, el producto se disolvió nuevamente en tolueno (10 ml) y se agregaron lentamente gota a gota a 0°C 10 ml de tricloropentametilciclopentadieniltitanio(IV) (1,64 g, 5,5 mmol) disueltos en tolueno.

15 Después de 1 hora de agitación a temperatura ambiente, se llevó a cabo el reflujo durante 12 horas. La mezcla de reacción se filtró y los componentes volátiles se eliminaron. Se obtuvieron 1,93 g (rendimiento: 81%) de sólido de color naranja después de recrystalización a -35°C , a partir de una mezcla de tolueno/hexano.

RMN- ^1H (C_6D_6): δ = 1,88 (s, 15H, $\text{C}(\text{CH}_3)_5$), 2,21 (s, 6H, CH_3), 6,79-6,84 (m, 8H, C_6H_4) ppm.

Ejemplo de Preparación 3

Síntesis de dicloro-2-isopropilfenoxipentametilciclopentadieniltitanio(IV)

20 Se repitió el Ejemplo de Preparación 1, excepto que se usó 2-isopropilfenol (0,72 g, 5,05 mmol, Aldrich) en lugar de 2-fenilfenol y que el sólido obtenido se disolvió en tolueno y se recrystalizó a -15°C . Se obtuvieron 1,57 g (rendimiento: 80%) de cristal de color naranja.

RMN- ^1H (C_6D_6): δ = 1,22 (d, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{H-H}} = 7\text{Hz}$), 1,91 (s, 15H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 3,46 (m, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 6,99 (m, 4H, Ph) ppm.

25 Ejemplo de Preparación 4

Síntesis de cloruro de bis(2-isopropilfenoxi)pentametilciclopentadieniltitanio(IV)

Se disolvieron 2,1 g (15,00 mmol) de 2-isopropilfenol (Aldrich, 98%) en 40 ml de hexano y se agregaron lentamente gota a gota a 0°C 6,0 ml de butilitio (solución 2,5 M en hexano).

30 El precipitado de color blanco obtenido después de 6 horas de reacción a temperatura ambiente se separó y se lavó dos veces con 10 ml de hexano. Después de eliminar los componentes volátiles en vacío, el producto se disolvió nuevamente en tolueno (10 ml), y se agregaron lentamente gota a gota a 0°C 10 ml de tricloropentametilciclopentadieniltitanio(IV) (2,17 g, 7,5 mmol) disueltos en tolueno.

35 Después de 1 hora de agitación a temperatura ambiente, se llevó a cabo el reflujo durante 12 horas. La mezcla de reacción se filtró y los componentes volátiles se eliminaron. Se obtuvieron 3,04 g (rendimiento: 83%) de sólido de color naranja después de recrystalización a -35°C , a partir de una mezcla de tolueno/hexano.

RMN- ^1H (C_6D_6): δ = 1,21 (d, 14H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{H-H}} = 7\text{Hz}$), 1,91 (s, 15H, $\text{C}(\text{CH}_3)_5$), 3,46 (m, 2H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 6,89-7,09 (m, 8H, C_6H_4) ppm.

Ejemplo de Preparación 5

Síntesis de dicloro-2-terc-butilfenoxipentametilciclopentadieniltitanio(IV)

40 Se repitió el Ejemplo de Preparación 1, excepto que se usó 2-terc-butilfenol (0,79 g, 5,05 mmol, Aldrich) en lugar de 2-fenilfenol. El sólido obtenido se disolvió en tolueno y se recrystalizó a -15°C . Se obtuvieron 1,52 g (rendimiento: 75%) de cristal de color naranja.

RMN- ^1H (C_6D_6): δ = 1,27 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1,87 (s, 15H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 6,99 (m, 4H, Ph) ppm.

Ejemplo de Preparación Comparativo 1**Síntesis de dicloro-2,6-diisopropilfenoxipentametilciclopentadieniltitanio(IV)**

Se repitió el Ejemplo de Preparación 1, excepto que se usó 2,6-diisopropilfenol (0,93 g, 5,05 mmol, Aldrich) en lugar de 2-fenilfenol y que el sólido obtenido se disolvió en tolueno y se recrystalizó a -15°C. Se obtuvieron 1,83 g (rendimiento: 84%) de cristal de color naranja.

RMN-¹H (C₆D₆): δ = 1,31 (d, 12H, CH(CH₃)₂, ³J_{H-H} = 7Hz), 1,94 (s, 15H, C(CH₃)₅), 3,44 (m, 2H, CH(CH₃)₂), 7,11 (m, 3H, Ph).

Ejemplo de Preparación Comparativo 2**Síntesis de dicloro-2,6-di-tercbutilfenoxipentametilciclopentadieniltitanio(IV)**

Se repitió el Ejemplo de Preparación 1, excepto que se usó 2,6-di-terc-butilfenol (1,07 g, 5,05 mmol, Aldrich) en lugar de 2-fenilfenol y que el sólido obtenido se disolvió en tolueno y se recrystalizó a -15°C. Se obtuvieron 1,88 g (rendimiento: 81%) de cristal de color amarillo.

RMN-¹H (C₆D₆): δ = 1,44 (s, 18H, C(CH₃)₃), 1,82 (s, 15H, C(CH₃)₅), 6,82 (t, 1H, Ph, ³J_{H-H} = 7Hz), 7,16 (d, 1H, Ph, ³J_{H-H} = 7Hz),

Ejemplo de Preparación Comparativo 3**Síntesis de dicloro-2,6-difenilfenoxipentametilciclopentadieniltitanio(IV)**

Se repitió el Ejemplo de Preparación 1, excepto que se usó 2,6-difenilfenol (1,27 g, 5,05 mmol, Aldrich) en lugar de 2-fenilfenol y que el sólido obtenido se disolvió en tolueno y se recrystalizó a -15°C. Se obtuvieron 1,97 g (rendimiento: 78%) de cristal de color amarillo.

RMN-¹H (C₆D₆): δ = 1,46 (s, 15H, C(CH₃)₃), 6,92 (t, 3H, Ph, ³J_{H-H} = 7Hz), 7,16 (m, 4H, Ph), 7,33 (t, 4H, Ph, ³J_{H-H} = 7Hz), 7,64 (d, 4H, Ph, ³J_{H-H} = 7Hz).

Ejemplo 1

Se introdujeron 100 ml de ciclohexano en un reactor de acero inoxidable de 200 ml suficientemente seco y se purgó con nitrógeno.

A continuación, se agregaron 3 ml de mMAO-7 (Azko-Nobel) en solución de tolueno 45 mM. Después de calentar el reactor a 140°C, el reactor se llenó con etileno. Secuencialmente, se agregaron 0,5 ml de dicloro-2-metilfenoxipentametilciclopentadieniltitanio(IV) (solución en tolueno 1,0 mM) sintetizado en el Ejemplo de Preparación 1 y 0,3 ml de borato de trifenilmetiliniumtetraquispentafluorofenilo (99%, Boulder Scientific) en solución de tolueno 5 mM, para iniciar la polimerización. La presión de etileno se mantuvo a 2940 kPa. Dentro de los 2 minutos de reacción, la temperatura del reactor alcanzó 181°C. Diez minutos después del comienzo de la reacción, se agregaron 10 ml de etanol (solución en HCl al 10% en volumen) para terminarla polimerización. Después de agitación durante 4 horas usando 1.500 ml de etanol, el producto de reacción se filtró y separó. El producto de reacción recogido se secó en una estufa de vacío a 60°C durante 8 horas. Se obtuvieron 4,3 g de polímero. El polímero tenía un punto de fusión de 139,3°C, un índice de fusión no superior a 0,001 g/10 min, un peso molecular promedio en peso de 224.600 y una distribución del peso molecular de 2,95 (cromatografía de gel).

Ejemplo 2

La polimerización se llevó a cabo de la misma manera que el Ejemplo 1, excepto que se usaron 1,0 ml de dicloro-2-metilfenoxipentametilciclopentadieniltitanio(IV) (solución en tolueno 1,0 mM) sintetizado en el Ejemplo de Preparación 1. Dentro de los 2 minutos de reacción, la temperatura del reactor alcanzó 177°C. Se obtuvieron 6,4 g de polímero seco. El polímero tenía un punto de fusión de 118,7°C, un índice de fusión de 1,7 g/10 min, un peso molecular promedio en peso de 139.000 y una distribución del peso molecular de 2,5 (cromatografía de gel).

Además, tenía una densidad de 0,9052 y un contenido en 1-octeno de 14,4% en peso.

Ejemplo 3

La polimerización se llevó a cabo de la misma manera que el Ejemplo 1, excepto que se usaron 1,0 ml de cloruro de bis(2-metilfenoxipentametilciclopentadieniltitanio(IV) (solución en tolueno 1,0 mM) sintetizado en el Ejemplo de Preparación 2 y 0,5 ml de borato de trifenilmetiliniumtetraquispentafluorofenilo (99%, Boulder Scientific) en solución de tolueno 5 mM. Dentro de los 2 minutos de reacción, la temperatura del reactor alcanzó 182°C.

Se obtuvieron 5,3 g de polímero seco. El polímero tenía un punto de fusión de 139,3°C, un índice de fusión no superior a 0,001 g/10 min, un peso molecular promedio en peso de 272.000 y una distribución del peso molecular de 2,18 (cromatografía de gel).

Ejemplo 4

La polimerización se llevó a cabo de la misma manera que el Ejemplo 1, excepto que se usaron 0,5 ml de dicloro-2-isopropilfenoxipentametilciclopentadieniltitanio(IV) (solución en tolueno 1,0 mM) sintetizado en el Ejemplo de Preparación 3.

- 5 Dentro de los 2 minutos de reacción, la temperatura del reactor alcanzó 173°C. Se obtuvieron 5,1 g de polímero seco. El polímero tenía un punto de fusión de 138,6°C, un índice de fusión no superior a 0,001 g/10 min, un peso molecular promedio en peso de 460.300 y una distribución del peso molecular de 4,4 (cromatografía de gel).

Ejemplo 5

- 10 La polimerización se llevó a cabo de la misma manera que el Ejemplo 2, excepto que se usaron 1,0 ml de dicloro-2-isopropilfenoxipentametilciclopentadieniltitanio(IV) (solución en tolueno 1,0 mM) sintetizado en el Ejemplo de Preparación 3.

Dentro de los 2 minutos de reacción, la temperatura del reactor alcanzó 184°C. Se obtuvieron 5,2 g de polímero seco.

El polímero tenía un punto de fusión de 118,7°C, un índice de fusión de 3,7 g/10 min, un peso molecular promedio en peso de 139.000 y una distribución del peso molecular de 2,5 (cromatografía de gel).

- 15 Además, tenía una densidad de 0,9022 y un contenido en 1-octeno de 15,9% en peso.

Ejemplo 6

- 20 La polimerización se llevó a cabo de la misma manera que el Ejemplo 1, excepto que se usaron 4 ml de mMAO-7 (Azko-Nobel) en solución de tolueno 45 mM, 1,0 ml de cloruro de bis(2-isopropilfenoxi-pentametilciclopentadieniltitanio(IV) (solución en tolueno 1,0 mM) sintetizado en el Ejemplo de Preparación 4 y 0,5 ml de borato de trifenilmetiliniumtetraquispentafluorofenilo (99%, Boulder Scientific) en solución de tolueno 5 mM. Dentro de los 2 minutos de reacción, la temperatura del reactor alcanzó 179°C.

Se obtuvieron 5,6 g de polímero seco. El polímero tenía un punto de fusión de 137,7°C, un índice de fusión no superior a 0,001 g/10 min, un peso molecular promedio en peso de 240.300 y una distribución del peso molecular de 2,13 (cromatografía de gel).

Ejemplo 7

- 25 La polimerización se llevó a cabo de la misma manera que el Ejemplo 2, excepto que se usaron 1,0 ml de cloruro de bis(2-isopropilfenoxipentametilciclopentadieniltitanio(IV) (solución en tolueno 1,0 mM) sintetizado en el Ejemplo de Preparación 4. Dentro de los 2 minutos de reacción, la temperatura del reactor alcanzó 174°C. Se obtuvieron 5,0 g de polímero seco. El polímero tenía un punto de fusión de 118,7°C, un índice de fusión de 1,2 g/10 min, un peso molecular promedio en peso de 139.000 y una distribución del peso molecular de 2,5 (cromatografía de gel). Además, tenía una densidad de 0,9024 y un contenido en 1-octeno de 15,8% en peso.

Ejemplo 8

- 35 La polimerización se llevó a cabo de la misma manera que el Ejemplo 1, excepto que se usaron 1,0 ml de dicloro-2-terc-butilfenoxipentametilciclopentadieniltitanio(IV) (solución en tolueno 1,0 mM) sintetizado en el Ejemplo de Preparación 5. Dentro de los 2 minutos de reacción, la temperatura del reactor alcanzó 186°C. Se obtuvieron 5,7 g de polímero seco. El polímero tenía un punto de fusión de 138,6°C, un índice de fusión no superior a 0,001 g/10 min, un peso molecular promedio en peso de 289.300 y una distribución del peso molecular de 2,3 (cromatografía de gel).

Ejemplo 9

- 40 La polimerización se llevó a cabo de la misma manera que el Ejemplo 2, excepto que se usaron 1,0 ml de dicloro-2-isopropilfenoxipentametilciclopentadieniltitanio(IV) (solución en tolueno 1,0 mM) sintetizado en el Ejemplo de Preparación 5.

Dentro de los 2 minutos de reacción, la temperatura del reactor alcanzó 178°C. Se obtuvieron 4,9 g de polímero seco.

- 45 El polímero tenía un punto de fusión de 118,7°C, un índice de fusión de 2,4 g/10 min, un peso molecular promedio en peso de 139.000 y una distribución del peso molecular de 2,5 (cromatografía de gel). Además, tenía una densidad de 0,9074 y un contenido en 1-octeno de 13,3% en peso.

Ejemplo Comparativo 1

La polimerización se llevó a cabo de la misma manera que el Ejemplo 8, excepto que se usaron 1,0 ml de dicloro-2,6-diisopropilfenoxipentametilciclopentadieniltitanio(IV) (solución en tolueno 1,0 mM) sintetizado en el Ejemplo de Preparación Comparativo 1. Dentro de los 2 minutos de reacción, la temperatura del reactor alcanzó 162°C. Se obtu-

vieron 3,9 g de polímero seco. El polímero tenía un punto de fusión de 138,9°C, un índice de fusión no superior a 0,001 g/10 min, un peso molecular promedio en peso de 264.300 y una distribución del peso molecular de 2,8 (cromatografía de gel).

Ejemplo Comparativo 2

- 5 La polimerización se llevó a cabo de la misma manera que el Ejemplo 2, excepto que se usaron 1,0 ml de dicloro-2,6-diisopropilfenoxipentametilciclopentadieniltitanio(IV) (solución en tolueno 1,0 mM) sintetizado en el Ejemplo de Preparación Comparativo 1. Dentro de los 2 minutos de reacción, la temperatura del reactor alcanzó 163°C. Se obtuvieron 3,5 g de polímero seco. El polímero tenía un punto de fusión de 118,7°C, un índice de fusión de 1,3 g/10 min, un peso molecular promedio en peso de 139.000 y una distribución del peso molecular de 2,5 (cromatografía de gel).
- 10 Además, tenía una densidad de 0,9061 y un contenido en 1-octeno de 13,9% en peso.

Ejemplo Comparativo 3

- 15 La polimerización se llevó a cabo de la misma manera que el Ejemplo 8, excepto que se usaron 1,0 ml de dicloro-di-terc-butilfenoxipentametilciclopentadieniltitanio(IV) (solución en tolueno 1,0 mM) sintetizado en el Ejemplo de Preparación Comparativo 2. Dentro de los 2 minutos de reacción, la temperatura del reactor alcanzó 161°C. Se obtuvieron 3,0 g de polímero seco. El polímero tenía un punto de fusión de 138,9°C, un índice de fusión no superior a 0,001 g/10 min, un peso molecular promedio en peso de 252.300 y una distribución del peso molecular de 2,9 (cromatografía de gel).

Ejemplo Comparativo 4

- 20 La polimerización se llevó a cabo de la misma manera que el Ejemplo 2, excepto que se usaron 1,0 ml de dicloro-2,6-di-terc-butilfenoxipentametilciclopentadieniltitanio(IV) (solución en tolueno 1,0 mM) sintetizado en el Ejemplo de Preparación Comparativo 2. Dentro de los 2 minutos de reacción, la temperatura del reactor alcanzó 161°C. Se obtuvieron 3,0 g de polímero seco. El polímero tenía un punto de fusión de 118,7°C, un índice de fusión de 0,5 g/10 min, un peso molecular promedio en peso de 139.000 y una distribución del peso molecular de 2,5 (cromatografía de gel).
- Además, tenía una densidad de 0,9115 y un contenido en 1-octeno de 11,0% en peso.

Ejemplo Comparativo 5

- 25 La polimerización se llevó a cabo de la misma manera que el Ejemplo 8, excepto que se usaron 1,0 ml de dicloro-2,6-difenilfenoxipentametilciclopentadieniltitanio(IV) (solución en tolueno 1,0 mM) sintetizado en el Ejemplo de Preparación Comparativo 3. Dentro de los 2 minutos de reacción, la temperatura del reactor alcanzó 161°C. Se obtuvieron 4,0 g de polímero seco. El polímero tenía un punto de fusión de 137,9°C, un índice de fusión no superior a 0,001 g/10 min, un peso molecular promedio en peso de 360.900 y una distribución del peso molecular de 2,5 (cromatografía de gel).
- 30

Ejemplo Comparativo 6

- 35 La polimerización se llevó a cabo de la misma manera que el Ejemplo 2, excepto que se usaron 1,0 ml de dicloro-2,6-difenilfenoxipentametilciclopentadieniltitanio(IV) (solución en tolueno 1,0 mM) sintetizado en el Ejemplo de Preparación Comparativo 3. Dentro de los 2 minutos de reacción, la temperatura del reactor alcanzó 160°C. Se obtuvieron 2,9 g de polímero seco. El polímero tenía un punto de fusión de 118,7°C, un índice de fusión de 0,21 g/10 min, un peso molecular promedio en peso de 139.000 y una distribución del peso molecular de 2,5 (cromatografía de gel).
- Además, tenía una densidad de 0,9138 y un contenido en 1-octeno de 10,1% en peso.

Tabla 1

	Catalizador	Cantidad de catalizador (μmol)	Temperatura de polimerización, inicial (°C)	Temperatura de polimerización más alta (°C)	Polímero (g)	M _w (g/mol)	M _w /M _n
Ej. 1	Ej. Prep. 1	0,5	140	173	4,3	224.000	2,95
Ej. 3	Ej. Prep. 2	1,0	140	182	5,3	272.000	2,18
Ej. 4	Ej. Prep. 3	0,5	140	173	5,1	480.000	4,40
Ej. 6	Ej. Prep. 4	1,0	140	179	5,6	240.000	2,13
Ej. 8	Ej. Prep. 5	1,0	140	186	5,7	289.000	2,30
Ej. Comp. 1	Ej. Prep. Comp. 1	1,0	140	162	3,9	264.000	2,8

Tabla 1 (Cont.)

	Catalizador	Cantidad de catalizador (μmol)	Temperatura de polimerización, inicial ($^{\circ}\text{C}$)	Temperatura de polimerización más alta ($^{\circ}\text{C}$)	Polímero (g)	M_w (g/mol)	M_w/M_n
Ej. Comp. 3	Ej. Prep. Comp.2	1,0	140	161	3,0	252.000	2,9
Ej. Comp. 5	Ej. Prep. Comp.3	1,0	140	163	4,0	260.000	2,5

Tabla 2

	Catalizador	Cantidad de catalizador (mol)	Cantidad de inyección de 1-octeno (ml)	Temperatura de polimerización, inicial ($^{\circ}\text{C}$)	Temperatura de polimerización más alta ($^{\circ}\text{C}$)	Polímero (g)	IF (g/10 min)	Contenido en octeno (% en peso)
Ej. 2	Ej, Prep. 1	1,0	8	140	177	6,4	1,7	14,4
Ej. 5	Ej, Prep. 3	1,0	8	140	184	5,2	3,7	15,9
Ej. 7	Ej, Prep. 4	1,0	8	140	174	5,0	1,2	15,8
Ej. 9	Ej, Prep. 5	1,0	8	140	178	4,9	2,4	13,3
Ej. Comp. 2	Ej, Prep. Comp. 1	1,0	8	140	163	3,5	1,3	13,9
Ej. Comp. 4	Ej, Prep. Comp. 2	1,0	8	140	161	3,0	0,5	11,0
Ej. Comp. 6	Ej, Prep. Comp. 3	1,0	8	140	160	2,9	0,2	10,1

- 5 Como puede observarse a partir de las Tablas 1 y 2, la homopolimerización de etileno y la copolimerización de etileno y 1-octeno fueron más eficaces en rendimiento de polímero en los Ejemplos 1-9 bajo condición de polimerización a alta temperatura de 140°C , que los Ejemplos Comparativos 1-6. Además, los copolímeros de olefina que tenían un contenido en 1-octeno mayor se prepararon bajo la misma condición.

Aplicabilidad industrial

- 10 El complejo de metal de transición de acuerdo con la presente invención y la composición de catalizador que comprende el mismo, puede sintetizarse con alto rendimiento usando materias primas respetuosas con el medio ambiente y fácilmente manejables. Además, pueden usarse en una polimerización en solución llevada a cabo a una alta temperatura, para proporcionar polímeros de olefina de alto peso molecular con alta capacidad catalítica. Además, son útiles en la preparación de copolímeros de α -olefina de alto grado.
- 15 De acuerdo con ello, son más prácticos que los catalizadores de un solo sitio a base de no metalloceno conocidos anteriormente y son útiles en la preparación de homopolímeros de etileno o copolímeros de etileno y α -olefinas que tienen diversas propiedades físicas.

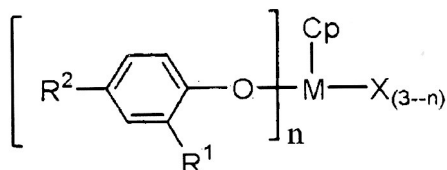
REIVINDICACIONES

1. Una composición de catalizador de metal de transición para la preparación de un homopolímero de etileno o un copolímero de etileno y una α -olefina que comprende:

un complejo de metal de transición representado por la Fórmula 1 siguiente; y

- 5 un co-catalizador de alquilaluminóxano o de organoaluminio, un co-catalizador de compuesto de boro o una mezcla de los mismos:

[Fórmula 1]



en la que M es un metal de transición del grupo IV;

- 10 Cp es capaz de formación de un enlace η^5 con M, y es un anillo de ciclopentadienilo no sustituido o sustituido por alquilo de C₁-C₂₀, arilo de C₆-C₃₀, alquenilo de C₂-C₂₀ o arilo de C₆-C₃₀ alquilo de C₁-C₂₀, o un anillo fusionado no sustituido o sustituido por alquilo de C₁-C₂₀, arilo de C₆-C₃₀, alquenilo de C₂-C₂₀ o arilo de C₆-C₃₀ alquilo de C₁-C₂₀ conteniendo un anillo ciclopentadienilo;

R¹ es alquilo de C₁-C₂₀;

- 15 R² es hidrógeno;

n es un número entero 1 ó 2; y

- 20 X es independientemente halógeno, alquilo de C₁-C₂₀, cicloalquilo de C₃-C₂₀, arilo de C₆-C₃₀ alquilo de C₁-C₂₀, alcoxi de C₁-C₂₀, alquilsiloxi de C₃-C₂₀, alquilo de C₁-C₂₀-amino sustituido o arilo de C₆-C₃₀-amino sustituido, alquilo de C₁-C₂₀-fosfino sustituido o arilo de C₆-C₃₀-fosfino sustituido, o alquilo de C₁-C₂₀-mercapto sustituido.

2. La composición de catalizador de metal de transición para la preparación de un homopolímero de etileno o un copolímero de etileno y una α -olefina de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el co-catalizador de alquilaluminóxano o de organoaluminóxano está seleccionado entre el grupo que consiste en metilaluminóxano, metilaluminóxano modificado, tetraisobutilaluminóxano, trialquilaluminio, trimetilaluminio, trisobutilaluminio y una mezcla de los mismos.

3. La composición de catalizador de metal de transición para la preparación de un homopolímero de etileno o un copolímero de etileno y una α -olefina de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, en la que la proporción del metal de transición al co-catalizador es de 1: 50 hasta 1: 5.000, en base a la relación molar de metal de transición (M) : aluminio.

4. La composición de catalizador de metal de transición para la preparación de un homopolímero de etileno o un copolímero de etileno y una α -olefina de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el co-catalizador de compuesto de boro está seleccionado entre el grupo que consiste en borato de N,N-dimetilanilinio tetraquispentafluorofenilo y borato de trifenilmetilinio tetraquispentafluorofenilo.

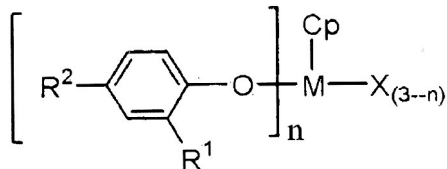
5. La composición de catalizador de metal de transición para la preparación de un homopolímero de etileno o un copolímero de etileno y una α -olefina de acuerdo con la reivindicación 1 ó 4, en la que la proporción del metal de transición al co-catalizador es de 1: 0,5-5 : 25-500, en base a la relación molar de metal de transición (M) : boro : aluminio.

6. Un procedimiento de preparación de un homopolímero de etileno o un copolímero de etileno y una α -olefina usando la composición de catalizador de metal de acuerdo con la reivindicación 1, en el que un comonomero polimerizado con el etileno es al menos uno seleccionado entre el grupo que consiste en propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-deceno, 1-undeceno, 1-dodeceno, 1-tetradeceno, 1-hexadeceno y 1-eicoseno, y el contenido de etileno en el copolímero de etileno y una α -olefina es al menos del 60% en peso.

7. El procedimiento de preparación de un homopolímero de etileno o un copolímero de etileno y una α -olefina de acuerdo con la reivindicación 6, en el que una polimerización se lleva a cabo en un sistema de polimerización a una presión de 588-14.700 kPa y una temperatura de polimerización de 80-250°C.

8. Un homopolímero de etileno o un copolímero de etileno y una α -olefina preparado usando el complejo de metal de transición representado por la Fórmula 1 siguiente, como catalizador:

[Fórmula 1]



5 en la que

M es un metal de transición del grupo IV;

10 Cp es capaz de formación de un enlace η^5 con M, y es un anillo de ciclopentadienilo no sustituido o sustituido por alquilo de C₁-C₂₀, arilo de C₆-C₃₀, alquenilo de C₂-C₂₀ o arilo de C₆-C₃₀ alquilo de C₁-C₂₀, o un anillo fusionado no sustituido o sustituido por alquilo de C₁-C₂₀, arilo de C₆-C₃₀, alquenilo de C₂-C₂₀ o arilo de C₆-C₃₀ alquilo de C₁-C₂₀ que contiene un anillo ciclopentadienilo;

R¹ es alquilo de C₁-C₂₀;

R² es hidrógeno;

n es un número entero 1 ó 2; y

15 X es independientemente halógeno, alquilo de C₁-C₂₀, cicloalquilo de C₃-C₂₀, arilo de C₆-C₃₀ alquilo de C₁-C₂₀, alcoxi de C₁-C₂₀, alquilsiloxi de C₃-C₂₀, alquilo de C₁-C₂₀-amino sustituido o arilo de C₆-C₃₀-amino sustituido, alquilo de C₁-C₂₀-fosfino sustituido o arilo de C₆-C₃₀-fosfino sustituido, o alquilo de C₁-C₂₀-mercapto sustituido.

9. Un homopolímero de etileno o un copolímero de etileno y una α -olefina preparado usando el complejo de metal de transición de acuerdo con la reivindicación 1.

20

Figura 1

