

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 989 772**

51 Int. Cl.:

C07F 5/02 (2006.01) **C07F 17/00** (2006.01)
C07C 211/64 (2006.01)
C08F 110/02 (2006.01)
C08F 210/16 (2006.01)
C08F 4/6592 (2006.01)
C08F 4/52 (2006.01)
C08F 4/659 (2006.01)
C08F 4/646 (2006.01)
C08F 2/38 (2006.01)
C07C 251/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.02.2020** **PCT/IB2020/051519**
 87 Fecha y número de publicación internacional: **03.09.2020** **WO20174346**
 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.02.2020** **E 20762870 (2)**
 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.07.2024** **EP 3904360**

54 Título: **Novedoso compuesto de tetraarilborato, composición catalizadora que lo comprende y método para preparar homopolímeros o copolímeros de etileno y alfa-olefina utilizando el mismo**

30 Prioridad:

28.02.2019 KR 20190024356
20.02.2020 KR 20200020828

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
27.11.2024

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

SHIN, DONGCHEOL;
OH, YEONOCK y
KIM, MIJI

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 989 772 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

Novedoso compuesto de tetraarilborato, composición catalizadora que lo comprende y método para preparar homopolímeros o copolímeros de etileno y alfa-olefina utilizando el mismo

[Campo técnico]

La presente invención se refiere a un compuesto de tetraarilborato, una composición catalizadora que incluye el mismo, y un método para preparar un homopolímero de etileno o un copolímero de etileno- α -olefina utilizando el mismo.

[Antecedentes de la invención]

Convencionalmente, en la preparación de un homopolímero de etileno o un copolímero de etileno- α -olefina, se ha utilizado un sistema catalizador denominado Ziegler-Natta que incluye un componente catalizador principal de un compuesto de titanio o vanadio, y un componente co-catalizador de un compuesto de alquilaluminio. Sin embargo, aunque el sistema catalizador Ziegler-Natta tiene una elevada actividad en la polimerización del etileno, presenta deméritos en el sentido de que, generalmente, un polímero producido tiene una amplia distribución de peso molecular debido a un sitio activo catalizador heterogéneo y, en particular, un copolímero de etileno- α -olefina tiene una distribución de composición no uniforme.

Recientemente se ha desarrollado un sistema catalizador denominado metalloceno que incluye un compuesto metalloceno de metales de transición del Grupo 4 de la tabla periódica, tales como titanio, zirconio y hafnio, y metilaluminoxano como un co-catalizador. Dado que el sistema catalizador de metalloceno es un catalizador homogéneo que tiene un único sitio activo catalizador, tiene propiedades que permiten preparar polietileno con una distribución de peso molecular estrecha y una distribución de composición uniforme en comparación con el sistema catalizador Ziegler-Natta convencional. Por ejemplo, del Documento de patente 1 al Documento de patente 10 divulgan que un compuesto de metalloceno se activa con un co-catalizador, metilaluminoxano para polimerizar etileno con alta actividad, preparando así polietileno que tiene una distribución de peso molecular (M_w/M_n) en un rango de 1,5 a 2,0. Sin embargo, es difícil obtener un polímero de alto peso molecular con el sistema catalizador. En particular, se sabe que cuando el sistema catalizador se aplica a un método de polimerización en disolución llevado a cabo a una temperatura elevada de 100 °C o más, se reduce rápidamente la actividad de polimerización y predomina una reacción de β -deshidrogenación, por lo que el sistema catalizador no es adecuado para preparar un polímero de alto peso molecular que tenga un peso molecular promedio en peso (M_w) de 100.000 o más.

Mientras tanto, como un sistema catalizador capaz de preparar un polímero de alto peso molecular con una elevada actividad catalizadora en la homopolimerización del etileno o la copolimerización del etileno y una α -olefina en condiciones de polimerización en disolución, se ha publicado un catalizador no a base de metalloceno de geometría restringida (también conocido como un catalizador de sitio activo único) que tiene un metal de transición conectado en forma de anillo. El Documento de patente 11 y el Documento de patente 12 sugieren un ejemplo en el que un grupo amida está unido a un ligando de ciclopentadieno en forma de anillo, y el Documento de patente 13 muestra un ejemplo de catalizador que une un ligando a base de fenol a un ligando de ciclopentadieno en forma de anillo, como un compuesto donador de electrones. Aunque este catalizador de geometría restringida tiene una reactividad significativamente mejorada con α -olefinas más altas debido al menor efecto de impedimento estérico del propio catalizador, es comercialmente importante estudiar un catalizador que proporcione una actividad excelente, excelentes propiedades de copolimerización y similares a una temperatura elevada, así como un método para activar el catalizador.

Además, como parte de un estudio sobre un sistema catalizador capaz de preparar un polímero con una elevada actividad molecular y catalizadora en un homopolímero de etileno o un copolímero de etileno- α -olefina en condiciones de polimerización en disolución, del Documento de patente 14 al Documento de patente 17 divulgan un sistema catalizador que incluye un co-catalizador proporcionado en estado disperso o suspensión acuosa. Los co-catalizadores divulgados en los Documentos de Patente anteriores se suministran al reactor como una disolución catalizadora que contiene una disolución de tolueno, etc., y se suministran al reactor de forma continua o discontinua con el compuesto de metalloceno. En el caso de emplear un sistema catalizador proporcionado en estado sólido, puede provocar un fallo en un dispositivo de suministro como una bomba utilizada en un proceso de producción a gran escala, lo que puede interrumpir un funcionamiento estable. Además, dado que es necesario utilizar un disolvente a base de hidrocarburos aromáticos, tal como el tolueno, por lo que respecta a la solubilidad del sistema catalizador, éste permanece en un homopolímero de etileno o un copolímero de etileno- α -olefina, y similares, que es el producto final, causando olores, por lo que se requiere un proceso adicional para eliminarlo. Bajo el trasfondo de dicho estudio, existe una necesidad continua de estudios para resolver los problemas del sistema catalizador descrito anteriormente y para proporcionar un sistema catalizador capaz de preparar un polímero de alto peso molecular que tenga una elevada actividad catalizadora en la homopolimerización del etileno o la copolimerización del etileno y una α -olefina en condiciones de polimerización en disolución.

(Documento de patente 1) Publicación de solicitud de patente europea No. 320.762 (21 de junio de 1989)

(Documento de patente 2) Publicación de solicitud de patente europea No. 372.632 (13 de junio de 1990)
 (Documento de patente 3) Publicación de patente japonesa abierta al público No. (Sho) 63-092621 (23 de abril de 1988)
 (Documento de patente 4) Publicación de patente japonesa abierta al público No. (Hei) 02-84405 (26 de marzo de 1990)
 (Documento de patente 5) Publicación de patente japonesa abierta al público No. (Hei) 03-2347 (8 de enero de 1991)
 (Documento de patente 6) Publicación de patente europea No. 0416815 (13 de marzo de 1991)
 (Documento de patente 7) Publicación de patente europea No. 0420436 (3 de abril de 1991)
 (Documento de patente 8) Publicación de patente europea No. 0842939 (20 de mayo de 1998)
 (Documento de patente 9) WO 98/06728 (19 de febrero de 1998)
 (Documento de patente 10) PCT 01/42315 (14 de junio de 2001)
 (Documento de patente 11) Publicación de patente europea No. 0416815 (13 de agosto de 1997)
 (Documento de patente 12) Publicación de patente europea No. 0420436 (14 de agosto de 1996)
 (Documento de patente 13) Publicación de patente europea No. 0842939 (20 de mayo de 1998)
 (Documento de patente 14) Publicación de patente europea No. 0889062 (7 de enero de 1999)
 (Documento de patente 15) Publicación de patente europea No. 0887355 (30 de diciembre de 1998)
 (Documento de patente 16) Patente de EE. UU. No. 6613850 (2 de septiembre de 2003)
 (Documento de patente 17) Patente de EE. UU. No. 6660816 (19 de julio de 2001)

Kittichote Musikabhumma et al., Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, Vol. 208, No. 1-2, p. 73-81 divulga $[\text{Ph}_3\text{C}(\text{NC}_5\text{H}_5)][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ y su uso como activador en la polimerización del etileno.

[Divulgación]

[Problema técnico]

Para superar los problemas anteriores del estado de la técnica, los presentes inventores llevaron a cabo un amplio estudio y, como resultado, descubrieron que un compuesto de tetraarilborato que incluye cationes de estructuras de alquilidenanilinio puede utilizarse como co-catalizador para aumentar la solubilidad en un disolvente alifático a base de hidrocarburos y mejorar eficazmente la actividad de un catalizador de sitio activo único, completando así la presente invención.

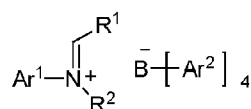
Una realización de la presente invención está dirigida a proporcionar un nuevo compuesto de tetraarilborato que sea útil como co-catalizador para preparar un homopolímero de etileno o un copolímero de etileno- α -olefina, y una composición catalizadora que incluya el compuesto de tetraarilborato y un catalizador de sitio activo único.

Otra realización de la presente invención está dirigida a proporcionar un método para preparar un homopolímero de etileno o un copolímero de etileno- α -olefina de forma económica desde un punto de vista comercial, utilizando la composición catalizadora.

[Solución técnica]

En un aspecto general, se proporciona un compuesto de tetraarilborato representado por la siguiente Fórmula 1:

[Fórmula 1]



en donde

B es un átomo de boro;
 Ar¹ es arilo de (C6-C30), en donde el arilo de Ar¹ puede estar además sustituido por uno o más sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en alquilo de (C1-C30), haloalquilo de (C1-C30) y arilo de (C6-C30)-alquilo de (C1-C30);
 Ar² es un arilo de (C6-C30) sustituido por flúor;
 R¹ es alquilo de (C1-C30); y
 R² es alquilo de (C1-C30).

En otro aspecto general, se proporciona una composición catalizadora de metal de transición para preparar un homopolímero de etileno o un copolímero de etileno- α -olefina que incluye: el compuesto de tetraarilborato de Fórmula 1; un catalizador de sitio activo único que incluye un metal de transición del Grupo 4; y un compuesto de aluminio.

En otro aspecto general, se proporciona un método para preparar un homopolímero de etileno o un copolímero de etileno- α -olefina utilizando la composición catalizadora de metal de transición para preparar el homopolímero de etileno o el copolímero de etileno- α -olefina.

En otro aspecto general, se proporciona un método para preparar un homopolímero de etileno o un copolímero de etileno- α -olefina que incluye: inyectar una composición activadora de catalizador que incluya el compuesto de tetraarilborato de Fórmula 1 y un disolvente orgánico utilizado en el paso de preparación del compuesto de tetraarilborato, sin un proceso de separación; inyectar una disolución de catalizador de sitio activo único que incluya un metal de transición del Grupo 4; inyectar una disolución de compuesto de aluminio; e inyectar etileno.

[Efectos ventajosos]

El compuesto de tetraarilborato de acuerdo con la presente invención tiene una alta solubilidad en un disolvente a base de hidrocarburos y posee una excelente estabilidad térmica para activar un catalizador de sitio activo único incluso a alta temperatura. En particular, el compuesto de tetraarilborato puede disolverse completamente en un disolvente a base de hidrocarburos alifáticos y no estar sujeto a limitación en la cantidad de uso por solubilidad. Además, debido a dicha solubilidad, un co-catalizador de tipo disolución puede no sólo facilitar el funcionamiento de un proceso comercial, sino también resolver los problemas causados por el uso del co-catalizador que se suministra en estado disperso o suspensión acuosa, que se ha señalado como un problema de la técnica anterior.

Además, un co-catalizador de tipo disolución puede mantener una alta actividad catalizadora incluso a una alta temperatura, tiene una excelente reactividad de copolimerización con etileno, α -olefinas, otros comonómeros y similares, y puede preparar un polímero de alto peso molecular con un alto rendimiento. Por lo tanto, el co-catalizador de tipo disolución tiene alta en combinación con un catalizador de sitio activo único, tales como varios metalocenos o no metalocenos.

Además, cuando se lleva a cabo una polimerización en disolución a una temperatura elevada, el grado de isomerización de las α -olefinas que tienen 4 o más átomos de carbono puede limitarse para reducir eficazmente el consumo de comonómeros como las α -olefinas. En consecuencia, se puede proporcionar de forma más económica un polímero de alto peso molecular a base de etileno que tenga diversas propiedades físicas, es decir, un polímero a base de etileno como un homopolímero de etileno o un copolímero de etileno- α -olefina.

[Mejor modelo]

El término "alquilo", tal y como se describe en la presente, hace referencia a un radical hidrocarburo saturado monovalente de cadena recta o ramificada que consiste únicamente en átomos de carbono e hidrógeno, y un ejemplo del radical alquilo incluye, pero no se limita a, metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, dodecilo, tetradecilo, hexadecilo, octadecilo y similares.

El término "arilo", tal y como se describe en la presente, se refiere a un radical orgánico derivado de un hidrocarburo aromático mediante la eliminación de un hidrógeno, incluyendo un sistema de anillos monocíclicos o fusionados que contenga convenientemente de 4 a 7, preferiblemente 5 o 6 átomos de anillo en cada anillo, e incluso una forma en la que una pluralidad de arilos estén unidos por un único enlace. Un sistema de anillos fusionados puede incluir un anillo alifático, tales como anillos saturados o parcialmente saturados, y necesariamente incluye uno o más anillos aromáticos. Además, el anillo alifático puede contener nitrógeno, oxígeno, azufre, carbonilo y similares en el anillo. Un ejemplo de radical arilo incluye, pero no se limita a, fenilo, naftilo, bifenilo, indenilo, fluorenilo, fenantrenilo, antraceno, trifenilenilo, pirenilo, crisenilo, naftaceno, 9,10-dihidroantraceno y similares.

El término "cicloalquilo", tal como se describe en la presente, se refiere a un radical carbocíclico saturado monovalente compuesto por uno o más anillos. Un ejemplo del radical cicloalquilo incluye, pero no se limita, ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo y similares.

El término "halo" o "halógeno", tal y como se describe en la presente, hace referencia al flúor, el cloro, el bromo, el yodo o similares.

El término "haloalquilo", tal como se describe en la presente, se refiere al alquilo sustituido por uno o más halógenos, y un ejemplo del mismo puede incluir, pero no se limita a, trifluorometilo y similares.

El término "arilo sustituido por flúor", tal y como se describe en la presente, se refiere al arilo sustituido por uno o más átomos de flúor, en donde "arilo" es tal y como se ha definido anteriormente.

El término "arilalquilo", tal como se describe en la presente, se refiere al alquilo sustituido por uno o más arilos, y un ejemplo del mismo puede incluir, pero no se limita a, bencilo y similares.

Los términos "alcoxi" y "ariloxi" se refieren a un radical *-O-alquilo y a un radical *-O-arilo, respectivamente, en

donde "alquilo" y "arilo" son como se han definido anteriormente.

El término "activador del catalizador" descrito en la presente puede interpretarse en el mismo sentido que el de co-catalizador, y el activador del catalizador descrito específicamente en la presente puede ser un compuesto representado por la siguiente Fórmula 1.

Los activadores de catalizadores, incluyendo las sales iónicas, para la activación de un catalizador de sitio activo único suelen tener la forma de sales iónicas. Con tales características estructurales, los activadores del catalizador son muy insolubles en un disolvente a base de hidrocarburos alifáticos, y se disuelven sólo en pequeña medida en un disolvente a base de hidrocarburos aromáticos.

Además, un monómero para la preparación de un polímero a base de etileno, tal como un homopolímero de etileno o un copolímero de etileno- α -olefina, se polimeriza preferiblemente en un disolvente a base de hidrocarburos alifáticos para reducir la miscibilidad con el disolvente y el contenido del hidrocarburo aromático en el polímero a base de etileno obtenido, sin embargo, el disolvente a base de hidrocarburos aromáticos se utilizó inevitablemente debido a los problemas descritos anteriormente.

Además, cuando se utiliza un disolvente a base de hidrocarburos aromáticos, tal como tolueno, éste permanece en el homopolímero de etileno o copolímero de etileno- α -olefina de alto peso molecular resultante, lo que provoca propiedades inferiores del polímero u olores desagradables.

En vista de estos problemas del estado de la técnica, el solicitante ha realizado repetidos estudios para un activador de catalizador que incluya sales iónicas que puedan ser capaces de polimerizar en disolución en un disolvente alifático a base de hidrocarburos y, como resultado, ha ideado un novedoso compuesto de tetraarilborato que tiene cationes de estructura alquilidenanilinio.

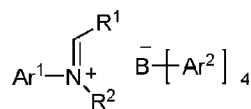
Dicho compuesto de tetraarilborato con cationes de estructura de alquilidenanilinio también tiene una alta solubilidad en un disolvente cíclico a base de hidrocarburos alifáticos, así como en un disolvente lineal a base de hidrocarburos alifáticos. En consecuencia, el compuesto de tetraarilborato es adecuado para su uso en un proceso de disolución continua en el que se requiere un control de una cantidad específica de un activador de catalizador. En particular, cuando se incluye el compuesto de tetraarilborato, se limita eficazmente una reacción de isomerización de α -olefinas.

Además, el compuesto de tetraarilborato que tiene cationes de estructura de alquilidenanilinio es excelente en estabilidad a altas temperaturas para ejercer un efecto excelente sobre la actividad del catalizador incluso a una temperatura de polimerización a alta temperatura de 160 °C o más y permitir su funcionamiento comercial, teniendo así un alto valor de utilización industrial.

A continuación, se describirán en detalle un compuesto de tetraarilborato de acuerdo con la presente invención y una composición catalizadora que incluye el mismo.

El compuesto de tetraarilborato de acuerdo con una realización ejemplar de la presente invención puede estar representado por la siguiente Fórmula 1:

[Fórmula 1]



en donde

B es un átomo de boro;

Ar¹ es arilo de (C6-C30), en donde el arilo de Ar¹ puede estar además sustituido por uno o más sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en alquilo de (C1-C30), haloalquilo de (C1-C30) y arilo de (C6-C30)-alquilo de (C1-C30);

Ar² es un arilo de (C6-C30) sustituido por flúor;

R¹ es alquilo de (C1-C30); y

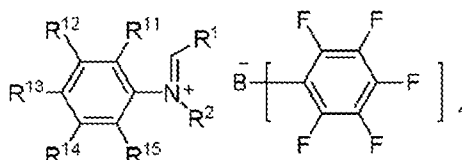
R² es alquilo de (C1-C30).

Como se ha descrito anteriormente, el compuesto de tetraarilborato tiene un uso de activador de catalizador para la activación de un catalizador principal para la preparación de un homopolímero de etileno o un copolímero de etileno- α -olefina. Específicamente, el compuesto de tetraarilborato incluye cationes de estructura alquilidenanilinio, implementando así una solubilidad mejorada en un disolvente a base de hidrocarburos alifáticos. Por consiguiente, presenta una actividad catalizadora potenciada en condiciones de polimerización en disolvente, en particular en

condiciones de polimerización en disolvente continuo, en un disolvente a base de hidrocarburos alifáticos para la preparación de un homopolímero de etileno o un copolímero de etileno- α -olefina.

Específicamente, el compuesto de tetraarilborato puede estar representado por la siguiente Fórmula 2:

[Fórmula 2]



en donde

- 10 B, R¹ y R² son los definidos en la Fórmula 1 de la reivindicación 1; y
R₁₁ a R₁₅ son cada uno independientemente hidrógeno, alquilo de (C1-C30), haloalquilo de (C1-C30), o arilo de (C6-C30)-alquilo de (C1-C30);
Más específicamente, en la Fórmula 1, al menos uno seleccionado entre R¹ y R² puede ser un alquilo de cadena larga, es decir, alquilo de (C8-C30).

- 15 A modo de ejemplo, en la Fórmula 2, R¹¹ a R¹⁵ pueden ser cada uno independientemente hidrógeno o alquilo de (C1-C30); al menos uno seleccionado de R¹ y R² puede ser un alquilo de cadena larga, en donde R¹ puede ser alquilo de (C8-C30), y R² puede ser alquilo de (C1-C30).

- 20 A modo de ejemplo, en la Fórmula 2, R¹¹ a R¹⁵ pueden ser cada uno independientemente hidrógeno o alquilo de (C1-C7); al menos uno seleccionado de R¹ y R² puede ser un alquilo de cadena larga, en donde R¹ puede ser alquilo de (C8-C30), y R² puede ser alquilo de (C8-C30).

- 25 A modo de ejemplo, en la Fórmula 2, R¹¹ a R¹⁵ pueden ser cada uno independientemente hidrógeno, metilo o etilo; al menos uno seleccionado de R¹ y R² puede ser un alquilo de cadena larga, en donde R¹ puede ser alquilo de (C8-C30), y R² puede ser alquilo de (C8-C30).

Más específicamente, en la Fórmula 1, R¹ y R² pueden ser cada uno independientemente alquilo de (C12-C30).

- 30 A modo de ejemplo, en la Fórmula 2, R¹¹ a R¹⁵ pueden ser cada uno independientemente hidrógeno, metilo o etilo; y R¹ y R² pueden ser alquilo de (C12-C30).

A modo de ejemplo, en la Fórmula 1, R¹ puede ser alquilo de (C15-C25), y R² puede ser alquilo de (C16-C26).

- 35 A modo de ejemplo, en la Fórmula 1, R¹ puede ser alquilo de (C15-C17), y R² puede ser alquilo de (C16-C18).

Además, un aspecto específico del compuesto de tetraarilborato representado por la Fórmula 1 puede incluir, pero no se limita a, borato de 4-metil-N-octadecil-N-octadecilidenanilinio tetrakis(pentafluorofenil)borato, borato de N-butil-N-butilidenanilinio tetrakis(pentafluorofenil)borato, N-tetradecil-N-tetradecilidenanilinio tetrakis(pentafluorofenil)borato, N-hexadecil-N-hexadecilidenanilinio tetrakis(pentafluorofenil)borato y N-octadecil-N-octadecilidenanilinio tetrakis(pentafluorofenil)borato y similares.

- 45 Preferiblemente, un ejemplo del compuesto tetraarilborato puede incluir N-tetradecil-N-tetradecilidenanilinio tetrakis(pentafluorofenil)borato, N-hexadecil-N-hexadecilidenanilinio tetrakis(pentafluorofenil)borato, 4-metil-N-octadecil-N-octadecilidenanilinio tetrakis(pentafluorofenil)borato y N-octadecil-N-octadecilidenanilinio tetrakis(pentafluorofenil)borato y similares, y más preferiblemente, un ejemplo del compuesto de tetraarilborato puede incluir N-tetradecil-N-tetradecilidenanilinio tetrakis(pentafluorofenil)borato, N-hexadecil-N-hexadecilidenanilinio tetrakis(pentafluorofenil)borato, N-octadecil-N-octadecilidenanilinio tetrakis(pentafluorofenil)borato y similares.

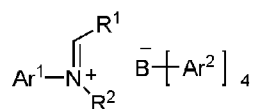
- 50 El compuesto de tetraarilborato de acuerdo con una realización ejemplar de la presente invención puede utilizarse como activador de catalizador para preparar un homopolímero de etileno y un copolímero a base de etileno seleccionado entre un copolímero de etileno- α -olefina, y similares. El compuesto de tetraarilborato tiene una solubilidad significativamente alta en un disolvente a base de hidrocarburos alifáticos, así como en un disolvente a base de hidrocarburos aromáticos. Además, el compuesto de tetraarilborato puede disolverse uniformemente y utilizarse en un disolvente alifático a base de hidrocarburos, y así, es posible realizar un funcionamiento estable del proceso de producción, así como aplicar una actividad catalizadora mejorada.

Además, incluso cuando el compuesto de tetraarilborato se aplica a un método de polimerización en disolución

llevado a cabo a una temperatura elevada de 100 °C o más, puede resultar ventajoso para preparar un polímero de alto peso molecular con una actividad catalizadora estable.

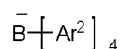
- 5 Además, el compuesto de tetraarilborato de acuerdo con una realización ejemplar de la presente invención puede prepararse haciendo reaccionar un compuesto representado por la Fórmula 4 siguiente con un compuesto representado por la Fórmula 5 siguiente en el disolvente a base de hidrocarburos. En este caso, el compuesto de tetraarilborato puede utilizarse como activador del catalizador sin separación ni purificación.

[Fórmula 1]

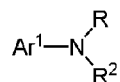


10

[Fórmula 4]



[Fórmula 5]



15 en donde

B es un átomo de boro;

Ar¹ es arilo de (C6-C30), en donde el arilo de Ar¹ puede estar además sustituido por uno o más sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en alquilo de (C1-C30), haloalquilo de (C1-C30) y arilo de (C6-C30)-alquilo de (C1-C30);

Ar² es un arilo de (C6-C30) sustituido por flúor;

R¹ es alquilo de (C1-C30);

R es alquilo de (C1-C30), en donde R tiene un átomo de carbono más que R¹; y

R² es alquilo de (C1-C30).

25

A modo de ejemplo, el disolvente a base de hidrocarburo puede ser uno o una mezcla de dos o más disolventes seleccionados entre un disolvente a base de hidrocarburo alifático lineal seleccionado del grupo que consiste en n-pentano, i-pentano, n-hexano, i-hexano, n-heptano, i-heptano, n-octano, i-octano, n-nonano, i-nonano, n-decano e i-decano; un disolvente a base de hidrocarburos alifáticos cíclicos seleccionado del grupo que consiste en ciclopentano, ciclohexano, metilciclohexano, dimetilciclohexano, etilciclohexano, p-mentano y decahidronaftaleno; y un disolvente a base de hidrocarburos aromáticos seleccionado del grupo que consiste en benceno, tolueno y xileno.

30

A modo de ejemplo, la reacción puede llevarse a cabo en condiciones de temperatura de 0 a 50 °C.

35

A modo de ejemplo, la reacción puede llevarse a cabo durante 10 a 120 minutos; sin embargo, no hay ninguna limitación siempre que la disolución en estado de dispersión o suspensión acuosa se disuelva completamente durante la reacción.

40

Como se ha descrito anteriormente, el compuesto de tetraarilborato de acuerdo con una realización ejemplar de la presente invención ejerce un efecto excelente en la activación de un catalizador de sitio activo único. En concreto, el catalizador de sitio activo único puede ser un catalizador de metalloceno.

45

Como ejemplo, el catalizador de sitio activo único puede incluir un metal de transición del grupo 4 de la tabla periódica, y estos metales de transición también pueden estar presentes en estado de oxidación formal de +2, +3 o +4.

50

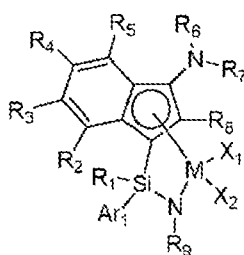
A modo de ejemplo, los ligandos adecuados para el catalizador de sitio activo único pueden incluir un grupo aniónico deslocalizado de unión n, y el grupo aniónico deslocalizado de unión π puede incluir un compuesto cíclico seleccionado entre derivados de ciclopentadienilo, derivados de indenilo y derivados de fluorenilo.

Específicamente, la composición catalizadora de metal de transición para preparar un homopolímero de etileno o un copolímero de etileno-α-olefina de acuerdo con una realización ejemplar de la presente invención puede incluir el compuesto de tetraarilborato descrito anteriormente; un catalizador de sitio activo único que incluya un metal de

transición del Grupo 4; y un compuesto de aluminio y similares.

Más específicamente, el catalizador de sitio activo único puede estar representado por la siguiente Fórmula A. El catalizador de sitio activo único es un compuesto de metal de transición basado en un grupo indenilo que tiene un sustituyente que contiene nitrógeno introducido en él, y tiene una estructura en la que un metal de transición del Grupo 4 de la tabla periódica como metal central está enlazado por un indeno o el grupo derivado del mismo que tiene una estructura plana rígida con electrones abundantes y ampliamente deslocalizados, y un sustituyente que contiene nitrógeno introducido en él; y un grupo amido que tiene un grupo sililo sustituido. En particular, el catalizador de sitio activo único tiene una característica estructural que incluye tanto un grupo alquilo o alquenoilo como un grupo arilo que inducen una solubilidad mejorada en un disolvente general a base de hidrocarburos, una actividad muy aumentada a alta temperatura y una distribución de peso molecular estrecha, no una distribución de peso molecular amplia que es una deficiencia de diastereómeros, en el grupo sililo que enlaza el indeno que tiene un sustituyente que contiene nitrógeno introducido en el mismo o el grupo derivado del mismo y el grupo amido, y, por lo tanto, es ventajoso para obtener una elevada eficacia del catalizador y un copolímero a base de etileno de alto peso molecular a alta temperatura, en combinación con el activador de catalizador o la composición activadora de catalizador de acuerdo con la invención.

[Fórmula A]



en donde

M es un metal de transición del Grupo 4 de la tabla periódica;

R₁ es alquilo de (C1-C30) o alquenoilo de (C2-C20), en donde el alquilo o alquenoilo de R₁ puede estar además sustituido por uno o más sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en halógeno, arilo de (C6-C30) y alquilo de (C1-C30)-arilo de (C6-C30);

Ar¹ es arilo de (C6-C30), en donde el arilo de Ar¹ puede estar además sustituido por uno o más sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en alquilo de (C1-C30), haloalquilo de (C1-C30) y arilo de (C6-C30)-alquilo de (C1-C30);

R₂ a R₅ son cada uno independientemente hidrógeno, alquilo de (C1-C30), alcoxi de (C1-C30), haloalquilo de (C1-C30), cicloalquilo (C3-C20), alquilo de (C1-C30)-arilo de (C6-C30), arilo de (C6-C30), ariloxi de (C6-C30), alquilo de (C1-C30)-ariloxi de (C6-C30), arilo de (C6-C30)-alquilo de (C1-C30), o (alquilo de (C1-C30)-arilo de (C6-C30))alquilo de (C1-C30), o R₂ a R₅ están unidos a un sustituyente adyacente para formar un anillo fusionado, en donde el anillo fusionado puede estar además sustituido por uno o más sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en alquilo de (C1-C30), alcoxi de (C1-C30), haloalquilo de (C1-C30), cicloalquilo (C3-C20), alquilo de (C1-C30)-arilo de (C6-C30), arilo de (C6-C30), ariloxi de (C6-C30), alquilo de (C1-C30)-ariloxi de (C6-C30), arilo de (C6-C30)-alquilo de (C1-C30), y (alquilo de (C1-C30)-arilo de (C6-C30))alquilo de (C1-C30);

R₉ es alquilo de (C1-C30), cicloalquilo de (C3-C20) o arilo de (C6-C30)-alquilo de (C1-C30);

R₆ y R₇ son cada uno independientemente alquilo de (C1-C30), haloalquilo de (C1-C30), cicloalquilo (C3-C20), arilo de (C6-C30), alquilo de (C1-C30)-arilo de (C6-C30), alcoxi de (C1-C30)-arilo de (C6-C30) o arilo de (C6-C30)-alquilo de (C1-C30), o R₆ y R₇ pueden estar unidos entre sí para formar un anillo, en donde el anillo puede estar además sustituido por uno o más sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en alquilo de (C1-C30), haloalquilo de (C1-C30), arilo de (C6-C30)-alquilo de (C1-C30), alcoxi de (C1-C30), cicloalquilo (C3-C20), arilo de (C6-C20), alquilo de (C1-C30)-arilo de (C6-C30) y ariloxi de (C6-C20);

R₈ es hidrógeno o alquilo de (C1-C30);

X₁ y X₂ son cada uno independientemente halógeno, alquilo de (C1-C30), alquenoilo de (C2-C20), cicloalquilo (C3-C20), arilo de (C6-C30), arilo de (C6-C30)-alquilo de (C1-C30), (alquilo de (C1-C30)-arilo de (C6-C30))alquilo de (C1-C30), alcoxi de (C1-C30), ariloxi de (C6-C30), alquilo de (C1-C30)-ariloxi de (C6-C30), alcoxi de (C1-C30)-ariloxi de (C6-C30), -OSiR^aR^bR^c, -SR^d, -NR^eR^f, -PR^gR^h, o alquilideno de (C1-C30);

R^a a R^d son cada uno independientemente alquilo de (C1-C30), arilo de (C6-C20), arilo de (C6-C20)-alquilo de (C1-C30), alquilo de (C1-C30)-arilo de (C6-C20), o cicloalquilo de (C3-C20); y

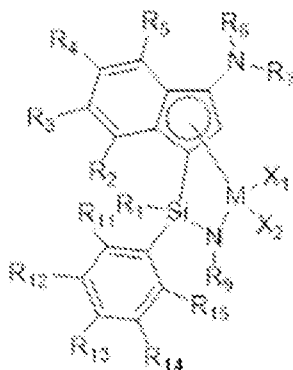
R^e a R^h son cada uno independientemente alquilo de (C1-C30), arilo de (C6-C20), arilo de (C6-C20)-alquilo de (C1-C30), alquilo de (C1-C30)-arilo de (C6-C20), cicloalquilo de (C3-C20), tri-alquilsililo de (C1-C30), o triarilsililo de (C6-C20);

con la condición de que cuando uno de X₁ y X₂ es alquilideno de (C1-C30), el otro está ausente.

Un compuesto de metal de transición a base de indeno de la presente invención es un catalizador de sitio activo único que tiene una característica estructural que incluye tanto el grupo alquilo o grupo alqueno como el grupo arilo en el grupo sililo que enlaza el grupo indenilo que tiene un sustituyente que contiene nitrógeno introducido en él y el grupo amido, y por lo tanto, tiene una característica estructural que tiene tanto el mérito del grupo alquilo o grupo alqueno que es ventajoso en términos de actividad y solubilidad, como el mérito del grupo arilo que tiene una buena propiedad de inyección de una α -olefina superior. Además, debido a la característica estructural que incluye tanto el grupo alquilo o alqueno como el grupo arilo en el grupo sililo, se confirmó mediante ^1H -RMN que están presentes dos tipos de diastereómeros. Los catalizadores desarrollados en la presente invención presentan características tales como la preparación de un polímero que tiene una distribución de peso molecular estrecha a pesar de la presencia de diastereómeros en una relación de 1:1 a 1:8, y representan una alta actividad incluso a una temperatura alta, y es más sinérgico en combinación con el activador de catalizador o la composición activadora de catalizador de la presente invención descrita anteriormente. Convencionalmente, se ha informado anteriormente de que los catalizadores con diastereómeros que tienen un grupo indenilo y un grupo amido unidos por un grupo sililo tienen la característica de una distribución del peso molecular amplia. Sin embargo, cuando se utilizan en combinación el compuesto de metal de transición a base de indeno de la presente invención y un activador de catalizador o una composición activadora de catalizador, puede obtenerse a alta temperatura un copolímero a base de etileno con una distribución de peso molecular estrecha y un alto rendimiento. En particular, el catalizador puede tener un gran valor comercial, ya que se puede obtener un copolímero a base de etileno de alto peso molecular que suprime la generación de isómeros que dificultan el control de la polimerización y que tiene una característica de una distribución de peso molecular estrecha y una distribución de composición estrecha; y se puede obtener un copolímero a base de etileno que tiene una característica de una distribución de peso molecular estrecha y una distribución de composición química amplia, mediante diversas combinaciones con el activador de catalizador o la composición activadora de catalizador descrita anteriormente.

En la composición catalizadora de metal de transición para preparar un homopolímero de etileno o un copolímero de etileno- α -olefina de acuerdo con una realización ejemplar de la presente invención, el compuesto de metal de transición a base de indeno de Fórmula A puede estar representado por la siguiente Fórmula B:

[Fórmula B]



en donde

M, R₁, R₆, R₇, R₉, X₁ y X₂ son como se definen en la Fórmula A anterior;

R₂ a R₅ son cada uno independientemente hidrógeno, alquilo de (C1-C30), alcoxi de (C1-C30), haloalquilo de (C1-C30), cicloalquilo (C3-C20), alquilo de (C1-C30)-arilo de (C6-C30), arilo de (C6-C30), ariloxi de (C6-C30), alquilo de (C1-C30)-ariloxi de (C6-C30), arilo de (C6-C30)-alquilo de (C1-C30), o (alquilo de (C1-C30)-arilo de (C6-C30))alquilo de (C1-C30), o R₂ a R₅ pueden estar unidos a un sustituyente adyacente mediante alqueno de (C3-C7), alquilenilo de (C3-C7) o alcadienilo de (C4-C7) con o sin un anillo aromático para formar un anillo fusionado, en donde el anillo fusionado puede estar además sustituido por uno o más sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en alquilo de (C1-C30), alcoxi de (C1-C30), haloalquilo de (C1-C30), cicloalquilo (C3-C20), alquilo de (C1-C30)-arilo de (C6-C30), arilo de (C6-C30), ariloxi de (C6-C30), alquilo de (C1-C30)-ariloxi de (C6-C30), arilo de (C6-C30)-alquilo de (C1-C30) y (alquilo de (C1-C30)-arilo de (C6-C30))alquilo de (C1-C30); y R₁₁ a R₁₅ son cada uno independientemente hidrógeno, alquilo de (C1-C30), haloalquilo de (C1-C30), o arilo de (C6-C30)-alquilo de (C1-C30).

En la composición catalizadora de metal de transición para preparar un homopolímero de etileno o un copolímero de etileno- α -olefina de acuerdo con una realización ejemplar de la presente invención, en el compuesto de metal de transición basado en indeno de fórmula A, M es un metal de transición del Grupo 4 de la tabla periódica, y específicamente, puede ser titanio (Ti), zirconio (Zr) o hafnio (Hf), y más específicamente, titanio (Ti) o zirconio (Zr).

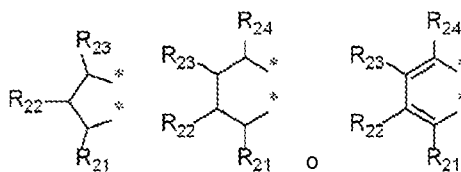
El grupo alquilo de (C1-C30) es, por ejemplo, un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo n-propilo, un grupo isopropilo, un grupo n-butil, un grupo isobutilo, un grupo sec-butilo, un grupo terc-butilo, un grupo n-pentilo, un grupo neopentilo, un grupo amilo, un grupo n-hexilo, un grupo n-octilo, un grupo n-decilo, un grupo n-dodecilo o un grupo n-pentadecilo; el grupo alquenilo de (C2-C20) es, por ejemplo, un grupo vinilo o un grupo alilo; el grupo cicloalquilo de (C3-C20) es, por ejemplo, un grupo ciclopropilo, un grupo ciclobutilo, un grupo ciclopentilo, un grupo ciclohexilo, un grupo cicloheptilo, un grupo ciclooctilo, un grupo ciclodecilo o un grupo ciclododecilo; el grupo arilo de (C6-C30) o el grupo alquilo de (C1-C30)-arilo de (C6-C30), por ejemplo, un grupo fenilo, un grupo 2-tolilo, un grupo 3-tolilo, un grupo 4-tolilo, un grupo 2,3-xililo, un grupo 2,4-xililo, un grupo 2,5-xililo, un grupo 2,6-xililo, un grupo 3,4-xililo, un grupo 3,5-xililo, un grupo 2,3,4-trimetilfenilo, un grupo 2,3,5-trimetilfenilo, un grupo 2,3,6-trimetilfenilo, un grupo 2,4,6-trimetilfenilo, un grupo 3,4,5-trimetilfenilo, un grupo 2,3,4,5-tetrametilfenilo, un grupo 2,3,4,6-tetrametilfenilo, un grupo 2,3,5,6-tetrametilfenilo, un grupo pentametilfenilo, un grupo etilfenilo, un grupo n-propilfenilo, un grupo isopropilfenilo, un grupo n-butilfenilo, un grupo sec-butilfenilo, un grupo terc-butilfenilo, un grupo n-pentilfenilo, un grupo neopentilfenilo, un grupo n-hexilfenilo, un grupo n-octilfenilo, un grupo n-decilfenilo, un grupo n-dodecilfenilo, un grupo n-tetradecilfenilo, un grupo bifenilo, un grupo fluorenilo, un grupo trifenilo, un grupo naftilo o un grupo antraceno; un grupo arilo de (C6-C30)-alquilo de (C1-C10), o el grupo (alquilo de (C1-C30)-arilo de (C6-C30))alquilo de (C1-C30) es, por ejemplo, un grupo bencilo, un grupo (2-metilfenil)metilo, un grupo (3-metilfenil)metilo, un grupo (4-metilfenil)metilo, un grupo (2,3-dimetilfenil)metilo, un grupo (2,4-dimetilfenil)metilo, un grupo (2,5-dimetilfenil)metilo, un grupo (2,6-dimetilfenil)metilo, un grupo (3,4-dimetilfenil)metilo, un grupo (4,6-dimetilfenil)metilo, un grupo (2,3,4-trimetilfenil)metilo, un grupo (2,3,5-trimetilfenil)metilo, un grupo (2,3,6-trimetilfenil)metilo, un grupo (3,4,5-trimetilfenil)metilo, un grupo (2,4,6-trimetilfenil)metilo, un grupo (2,3,4,5-tetrametilfenil)metilo, un grupo (2,3,4,6-tetrametilfenil)metilo, un grupo (2,3,5,6-tetrametilfenil)metilo, un grupo (pentametilfenil)metilo, un grupo (etilfenil)metilo, un grupo (n-propilfenil)metilo, un grupo (isopropilfenil)metilo, un grupo (n-butilfenil)metilo, un grupo (sec-butilfenil)metilo, un grupo (terc-butilfenil)metilo, un grupo (n-pentilfenil)metilo, un grupo (neopentilfenil)metilo, un grupo (n-hexilfenil)metilo, un grupo (n-octilfenil)metilo, un grupo (n-decilfenil)metilo, un grupo (n-tetradecilfenil)metilo, un grupo naftilmetilo o un grupo antracenilmetilo; el grupo alcoxi de (C1-C30) es, por ejemplo, un grupo metoxi, un grupo etoxi, un grupo n-propoxi, un grupo isopropoxi, un grupo n-butoxi, un grupo sec-butoxi, un grupo terc-butoxi, un grupo n-pentoxi, un grupo neopentoxi, un grupo n-hexoxi, un grupo n-octoxi, un grupo n-dodexoxi, un grupo n-pentadexoxi o un grupo n-eicoxoxi.

En la composición catalizadora de metal de transición para preparar un homopolímero de etileno o un copolímero de etileno- α -olefina de acuerdo con una realización ejemplar de la presente invención, en el compuesto de metal de transición a base de indeno de Fórmula B, R_6 y R_7 son cada uno independientemente alquilo de (C1-C30), cicloalquilo de (C3-C20) o arilo de (C6-C30), o R_6 y R_7 pueden estar enlazados a alquilenos de (C3-C7) con o sin un anillo aromático para formar un anillo, en donde el anillo formado puede estar además sustituido por uno o más sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en alquilo de (C1-C30), arilo de (C6-C30)-alquilo de (C1-C30), alcoxi de (C1-C30), cicloalquilo de (C3-C20), arilo de (C6-C20), alquilo de (C1-C30)-arilo de (C6-C30) y ariloxi de (C6-C20).

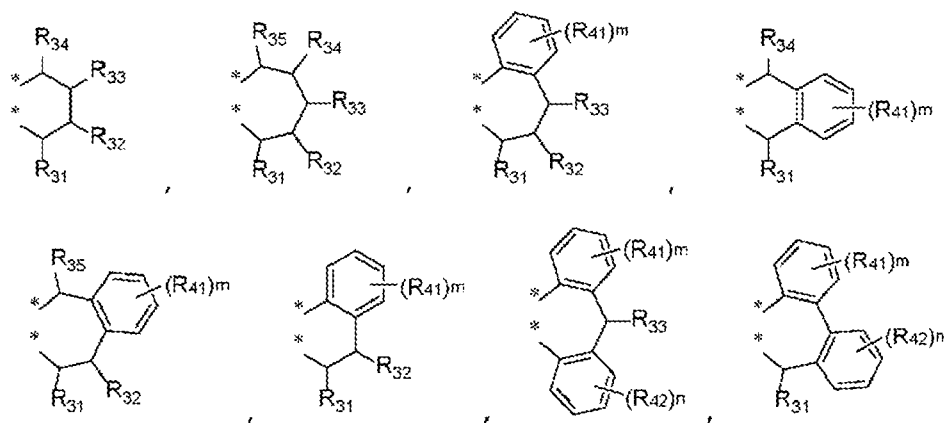
En la composición catalizadora de metal de transición para preparar un homopolímero de etileno o un copolímero de etileno- α -olefina de acuerdo con una realización ejemplar de la presente invención, en el compuesto de metal de transición basado en indeno de Fórmula A, R_1 puede ser alquilo de (C1-C30), alquenilo de (C2-C20) o arilo de (C6-C30)-alquilo de (C1-C30); Ar_1 puede ser arilo de (C6-C30) o alquilo de (C1-C30)-arilo de (C6-C30); R_2 a R_5 pueden ser cada uno independientemente hidrógeno, alquilo de (C1-C30), alcoxi de (C1-C30), alquilo de (C1-C30)-arilo de (C6-C30), arilo de (C6-C30), ariloxi de (C6-C30), alquilo de (C1-C30)-ariloxi de (C6-C30) o arilo de (C6-C30)-alquilo de (C1-C30), o R_2 a R_5 pueden estar unidos a un sustituyente adyacente mediante alquilenos de (C3-C7), alquilenos de (C3-C7) o alcadienilos de (C4-C7) con o sin un anillo aromático para formar un anillo fusionado, en donde el anillo fusionado puede estar además sustituido por uno o más sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en alquilo de (C1-C30), alquilo de (C1-C30)-arilo de (C6-C30), arilo de (C6-C30), arilo de (C6-C30)-alquilo de (C1-C30) y (alquilo de (C1-C30)-arilo de (C6-C30))alquilo de (C1-C30); R_9 es alquilo de (C1-C30), cicloalquilo de (C3-C20) o arilo de (C6-C30)-alquilo de (C1-C30); R_6 y R_7 son cada uno independientemente alquilo de (C1-C30), cicloalquilo (C3-C20), arilo de (C6-C30), alquilo de (C1-C30)-arilo de (C6-C30), alcoxi de (C1-C30)-arilo de (C6-C30) o arilo de (C6-C30)-alquilo de (C1-C30), o R_6 y R_7 pueden estar unidos a alquilenos de (C3-C7) con o sin un anillo aromático para formar un anillo, en donde el anillo puede estar además sustituido por uno o más sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en alquilo de (C1-C30), arilo de (C6-C30)-alquilo de (C1-C30), alcoxi de (C1-C30), cicloalquilo (C3-C20), arilo de (C6-C20), alquilo de (C1-C30)-arilo de (C6-C30) y ariloxi de (C6-C20); y R_8 puede ser hidrógeno o alquilo de (C1-C30).

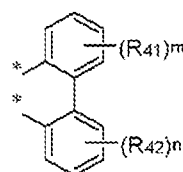
En la composición catalizadora de metal de transición para preparar un homopolímero de etileno o un copolímero de etileno- α -olefina de acuerdo con una realización ejemplar de la presente invención, en el compuesto de metal de transición basado en indeno de Fórmula A, R_1 puede ser más específicamente un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo n-propilo, un grupo isopropilo, un grupo n-butil, un grupo vinilo, un grupo alilo o un grupo bencilo; Ar_1 puede ser más específicamente un grupo fenilo, un grupo naftilo, un grupo bifenilo, un grupo tolilo, un grupo trimetilfenilo, un grupo butilfenilo, un grupo pentilfenilo, un grupo hexilfenilo, un grupo octilfenilo, un grupo decilfenilo, un grupo dodecilfenilo o un grupo tetradecilfenilo; R_2 a R_5 pueden ser cada uno independientemente hidrógeno, un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo n-propilo, un grupo isopropilo, un grupo n-butil, un grupo fenilo, un grupo naftilo, un grupo bifenilo, un grupo 2-isopropilfenilo, un grupo 3,5-xililo, un grupo 2,4,6-trimetilfenilo, un

grupo bencilo, un grupo metoxi, un grupo etoxi, un grupo isopropoxi, un grupo fenoxi, un grupo 4-terc-butilfenoxi o un grupo naftoxi; R_2 a R_5 pueden estar unidos a un sustituyente adyacente mediante



para formar un anillo fusionado, R_{21} a R_{24} pueden ser cada uno independiente hidrógeno, un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo n-propilo, un grupo isopropilo, un grupo n-butil, un grupo isobutilo, un grupo 2-metilbutilo, un grupo sec-butilo, un grupo terc-butilo, un grupo n-pentilo, un grupo neopentilo, un grupo amilo, un grupo n-hexilo, un grupo n-octilo, un grupo n-decilo, un grupo n-dodecilo, un grupo n-pentadecilo, un grupo fenilo, un grupo 2-tolilo, un grupo 3-tolilo, un grupo 4-tolilo, un grupo 2,3-xililo, un grupo 2,4-xililo, un grupo 2,5-xililo, un grupo 2,6-xililo, un grupo 3,4-xililo, un grupo 3,5-xililo, un grupo 2,3,4-trimetilfenilo, un grupo 2,3,5-trimetilfenilo, un grupo 2,3,6-trimetilfenilo, un grupo 2,4,6-trimetilfenilo, un grupo 3,4,5-trimetilfenilo, un grupo 2,3,4,5-tetrametilfenilo, un grupo 2,3,4,6-tetrametilfenilo, un grupo 2,3,5,6-tetrametilfenilo, un grupo pentametilfenilo, un grupo etilfenilo, un grupo n-propilfenilo, un grupo isopropilfenilo, un grupo n-butilfenilo, un grupo sec-butilfenilo, un grupo terc-butilfenilo, un grupo n-pentilfenilo, un grupo neopentilfenilo, un grupo n-hexilfenilo, un grupo n-octilfenilo, un grupo n-decilfenilo, un grupo n-dodecilfenilo, un grupo n-tetradecilfenilo, un grupo bifenilo, un grupo fluorenilo, un grupo trifenilo, un grupo naftilo, un grupo antraceno, un grupo bencilo, un grupo (2-metilfenil)metilo, un grupo (3-metilfenil)metilo, un grupo (4-metilfenil)metilo, un grupo (2,3-dimetilfenil)metilo, un grupo (2,4-dimetilfenil)metilo, un grupo (2,5-dimetilfenil)metilo, un grupo (2,6-dimetilfenil)metilo, un grupo (3,4-dimetilfenil)metilo, un grupo (3,5-dimetilfenil)metilo, un grupo (4,5-dimetilfenil)metilo, un grupo (2,3,4-trimetilfenil)metilo, un grupo (2,3,5-trimetilfenil)metilo, un grupo (2,3,6-trimetilfenil)metilo, un grupo (3,4,5-trimetilfenil)metilo, un grupo (2,4,6-trimetilfenil)metilo, un grupo (2,3,4,5-tetrametilfenil)metilo, un grupo (2,3,4,6-tetrametilfenil)metilo, un grupo (2,3,5,6-tetrametilfenil)metilo, un grupo (pentametilfenil)metilo, un grupo (etilfenil)metilo, un grupo (n-propilfenil)metilo, un grupo (isopropilfenil)metilo, un grupo (n-butilfenil)metilo, un grupo (sec-butilfenil)metilo, un grupo (terc-butilfenil)metilo, un grupo (n-pentilfenil)metilo, un grupo (neopentilfenil)metilo, un grupo (n-hexilfenil)metilo, un grupo (n-octilfenil)metilo, un grupo (n-decilfenil)metilo, un grupo (n-tetradecilfenil)metilo, un grupo naftilmetilo o un grupo antracenoilmetilo; R_9 puede ser un grupo isopropilo, un grupo n-butil, un grupo isobutilo, un grupo 2-metilbutilo, un grupo sec-butilo, un grupo terc-butilo, un grupo n-pentilo, un grupo ciclopropilo, un grupo ciclobutilo, un grupo ciclopentilo, un grupo bencilo o un grupo difenilmetilo; R_6 y R_7 pueden ser cada uno independientemente un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo n-propilo, un grupo isopropilo, un grupo n-butil, un grupo isobutilo, un grupo 2-metilbutilo, un grupo sec-butilo, un grupo terc-butilo, un grupo n-pentilo, un grupo neopentilo, un grupo amilo, un grupo n-hexilo, un grupo n-octilo, un grupo n-decilo, un grupo n-dodecilo, un grupo n-pentadecilo, un grupo fenilo, un grupo 2-tolilo, un grupo 3-tolilo, un grupo 4-tolilo, un grupo 2,3-xililo, un grupo 2,4-xililo, un grupo 2,5-xililo, un grupo 2,6-xililo, un grupo 3,4-xililo, un grupo 3,5-xililo, un grupo 2,3,4-trimetilfenilo, un grupo 2,3,5-trimetilfenilo, un grupo 2,3,6-trimetilfenilo, un grupo 2,4,6-trimetilfenilo, un grupo 3,4,5-trimetilfenilo, un grupo 2,3,4,5-tetrametilfenilo, un grupo 2,3,4,6-tetrametilfenilo, un grupo 2,3,5,6-tetrametilfenilo, un grupo pentametilfenilo, un grupo etilfenilo, un grupo n-propilfenilo, un grupo isopropilfenilo, un grupo n-butilfenilo, un grupo sec-butilfenilo, un grupo terc-butilfenilo, un grupo n-pentilfenilo, un grupo neopentilfenilo, un grupo n-hexilfenilo, un grupo n-octilfenilo, un grupo n-decilfenilo, un grupo n-dodecilfenilo, un grupo n-tetradecilfenilo, un grupo bifenilo, un grupo fluorenilo, un grupo trifenilo, un grupo naftilo, un grupo antraceno, un grupo bencilo, un grupo naftilmetilo, un grupo antracenoilmetilo, o un grupo 4-metoxifenilo, o R_6 y R_7 pueden estar unidos a





para formar un anillo; R_{31} a R_{35} , R_{41} y R_{42} pueden ser cada uno independiente hidrógeno, un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo n-propilo, un grupo isopropilo, un grupo n-butil, un grupo isobutilo, un grupo 2-metilbutilo, un grupo sec-butilo, un grupo terc-butilo, un grupo n-pentilo, un grupo neopentilo, un grupo amilo, un grupo n-hexilo, un grupo n-octilo, un grupo n-decilo, un grupo n-dodecilo, un grupo n-pentadecilo, un grupo fenilo, un grupo 2-tolilo, un grupo 3-tolilo, un grupo 4-tolilo, un grupo 2,3-xililo, un grupo 2,4-xililo, un grupo 2,5-xililo, un grupo 2,6-xililo, un grupo 3,4-xililo, un grupo 3,5-xililo, un grupo 2,3,4-trimetilfenilo, un grupo 2,3,5-trimetilfenilo, un grupo 2,3,6-trimetilfenilo, un grupo 2,4,6-trimetilfenilo, un grupo 3,4,5-trimetilfenilo, un grupo 2,3,4,5-tetrametilfenilo, un grupo 2,3,4,6-tetrametilfenilo, un grupo 2,3,5,6-tetrametilfenilo, un grupo pentametilfenilo, un grupo etilfenilo, un grupo n-propilfenilo, un grupo isopropilfenilo, un grupo n-butilfenilo, un grupo sec-butilfenilo, un grupo terc-butilfenilo, un grupo n-pentilfenilo, un grupo neopentilfenilo, un grupo n-hexilfenilo, un grupo n-octilfenilo, un grupo n-decilfenilo, un grupo n-dodecilfenilo, un grupo n-tetradecilfenilo, un grupo bifenilo, un grupo fluorenilo, un grupo trifenilo, un grupo naftilo, un grupo antraceno, un grupo bencilo, un grupo naftilmetilo o un grupo antracnilmetilo; m y n pueden ser cada uno independientemente un número entero de 1 a 4; y R_8 puede ser hidrógeno, un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo n-propilo, un grupo isopropilo, un grupo n-butil, un grupo isobutilo, un grupo 2-metilbutilo o un grupo sec-butilo.

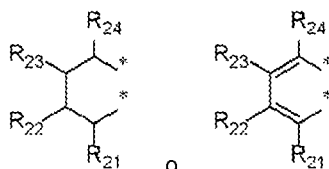
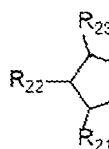
En la definición de X_1 y X_2 , el átomo de halógeno puede ejemplificarse como flúor, cloro, bromo, o yodo, el grupo alquilo de (C1-C30) puede ejemplificarse como un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo n-propilo, un grupo isopropilo, un grupo n-butil, un grupo sec-butilo, un grupo terc-butilo, un grupo n-pentilo, un grupo neopentilo, un grupo amilo, un grupo n-hexilo, un grupo n-octilo, un grupo n-decilo, un grupo n-dodecilo, un grupo n-pentadecilo, o un grupo n-eicosilo; el grupo cicloalquilo de (C3-C20) puede ejemplificarse como un grupo ciclopropano, un grupo ciclobutilo, un grupo ciclopentilo, un grupo ciclohexilo, un grupo cicloheptilo, o un grupo adamantilo; el grupo arilo de (C6-C30) puede ejemplificarse como un grupo fenilo o un grupo naftilo; un grupo arilo de (C6-C30)-alquilo de (C1-C30), o el grupo (alquilo de (C1-C30)-arilo de (C6-C30))alquilo de (C1-C30) puede ejemplificarse como un grupo bencilo, un grupo (2-metilfenil)metilo, un grupo (3-metilfenil)metilo, un grupo (4-metilfenil)metilo, un grupo (2,3-dimetilfenil)metilo, un grupo (2,4-dimetilfenil)metilo, un grupo (2,5-dimetilfenil)metilo, un grupo (2,6-dimetilfenil)metilo, un grupo (3,4-dimetilfenil)metilo, un grupo (4,6-dimetilfenil)metilo, un grupo (2,3,4-trimetilfenil)metilo, un grupo (2,3,5-trimetilfenil)metilo, un grupo (2,3,6-trimetilfenil)metilo, un grupo (3,4,5-trimetilfenil)metilo, un grupo (2,4,6-trimetilfenil)metilo, un grupo (2,3,4,5-tetrametilfenil)metilo, un grupo (2,3,4,6-tetrametilfenil)metilo, un grupo (2,3,5,6-tetrametilfenil)metilo, un grupo (pentametilfenil)metilo, un grupo (etilfenil)metilo, un grupo (n-propilfenil)metilo, un grupo (isopropilfenil)metilo, un grupo (n-butilfenil)metilo, un grupo (sec-butilfenil)metilo, un grupo (terc-butilfenil)metilo, un grupo (n-pentilfenil)metilo, un grupo (neopentilfenil)metilo, un grupo (n-hexilfenil)metilo, un grupo (n-octilfenil)metilo, un grupo (n-decilfenil)metilo, un grupo (n-decilfenil)metilo, un grupo (n-tetradecilfenil)metilo, un grupo naftilmetilo o un grupo antracnilmetilo; el alcoxi de (C1-C30) puede ejemplificarse como un grupo metoxi, un grupo etoxi, un grupo n-propoxi, un grupo isopropoxi, un grupo n-butoxi, un grupo sec-butoxi, un grupo terc-butoxi, un grupo n-pentoxi, un grupo neopentoxi, un grupo n-hexoxi, un grupo n-octoxi, un grupo n-dodexoxi, un grupo n-pentadexoxi o un grupo n-eicoxoxi; el grupo ariloxi de (C6-C30) puede ejemplificarse como un grupo fenoxi, un grupo 4-terc-butilfenoxi, o un grupo 4-metoxifenoxi; un ejemplo de $-OSiR^aR^bR^c$ puede incluir un grupo trimetilsiloxi, un grupo trietilsiloxi, un grupo tri-n-propilsiloxi, un grupo tripropilsiloxi, un grupo tri-n-butilsiloxi, un grupo trisec-butilsiloxi, un grupo tri-terc-butilsiloxi, un grupo triisobutilsiloxi, un grupo terc-butildimetilsiloxi, un grupo tri-n-pentilsiloxi, un grupo tri-n-hexilsiloxi o un grupo triciclohexilsiloxi, un ejemplo de $-NR^eR^f$ puede incluir un grupo dimetilamino, un grupo dietilamino, un grupo di-n-propilamino, un grupo diisopropilamino, un grupo di-n-butilamino, un grupo di-sec-butilamino, un grupo di-terc-butilamino, un grupo diisobutilamino, un grupo terc-butilisopropilamino, un grupo di-n-hexilamino, un grupo di-n-octilamino, un grupo di-n-decilamino, un grupo difenilamino, un grupo dibencilamino, un grupo metiletilamino, un grupo metilfenilamino, un grupo bencilhexilamino, un grupo bistrimetilsililamino o un grupo bis-terc-butildimetilsililamino; un ejemplo de $-PR^gR^h$ puede incluir un grupo dimetilfosfina, un grupo dietilfosfina, un grupo di-n-propilfosfina, un grupo diisopropilfosfina, un grupo di-n-butilfosfina, un grupo di-sec-butilfosfina, un grupo di-terc-butilfosfina, un grupo diisobutilfosfina, un grupo terc-butilisopropilfosfina, un grupo di-n-hexilfosfina, un grupo di-n-octilfosfina, un grupo di-n-decilfosfina, un grupo difenilfosfina, un grupo dibencilfosfina, un grupo metiletilfosfina, un grupo metilfenilfosfina, un grupo bencilhexilfosfina, un grupo bistrimetilsililfosfina o un grupo bis-terc-butildimetilsililfosfina; y un ejemplo de $-SR^d$ puede incluir un grupo metiltio, un grupo etiltio, un grupo propiltio, un grupo isopropiltio, un grupo 1-butiltio, o un grupo isopentiltio.

En la composición catalizadora de metal de transición para preparar un homopolímero de etileno o un copolímero de etileno- α -olefina de acuerdo con una realización ejemplar de la presente invención, en el compuesto de metal de transición a base de indeno de fórmula B, específicamente, X_1 y X_2 pueden ser cada uno independientemente halógeno, alquilo de (C1-C30), cicloalquilo de (C3-C20), arilo de (C6-C30), arilo de (C6-C30)-alquilo de (C1-C30), alcoxi de (C1-C30), ariloxi de (C6-C30), alquilo de (C1-C30)-ariloxi de (C6-C30), $-OSiR^aR^bR^c$, $-SR^d$, $-NR^eR^f$, o -

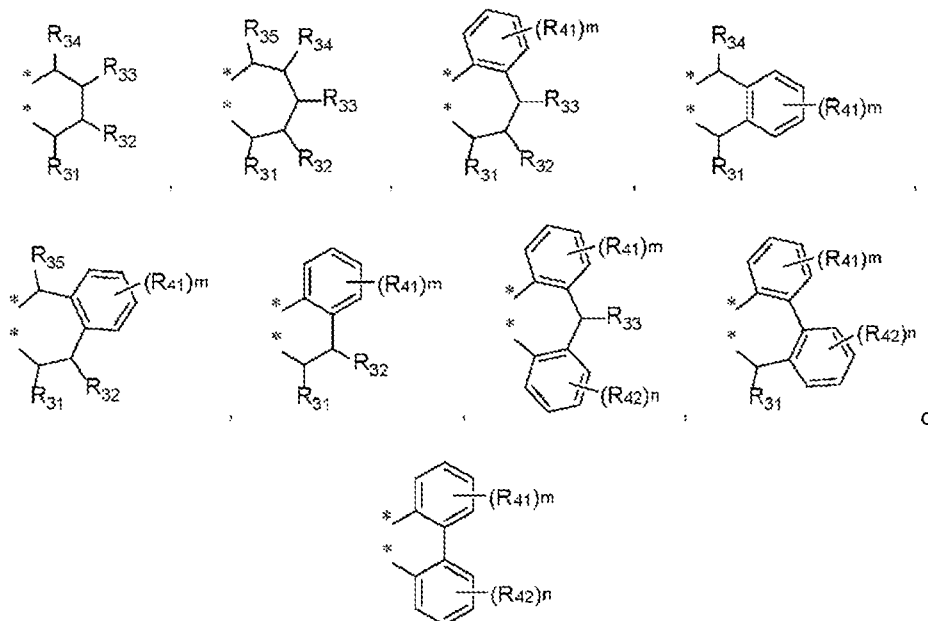
PR^gR^h ; y R^a a R^h pueden ser cada uno independientemente alquilo de (C1-C30) o arilo de (C6-C20).

En la composición catalizadora de metal de transición para preparar un homopolímero de etileno o un copolímero de etileno- α -olefina de acuerdo con una realización ejemplar de la presente invención, en el compuesto de metal de transición a base de indeno de Fórmula B, más específicamente, X_1 y X_2 pueden ser cada uno de ellos de forma independiente flúor, cloro, bromo, un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo isopropilo, un grupo amilo, un grupo bencilo, un grupo metoxi, un grupo etoxi, un grupo isopropoxi, un grupo terc-butoxi, un grupo fenoxi, un grupo 4-terc-butilfenoxi, un grupo trimetilsiloxi, un grupo terc-butil-dimetilsiloxi, un grupo dimetilamino, un grupo difenilamino, un grupo dimetilfosfina, un grupo dietilfosfina, un grupo difenilfosfina, un grupo etiltio o un grupo isopropiltio.

En la composición catalizadora de metal de transición para preparar un homopolímero de etileno o un copolímero de etileno- α -olefina de acuerdo con una realización ejemplar de la presente invención, en el compuesto de metal de transición basado en indeno de Fórmula B, más específicamente, M es titanio tetravalente, zirconio o hafnio; R_1 es alquilo de (C1-C30); R_{11} a R_{15} son cada uno independientemente hidrógeno o alquilo de (C1-C30); R_2 a R_5 son cada uno independientemente hidrógeno o alquilo de (C1-C30), o R_2 a R_5 pueden estar enlazados a un sustituyente adyacente mediante



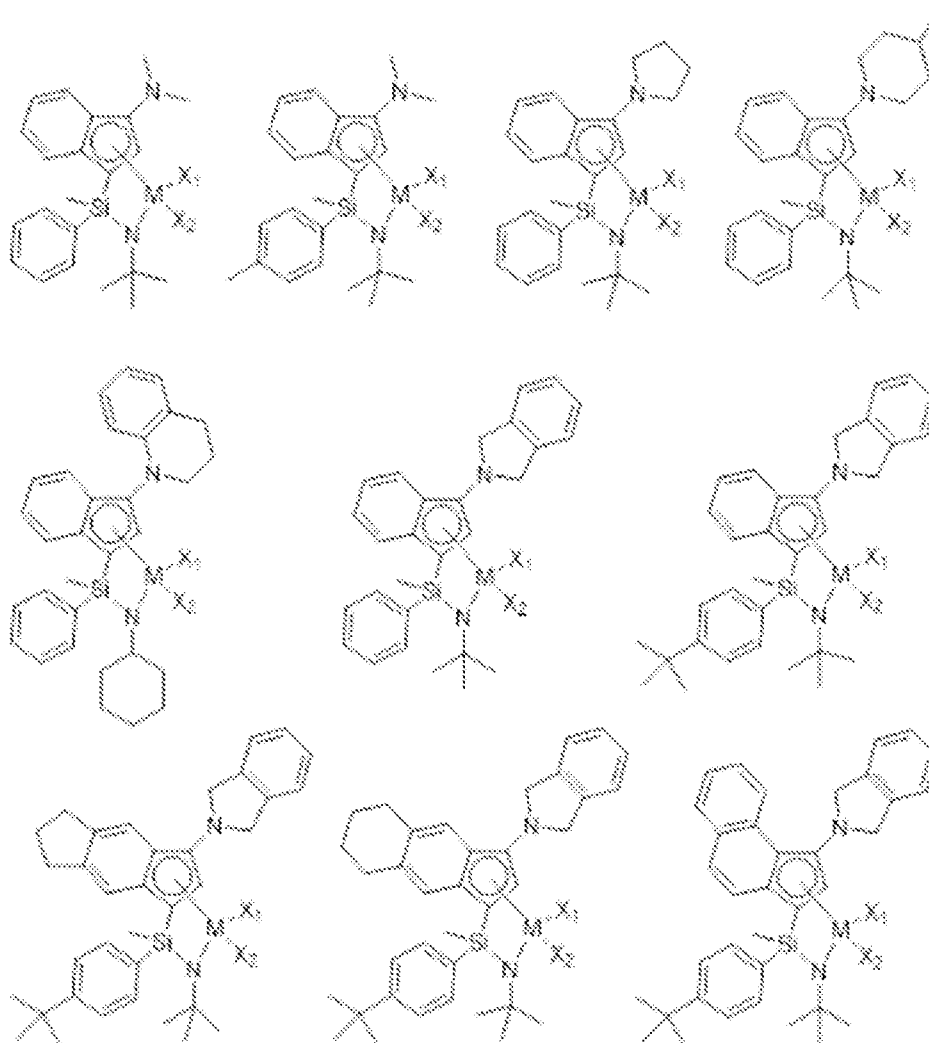
para formar un anillo fusionado; R_{21} a R_{24} son cada uno independientemente hidrógeno o alquilo de (C1-C30); R_6 y R_7 son cada uno independientemente alquilo de (C1-C30), o R_6 y R_7 pueden estar enlazados a



para formar un anillo; R_{31} a R_{35} , R_{41} y R_{42} son cada uno independientemente hidrógeno o alquilo de (C1-C30); m y n son cada uno independientemente un número entero de 1 a 4; R_9 es alquilo de (C1-C30) o cicloalquilo de (C3-C20); X_1 y X_2 siguen la descripción del párrafo anterior; y R^a a R^h pueden ser cada uno independientemente alquilo de (C1-C30) o arilo de (C6-C20).

En la composición catalizadora de metal de transición para preparar un homopolímero de etileno o un copolímero de etileno- α -olefina de acuerdo con una realización ejemplar de la presente invención, el compuesto de metal de

transición a base de indeno de Fórmula B puede seleccionarse entre los compuestos que tienen las siguientes estructuras, pero sin limitarse a los mismos:



5 en donde

M es titanio tetravalente, zirconio o hafnio; y

10 X₁ y X₂ son cada uno de ellos de forma independiente flúor, cloro, bromo, un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo isopropilo, un grupo amilo, un grupo bencilo, un grupo metoxi, un grupo etoxi, un grupo isopropoxi, un grupo terc-butoxi, un grupo fenoxi, un grupo 4-terc-butilfenoxi, un grupo trimetilsiloxi, un grupo terc-butil-dimetilsiloxi, un grupo dimetilamino, un grupo difenilamino, un grupo dimetilfosfina, un grupo dietilfosfina, un grupo difenilfosfina, un grupo etiltio o un grupo isopropiltio.

15 Mientras tanto, el compuesto de metal de transición a base de indeno de acuerdo con la presente invención puede operar preferiblemente junto con un compuesto de aluminio, un compuesto de boro, o una mezcla de los mismos que puede extraer un ligando X_1 o X_2 en el complejo de metal de transición para cationizar un metal central, al tiempo que actúa como un contraión, es decir, un anión que tiene una fuerza de unión débil, como un co-catalizador, con el fin de ser un componente catalizador activo que se utiliza para la preparación de un polímero a base de
20 etileno seleccionado del grupo que consiste en un homopolímero de etileno y un copolímero de etileno- α -olefina, y diversas combinaciones del compuesto de metal de transición a base de indeno descrito anteriormente y un activador de catalizador o una composición activadora de catalizador, un compuesto de aluminio, un compuesto de boro o una mezcla de los mismos también están dentro del alcance de la presente invención.

25 En la composición catalizadora de metal de transición para preparar un homopolímero de etileno o un copolímero de etileno- α -olefina de acuerdo con una realización ejemplar de la presente invención, el compuesto de aluminio puede utilizarse como co-catalizador, y específicamente, ejemplos del mismo pueden ser uno o dos o más seleccionados del grupo que consiste en un compuesto de aluminoxano de la siguiente Fórmula C o Fórmula D;

un compuesto de organoaluminio de Fórmula E; y un compuesto de óxido de organoaluminio de Fórmula F o Fórmula G:

[Fórmula C] $(-Al(R_{51})-O-)_p$

[Fórmula D] $(R_{51})_2Al-O-Al(R_{51})_2$

[Fórmula E] $(R_{52})_{3-r}Al(E)_r$

[Fórmula F] $(R_{53})_2AlOR_{54}$

[Fórmula G] $R_{53}Al(OR_{54})_2$

en donde

R_{51} es alquilo de (C1-C30), preferiblemente un grupo metilo o un grupo isobutilo, p es un número entero seleccionado de 5 a 20; R_{52} y R_{53} son cada uno independientemente alquilo de (C1-C30); E es hidrógeno o halógeno; r es un número entero seleccionado de 0 a 3; y R_{54} es alquilo de (C1-C30) o arilo de (C6-C30).

Específicamente, el compuesto de aluminio puede ser uno o una mezcla de dos o más seleccionados entre alquilaluminóxano y organoaluminio.

Un ejemplo específico que puede utilizarse como compuesto de aluminio puede incluir metilaluminóxano, metilaluminóxano modificado y tetraisobutilaluminóxano como un compuesto de aluminóxano; trialquilaluminio, incluyendo trimetilaluminio, trietilaluminio, tripropilaluminio, triisobutilaluminio y trihexilaluminio; cloruro de dialquilaluminio, incluyendo cloruro de dimetilaluminio, cloruro de dietilaluminio, cloruro de dipropilaluminio, cloruro de diisobutilaluminio y cloruro de dihexilaluminio; dicloruro de alquilaluminio, incluyendo dicloruro de metilaluminio, dicloruro de etilaluminio, dicloruro de propilaluminio, dicloruro de isobutilaluminio y dicloruro de hexilaluminio; hidruro de dialquilaluminio, incluyendo hidruro de dimetilaluminio, hidruro de dietilaluminio, hidruro de dipropilaluminio, hidruro de diisobutilaluminio e hidruro de dihexilaluminio, como un compuesto de aluminio orgánico.

Más específicamente, el compuesto de aluminio puede ser uno o una mezcla de dos o más seleccionados del grupo que consiste en un alquilaluminóxano y un organoaluminio, y, más específicamente, uno o una mezcla de dos o más seleccionados del grupo que consiste en metilaluminóxano, metilaluminóxano modificado, tetraisobutilaluminóxano, trimetilaluminio, trietilaluminio, trioctilaluminio y triisobutilaluminio.

Mientras tanto, el compuesto de aluminio puede servir como un secuestrante que elimine las impurezas que actúan como veneno para el catalizador en el reactivo.

En la composición catalizadora de metal de transición para preparar un homopolímero de etileno o un copolímero de etileno- α -olefina de acuerdo con una realización ejemplar de la presente invención, un rango preferido de la relación entre el compuesto de metal de transición a base de indeno de la presente invención y un compuesto de tetraarilborato como activador del catalizador puede ser de 1:0,1 a 100, con base en una relación molar del metal de transición (M):átomo de boro (B).

En la composición catalizadora de metal de transición para preparar un homopolímero de etileno o un copolímero de etileno- α -olefina de acuerdo con una realización ejemplar de la presente invención, un rango preferido de la relación entre el compuesto de metal de transición a base de indeno de la presente invención y un compuesto de aluminio como co-catalizador puede ser de 1:1 a 2.000, con base en una relación molar del metal de transición (M):átomo de aluminio (Al).

Específicamente, en la composición catalizadora de metal de transición para preparar un homopolímero de etileno o un copolímero de etileno- α -olefina de acuerdo con una realización ejemplar de la presente invención, un rango preferido de la relación del compuesto de metal de transición basado en indeno de la presente invención, un compuesto de tetraarilborato y un compuesto de aluminio puede ser de 1:01 a 100:1 a 2.000, preferiblemente en un rango de 1:0,5 a 30:10 a 1.000, más preferiblemente en un rango de 1:0,5 a 5:10 a 500, con base en una relación molar del metal central (M):átomo de boro (B):átomo de aluminio (Al).

Cuando la relación del compuesto de metal de transición a base de indeno de la presente invención descrito anteriormente, un compuesto de tetraarilborato y un compuesto de aluminio está fuera del rango anterior, la cantidad del co-catalizador es relativamente pequeña, de manera que no se consigue completamente la activación del compuesto de metal de transición. Por lo tanto, la actividad catalizadora del compuesto de metal de transición a base de indeno puede no ser suficiente, o el co-catalizador se utiliza más de lo necesario, lo que aumenta enormemente los costos de producción. Dentro del rango anterior, se representa una excelente actividad del catalizador para preparar un homopolímero de etileno o un copolímero de etileno- α -olefina, sin embargo, el rango de las proporciones puede variar dentro del rango anterior dependiendo de la pureza de la reacción.

Otro aspecto de la presente invención para lograr el objeto anterior se refiere a un método para preparar un polímero a base de etileno seleccionado del grupo que consiste en un homopolímero de etileno y un copolímero de etileno- α -olefina, utilizando la composición catalizadora de metal de transición para preparar un homopolímero de etileno o un copolímero de etileno- α -olefina.

El método para preparar el polímero a base de etileno utilizando la composición catalizadora de metales de transición para preparar un homopolímero de etileno o un copolímero de etileno- α -olefina, puede proceder poniendo en contacto el catalizador de metales de transición a base de indeno, el activador del catalizador, el co-catalizador y los comonómeros de etileno o de una α -olefina en presencia de un disolvente orgánico adecuado. En este caso, el catalizador de metal de transición a base de indeno, el activador del catalizador, los componentes co-catalizadores y similares pueden añadirse a un reactor por separado, o cada componente puede mezclarse previamente y añadirse a un reactor, y las condiciones de mezclado, tal como el orden de adición, la temperatura o la concentración, no están especialmente limitadas. Además, el activador del catalizador puede incluir un compuesto de tetraarilborato representado por la Fórmula 1, y el co-catalizador puede ser uno o una mezcla de dos o más seleccionados del grupo que consiste en el compuesto de aluminio y el compuesto de boro descritos anteriormente.

Específicamente, el método para preparar un homopolímero de etileno o un copolímero de etileno- α -olefina de acuerdo con una realización ejemplar de la presente invención puede incluir: a) inyectar una composición activadora de catalizador que incluya el compuesto de tetraarilborato representado por la Fórmula 1 y un disolvente orgánico utilizado en el paso de preparación del compuesto de tetraarilborato, sin un proceso de separación; b) inyectar una disolución de catalizador de sitio activo único que incluya un metal de transición del Grupo 4; c) inyectar una disolución de compuesto de aluminio; y d) inyectar etileno.

En el método para preparar un homopolímero de etileno o un copolímero de etileno- α -olefina de acuerdo con una realización ejemplar de la presente invención, tal como se ha descrito anteriormente, el compuesto de tetraarilborato en estado disuelto se inyecta en el disolvente orgánico utilizado en el paso de preparación, lo que resulta ventajoso en el proceso de disolución continua, y es capaz de resolver los inconvenientes causados por un activador de catalizador sólido. Además, no puede utilizarse un disolvente a base de hidrocarburos aromáticos, tal como el tolueno.

El método para preparar un homopolímero de etileno o un copolímero de etileno- α -olefina de acuerdo con una realización ejemplar de la presente invención puede incluir además e) inyectar α -olefinas.

Un disolvente orgánico preferido que puede utilizarse en el método de preparación de la presente invención puede ser un disolvente a base de hidrocarburos alifáticos, hidrocarburos de (C3-C20), y un ejemplo específico del mismo puede ser un disolvente o una mezcla de dos o más disolventes a base de hidrocarburos alifáticos lineales, tales como butano, isobutano, pentano, hexano, heptano, octano, isooctano, nonano, decano y dodecano; y disolventes a base de hidrocarburos alifáticos cíclicos, tales como ciclopentano, metilciclopentano, ciclohexano y metilciclohexano.

El disolvente orgánico que puede utilizarse en el método de preparación puede ser un disolvente a base de hidrocarburos aromáticos.

Específicamente, cuando se prepara el homopolímero de etileno, se utiliza etileno solo como monómero, en el que la presión de etileno adecuada puede ser de 101,33 a 101.325,00 kPa (de 1 a 1.000 atm), más preferiblemente de 607,95 a 15.198,80 kPa (de 6 a 150 atm). Además, es eficaz una temperatura de reacción de polimerización de 25 °C a 220 °C, preferiblemente de 70 °C a 220 °C, y más preferiblemente de 100 °C a 220 °C.

Además, cuando se prepara un copolímero de etileno- α -olefina, pueden utilizarse α -olefinas de C3-C18; diolefinas de C4-C20; cicloolefinas o ciclodiolefinas de C5-C20; estireno y un derivado del mismo, como un comonómero junto con el etileno,. Además, un ejemplo preferido de α -olefinas de C3-C18 puede seleccionarse del grupo que consiste en propileno, 1-buteno, 1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno, 1-dodeceno, 1-hexadeceno y 1-octadeceno, un ejemplo preferido de diolefinas de C4-C20 puede seleccionarse del grupo que consiste en 1,3-butadieno, 1,4-pentadieno y 2-metil-1,3-butadieno, y un ejemplo preferido de cicloolefinas o ciclodiolefinas de C5-C20 puede seleccionarse del grupo que consiste en ciclopenteno, ciclohexeno, ciclopentadieno, ciclohexadieno, norborneno, 5-vinilideno-2-norborneno (VNB), 5-metileno-2-norborneno (MNB) y 5-etilideno-2-norborneno (ENB). En la presente invención, la olefina descrita anteriormente puede estar homopolimerizada o dos o más olefinas pueden estar copolimerizadas. En este caso, la presión de etileno y la temperatura de reacción de polimerización preferidas pueden ser idénticas a las de la preparación del homopolímero de etileno, y el copolímero a base de etileno preparado de acuerdo con el método de la presente invención suele contener en el rango de 30 % en peso o más de etileno, preferiblemente 60 % en peso o más de etileno, y más preferiblemente de 60 a 99 % en peso de etileno.

Como se ha descrito anteriormente, cuando se utiliza la composición catalizadora de metal de transición de la

presente invención, se pueden preparar fácil y económicamente polímeros en un ámbito que va desde un elastómero hasta un polietileno de alta densidad (HDPE), que tienen una densidad de 0,850 g/cc a 0,960 g/cc y un índice de fluidez de 0,001 a 2.000 dg/min, utilizando adecuadamente etileno y α -olefinas de C3-C10 como un comonomero.

Además, se puede preparar correctamente un elastómero de etileno/propileno (EP) y un elastómero de etileno/propileno/dieno (EPDM), utilizando la composición catalizadora de metales de transición de la presente invención. En particular, como se inyecta fácilmente un dieno de alto precio, se puede preparar fácilmente y de forma económica un producto de EPDM que tenga una viscosidad Mooney (ASTM D1646-94, ML1+4@125 °C) ajustada de 1 a 250, preferiblemente de 10 a 200.

Además, para ajustar un peso molecular al preparar el homopolímero o copolímero de etileno de acuerdo con la presente invención, puede utilizarse hidrógeno como regulador del peso molecular, y el polímero suele tener un peso molecular promedio en peso (Mw) en un rango de 5.000 a 1.000.000 g/mol.

Dado que la composición catalizadora de metales de transición presentada en la presente invención está presente de forma homogénea en un reactor de polimerización, se prefiere aplicar la composición catalizadora de metales de transición a un proceso de polimerización en disolución que se lleve a cabo a una temperatura igual o superior a un punto de fusión del polímero. Sin embargo, como se divulga en la Patente de EE. UU. No. 4,752,597, la composición catalizadora también puede utilizarse en un proceso de polimerización en suspensión acuosa o de polimerización en fase gaseosa como sistema catalizador heterogéneo mediante el soporte del compuesto de metal de transición de base indénica, el activador catalizador y el co-catalizador en un soporte poroso de óxido metálico.

A continuación, la presente invención se describirá en detalle mediante los siguientes Ejemplos, sin embargo, el alcance de la presente invención no está limitado a los mismos.

A menos que se indique lo contrario, todos los experimentos de síntesis de ligandos y catalizadores se llevaron a cabo utilizando una tecnología estándar de Schlenk o de caja de guantes bajo una atmósfera de nitrógeno, y el disolvente orgánico utilizado en la reacción se sometió a reflujo bajo un metal de sodio y benzofenona para eliminar la humedad, y se utilizó después de ser destilado inmediatamente antes de su uso. El análisis por ^1H RMN del compuesto sintetizado se llevó a cabo utilizando Bruker 500 MHz a temperatura ambiente (25 °C).

El ciclohexano como un disolvente de polimerización se utilizó tras eliminar suficientemente de él la humedad, el oxígeno y otros materiales que contaminan el catalizador haciendo pasar el ciclohexano a través de un tamiz molecular de **5A** y un tubo lleno de alúmina activa, y burbujeando el ciclohexano con nitrógeno de alta pureza. El polímero polimerizado se analizó por el método descrito a continuación:

1. Índice de fluidez (MFI)

Medido de acuerdo con ASTM D 2839.

2. Densidad

Medido de acuerdo con ASTM D 1505, utilizando un tubo de gradiente de densidad.

3. Análisis de conversión C2 (%)

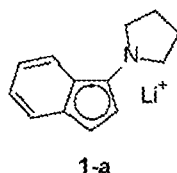
Las relaciones de contenido de etileno sin reaccionar y nitrógeno como material estándar se midieron mediante cromatografía de gases (GC).

4. Peso molecular y distribución del peso molecular

Medido a 135 °C y a una velocidad de 1,0 mL/min, en un disolvente de 1,2,3-triclorobenceno, utilizando el PL210 GPC equipado con PL Mixed-BX2+preCol, corrigiéndose el peso molecular utilizando un material estándar de poliestireno PL.

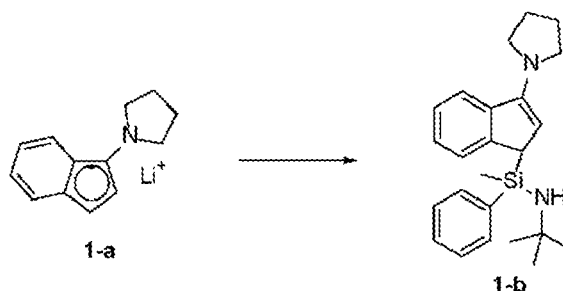
(Ejemplo de preparación 1) Preparación del Complejo 1

Preparación del Compuesto 1-a



(Ejemplo de preparación 1) Preparación del Complejo 1

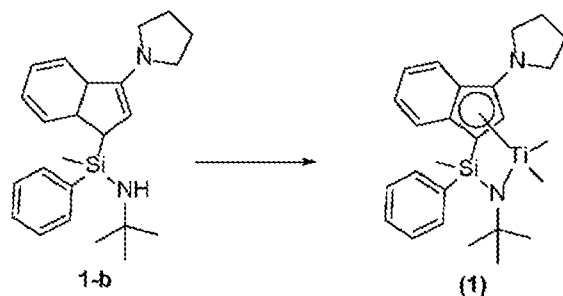
5 Preparación del Compuesto 1-b



10 Bajo la atmósfera de nitrógeno, se añadió el Compuesto 1-a (6,00 g, 31,4 mmol) a un matraz de fondo redondo de 250 mL, se añadieron 150 mL de tetrahidrofurano (THF) anhidro y se agitó la mezcla. Se añadió N-terc-butil-1-cloro-1-metil-1-fenilsilaneamina (7,16 g, 31,4 mmol) disolviéndola en tetrahidrofurano (THF) (50 mL) y, a continuación, se agitó la mezcla a temperatura ambiente durante 12 horas. El disolvente se eliminó al vacío y se disolvió añadiendo hexano normal (150 mL), y después se eliminaron los sólidos con un filtro relleno de celita seca. Se eliminaron todos los disolventes para obtener el compuesto 1-b como un aceite viscoso (10,8 g, rendimiento: 91,0 %, una relación de diastereómeros 1:1).

¹H-RMN (500MHz, C₆D₆, ppm): δ 0,156(d, 3H), 0,703-0,830(m, 1H), 0,976(d, 9H), 1,501-1,528(m, 4H), 3,089-3,217(m, 4H), 3,501-3,604(m, 1H), 5,259(d, 1H), 7,034-7,652(m, 9H)

20 Preparación del Complejo 1



25 Bajo atmósfera de nitrógeno, el compuesto 1-b (4,14 g, 11,0 mmol) se disolvió en éter dietílico (50 mL) en un matraz de fondo redondo de tres bocas de 250 mL, se enfrió la temperatura a -78 °C y, a continuación, se inyectó lentamente en él metil-litio 1,5 M (29,4 mL, 44,2 mmol). A continuación, se elevó la temperatura hasta la temperatura ambiente y se agitó durante 6 horas. El reactivo se enfrió de nuevo a -78 °C, y después se añadió lentamente a -78 °C una disolución de cloruro de titanio(IV)(TiCl₄) (2,1 g, 11,0 mmol) diluido con hexano normal anhidro (30 mL). El reactivo se agitó a temperatura ambiente durante 3 horas y después se eliminó el disolvente al vacío. El reactivo se disolvió de nuevo en hexano normal (100 mL) y el contenido sólido se eliminó mediante un filtro relleno de celita seca. Se eliminaron todos los disolventes para obtener el Complejo 1 en un rojo (4,14 g, rendimiento: 83,2 %, una relación de diastereómeros -1:3).

35 ¹H-RMN (500MHz, C₆D₆, ppm): δ 0,153(d, 3H), 0,702-0,950(m, 6H), 1,490(d, 9H), 2,951-3,442(m, 8H), 5,360(d, 1H), 6,698-7,890(m, 9H)

(Ejemplo 1)

40 Preparación de N-octadecil-N-octadecilidenanilinio tetrakis(pentafluorofenil)borato [C₁₇H₃₅-C=N⁺(C₁₈H₃₇)(C₆H₅)B(C₆F₅)₄]

Se añadieron 3 g (3,25 mmol) de tritil tetrakis(pentafluorofenilo)borato a un matraz de fondo redondo de 1 L en una

caja de guantes. A continuación, se añadieron 300 g de ciclohexano al matraz de fondo redondo y se agitó la mezcla a temperatura ambiente para preparar una suspensión amarilla. Se añadieron 1,95 g (3,26 mmol) de N,N-dioctadecilanilina como un sólido a la disolución en suspensión, y a continuación se agitó a temperatura ambiente durante 30 minutos. Una vez que la disolución en suspensión se volvió transparente, se utilizó en la posterior reacción de copolimerización sin más separación.

^1H -RMN (500MHz, CDCl_3 , ppm): δ 0,86-0,89 (m, 6H), 1,22-1,32(m, 62H), 1,44-1,51(m, 2H), 3,43-3,47(m, 2H), 7,05-7,58 (m, 5H), 7,64-7,68 (m, 1H).

Copolimerización de etileno y 1-octeno mediante un proceso de disolución continua

La copolimerización de etileno y 1-octeno se llevó a cabo utilizando un equipo de polimerización continua, como se indica a continuación: El Complejo 1 sintetizado en el Ejemplo de preparación 1 se utilizó como catalizador de sitio activo único, se empleó ciclohexano como disolvente y la cantidad utilizada del catalizador fue la descrita en la Tabla 1 a continuación. La entrada de Ti representa la entrada del Complejo 1 sintetizado en el Ejemplo de preparación 1, la entrada de Al representa la entrada de triisobutilaluminio y la entrada del activador del catalizador representa la entrada de N-octadecil-N-octadecilideneanilinio tetrakis(pentafluorofenil)borato sintetizado en el Ejemplo 1, respectivamente. El Complejo 1 se inyectó disolviéndolo en ciclohexano a una concentración de 0,3 g/L, el triisobutilaluminio se inyectó en ciclohexano a una concentración de 3 g/L, el borato de N-octadecil-N-octadecilideneanilinio tetrakis(pentafluorofenil) se inyectó disolviéndolo en ciclohexano a una concentración de 3 g/L, y el 1-octeno se utilizó como comonómero para llevar a cabo la síntesis. La conversión C2 del reactor pudo ser asumida por la condición de reacción y el gradiente de temperatura en el reactor cuando la polimerización se llevó a cabo con un polímero bajo cada condición de reacción. El peso molecular se controló en función de la temperatura del reactor y del contenido de 1-octeno, y las condiciones y los resultados se muestran en la Tabla 1 a continuación.

(Ejemplo Comparativo 1)

Copolimerización de etileno y 1-octeno mediante un proceso de disolución continua

La copolimerización de etileno y 1-octeno se llevó a cabo utilizando un equipo de polimerización continua, como se indica a continuación: El Complejo 1 sintetizado en el Ejemplo de preparación 1 se utilizó como catalizador de sitio activo único, se empleó ciclohexano como disolvente y la cantidad utilizada del catalizador fue la descrita en la Tabla 1 a continuación. La entrada de Ti representa la entrada del Complejo 1 sintetizado en el Ejemplo de preparación 1, la entrada de Al representa la entrada de triisobutilaluminio y la entrada del activador del catalizador representa la entrada de tritil tetrakis(pentafluorofenilo)borato (TTB), respectivamente. El complejo 1 se inyectó disolviéndolo en tolueno a una concentración de 0,1 g/L, el triisobutilaluminio y el TTB se inyectaron disolviéndolos en tolueno a una concentración de 1 g/L utilizando la composición de la Tabla 1 a continuación, y el 1-octeno se utilizó como comonómero para llevar a cabo la síntesis. La conversión C2 del reactor pudo ser asumida por la condición de reacción y el gradiente de temperatura en el reactor cuando la polimerización se llevó a cabo con un polímero bajo cada condición de reacción. El peso molecular se controló en función de la temperatura del reactor y del contenido de 1-octeno, y las condiciones y los resultados se muestran en la Tabla 1 a continuación.

[Tabla 1]

		Ejemplo 2	Comp. Ejemplo 1
Condiciones de polimerización	Catalizador de sitio activo único	Ejemplo de preparación 1 (Complejo 1)	Ejemplo de preparación 1 (Complejo 1)
	Activador del catalizador	Ejemplo 1	TTB
	Tasa de flujo de disolución total (Kg/h)	5	5
	Entrada de etileno (% en peso)	10	10
	Relación molar de entrada de 1-octeno y etileno (1-C8/C2)	1,5	1,5
	Entrada de Ti ($\mu\text{mol/kg}$)	6,4	10
	Entrada de Al ($\mu\text{mol/kg}$)	200	200
	Entrada del activador del catalizador ($\mu\text{mol/kg}$)	19	30
	Temperatura de reacción ($^{\circ}\text{C}$)	180	180
Resultados de la	Tasa de conversión C2 (%)	90	90

		Ejemplo 2	Comp. Ejemplo 1
polimerización	MI	0,28	0,32
	Densidad (g/cc)	0,885	0,887
-Ti: se refiere a Ti en el catalizador de sitio activo único (Ejemplo de preparación 1) -Al: se refiere a Al en un co-catalizador, un compuesto de aluminio, es decir, triisobutilaluminio. -B: se refiere a B en un activador, Ejemplo 1 (N-octadecil-N-octadecilidenanilinio tetrakis(pentafluorofenil)borato) o TTB (tetrakis(pentafluorofenil)borato de tritilo).			

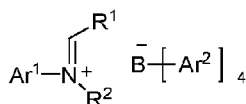
Como se muestra en la Tabla 1 anterior, se confirmó que el Ejemplo 2 en el que la polimerización se llevó a cabo con la composición catalizadora de acuerdo con la presente invención fue capaz de preparar fácilmente un copolímero a base de etileno de alto peso molecular que tenía un alto índice de conversión de etileno, baja densidad y un valor MI bajo que significaba un alto peso molecular incluso bajo la condición de alta temperatura (180 °C o más). Además, se confirmó que el Ejemplo 2 mostraba un nivel equivalente de conversión de etileno a pesar del uso de una pequeña cantidad de catalizador en comparación con el Ejemplo comparativo 1, por lo que la composición catalizadora de acuerdo con la presente invención ejercía un efecto excelente en la activación de un catalizador de sitio activo único.

En particular, un nuevo compuesto de tetraarilborato de acuerdo con la presente invención puede disolverse en un disolvente a base de hidrocarburos alifáticos, tal como el ciclohexano, pero no en un disolvente a base de hidrocarburos aromáticos, dependiendo de la selección del catión de la estructura de alquilidenanilinio. Debido a dicha solubilidad, la composición catalizadora de metales de transición de acuerdo con la presente invención no sólo puede facilitar el funcionamiento de un proceso comercial al proporcionar un activador catalizador de tipo disolución que incluye una disolución a base de hidrocarburos alifáticos, sino que también resuelve los inconvenientes causados por el activador catalizador sólido.

REIVINDICACIONES

1. Un compuesto de tetraarilborato representado por la siguiente Fórmula 1:

[Fórmula 1]



en donde

B es un átomo de boro;

Ar¹ es arilo de (C6-C30), en donde el arilo de Ar¹ puede estar además sustituido por uno o más sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en alquilo de (C1-C30), haloalquilo de (C1-C30) y arilo de (C6-C30)-alquilo de (C1-C30);

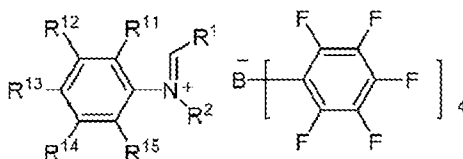
Ar² es un arilo de (C6-C30) sustituido por flúor;

R¹ es alquilo de (C1-C30); y

R² es alquilo de (C1-C30).

2. El compuesto de tetraarilborato de la reivindicación 1, en donde el compuesto de tetraarilborato está representado por la siguiente Fórmula 2:

[Fórmula 2]



en donde

B, R¹ y R² son los definidos en la Fórmula 1 de la reivindicación 1; y

R₁₁ a R₁₅ son cada uno independientemente hidrógeno, alquilo de (C1-C30), haloalquilo de (C1-C30), o arilo de (C6-C30)-alquilo de (C1-C30).

3. El compuesto de tetraarilborato de la reivindicación 1, en donde al menos uno seleccionado de R¹ y R² es alquilo de (C8-C30).

4. El compuesto de tetraarilborato de la reivindicación 1, en donde R¹ y R² son cada uno independientemente alquilo de (C12-C30).

5. Una composición catalizadora de metales de transición para preparar un homopolímero de etileno o un copolímero de etileno-α-olefina, que comprende:

el compuesto de tetraarilborato de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4;

un catalizador de sitio activo único que incluya un metal de transición del Grupo 4; y

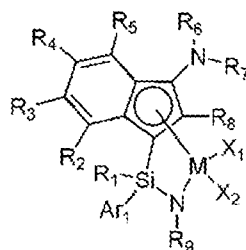
un compuesto de aluminio.

6. La composición catalizadora de metal de transición de la reivindicación 5, que comprende además un disolvente orgánico utilizado en el paso de preparación del compuesto de tetraarilborato, sin un proceso de separación.

7. La composición catalizadora de metal de transición de la reivindicación 5, en donde el catalizador de sitio activo único es un compuesto de metal de transición a base de indeno representado por la siguiente Fórmula A:

[Fórmula A]

[Formula A]



en donde

- 5 M es un metal de transición del Grupo 4 de la tabla periódica;
 R_1 es alquilo de (C1-C30) o alquenilo de (C2-C20), en donde el alquilo o alquenilo de R_1 puede estar además sustituido por uno o más sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en halógeno, arilo de (C6-C30) y alquilo de (C1-C30)-arilo de (C6-C30);
 Ar^1 es arilo de (C6-C30), en donde el arilo de Ar^1 puede estar además sustituido por uno o más sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en alquilo de (C1-C30), haloalquilo de (C1-C30) y arilo de (C6-C30)-alquilo de (C1-C30);
 R_2 a R_5 son cada uno independientemente hidrógeno, alquilo de (C1-C30), alcoxi de (C1-C30), haloalquilo de (C1-C30), cicloalquilo (C3-C20), alquilo de (C1-C30)-arilo de (C6-C30), arilo de (C6-C30), ariloxi de (C6-C30), alquilo de (C1-C30)-ariloxi de (C6-C30), arilo de (C6-C30)-alquilo de (C1-C30), o (alquilo de (C1-C30)-arilo de (C6-C30))alquilo de (C1-C30), o R_2 a R_5 están unidos a un sustituyente adyacente para formar un anillo fusionado, en donde el anillo fusionado puede estar además sustituido por uno o más sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en alquilo de (C1-C30), alcoxi de (C1-C30), haloalquilo de (C1-C30), cicloalquilo (C3-C20), alquilo de (C1-C30)-arilo de (C6-C30), arilo de (C6-C30), ariloxi de (C6-C30), alquilo de (C1-C30)-ariloxi de (C6-C30), arilo de (C6-C30)-alquilo de (C1-C30), y (alquilo de (C1-C30)-arilo de (C6-C30))alquilo de (C1-C30);
 R_6 es alquilo de (C1-C30), cicloalquilo de (C3-C20) o arilo de (C6-C30)-alquilo de (C1-C30);
 R_6 y R_7 son cada uno independientemente alquilo de (C1-C30), haloalquilo de (C1-C30), cicloalquilo (C3-C20), arilo de (C6-C30), alquilo de (C1-C30)-arilo de (C6-C30), alcoxi de (C1-C30)-arilo de (C6-C30) o arilo de (C6-C30)-alquilo de (C1-C30), o R_6 y R_7 pueden estar unidos entre sí para formar un anillo, en donde el anillo puede estar además sustituido por uno o más sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en alquilo de (C1-C30), haloalquilo de (C1-C30), arilo de (C6-C30)-alquilo de (C1-C30), alcoxi de (C1-C30), cicloalquilo (C3-C20), arilo de (C6-C30)-alquilo de (C1-C30), alquilo de (C1-C30)-arilo de (C6-C30) y ariloxi de (C6-C30);
 R_8 es hidrógeno o alquilo de (C1-C30);
 X_1 y X_2 son cada uno independientemente halógeno, alquilo de (C1-C30), alquenilo de (C2-C20), cicloalquilo (C3-C20), arilo de (C6-C30), arilo de (C6-C30)-alquilo de (C1-C30), (alquilo de (C1-C30)-arilo de (C6-C30))alquilo de (C1-C30), alcoxi de (C1-C30), ariloxi de (C6-C30), alquilo de (C1-C30)-ariloxi de (C6-C30), -OSiR^aR^bR^c, -SR^d, -NR^eR^f, -PR^gR^h, o alquilideno de (C1-C30);
 R^a a R^d son cada uno independientemente alquilo de (C1-C30), arilo de (C6-C30), arilo de (C6-C30)-alquilo de (C1-C30), alquilo de (C1-C30)-arilo de (C6-C30), o cicloalquilo de (C3-C20); y
 R^e a R^h son cada uno independientemente alquilo de (C1-C30), arilo de (C6-C30), arilo de (C6-C30)-alquilo de (C1-C30), alquilo de (C1-C30)-arilo de (C6-C30), cicloalquilo de (C3-C20), tri-alquilsililo de (C1-C30), o triarilsililo de (C6-C30);
 con la condición de que cuando uno de X_1 y X_2 es alquilideno de (C1-C30), el otro está ausente.
8. La composición catalizadora de metal de transición de la reivindicación 5, en donde el compuesto de aluminio es uno o una mezcla de dos o más seleccionados del grupo que consiste en alquilaluminóxano y aluminio orgánico, que es uno o una mezcla de dos o más seleccionados del grupo que consiste en metilaluminóxano, metilaluminóxano modificado, tetraisobutilaluminóxano, trimetilaluminio, trietilaluminio y triisobutilaluminio.
9. La composición catalizadora de metal de transición de la reivindicación 5, en donde una proporción del catalizador de sitio activo único, el compuesto de tetraarilborato y el compuesto de aluminio está en un rango de 1:0,1 a 100:1 a 2.000, basado en una proporción molar del metal de transición (M):átomo de boro (B): átomo de aluminio (Al).
10. Un método para preparar un homopolímero de etileno o un copolímero de etileno- α -olefina, utilizando la composición catalizadora de metales de transición de la reivindicación 5.
11. El método de la reivindicación 10, en donde la α -olefina es uno o una mezcla de dos o más seleccionados del 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, 1-itoceno, 3-butadieno, 1,4-pentadieno y 2-metil-1,3-butadieno, y un contenido de etileno en el copolímero de etileno- α -olefina es de 30 a 99 % en peso.

- 5 12. El método de la reivindicación 11, que comprende además uno o una mezcla de dos más seleccionados del grupo que consiste en ciclopenteno, ciclohexeno, ciclopentadieno, ciclohexadieno, norborneno, 5-vinilideno-2-norborneno, 5-metileno-2-norborneno, 5-etilideno-2-norborneno y estireno, como un comonómero polimerizado con el etileno.
- 10 13. El método de la reivindicación 10, en donde una presión en un reactor para homopolimerización de etileno o copolimerización de etileno y una α -olefina es de 6 a 150 atm, y la temperatura de reacción de polimerización es de 50 a 200 °C.
- 15 14. Un método para preparar un homopolímero de etileno o un copolímero de etileno- α -olefina, que comprende:
 inyectar una composición activadora de catalizador que incluya el compuesto de tetraarilborato de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 y un disolvente orgánico utilizado en el paso de preparación del compuesto de tetraarilborato, sin un proceso de separación;
 inyectar una disolución catalizadora de sitio activo único que incluya un metal de transición del Grupo 4;
 inyectar una disolución de compuesto de aluminio; e
 inyectar etileno.
- 20 15. El método de la reivindicación 14, que comprende además: inyectar una α -olefina.