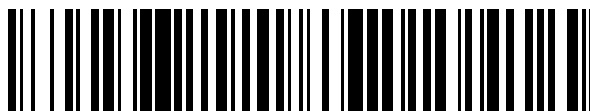


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 428 339**

51 Int. Cl.:

C07F 5/02 (2006.01)

C08F 10/00 (2006.01)

C08F 4/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.06.2006 E 06773294 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.07.2013 EP 1913005**

54 Título: **Fluorofenilboratos y su uso como activadores en sistemas catalíticos para polimerización de olefinas**

30 Prioridad:

21.07.2005 US 186238

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

07.11.2013

73 Titular/es:

**EXXONMOBIL CHEMICAL PATENTS INC.
(100.0%)
A CORPORATION OF THE STATE DELAWARE
5200 BAYWAY DRIVE
BAYTOWN, TX 77520-2101, US**

72 Inventor/es:

RODRIGUEZ, GEORGE

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 428 339 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

Fluorofenilboratos y su uso como activadores en sistemas catalíticos para polimerización de olefinas

Campo

5 Esta invención se refiere a nuevos fluorofenilboratos y su uso como activadores en sistemas catalíticos para polimerización de olefinas.

Antecedentes

10 Muchos sistemas catalíticos para polimerización de olefinas, incluyendo sistemas catalíticos de metalloceno y Ziegler-Natta, incluyen un activador o co-catalizador para aumentar la velocidad a que el catalizador primario, por ejemplo el complejo de metalloceno, polimeriza monómeros de olefina. Un activador también puede afectar al peso molecular, grado de ramificación, contenido en comonómero y otras propiedades del polímero resultante. Activadores típicos incluyen, por ejemplo, alumoxanos, alquilaluminios y activadores ionizantes.

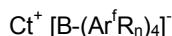
15 Activadores ionizantes en general incluyen un catión capaz de abstraer un grupo alquilo o romper un enlace carbono-metal, de la especie catalítica primaria organometálica junto con un anión de no coordinación o de coordinación débil de equilibrio de carga. Una clase conocida de activador de ionización son los fluorofenilboratos y, en particular, perfluorofenilboratos, el uso de los cuales es revisado por Eugene et al. en Chem. Rev. 2.000, 100, página 1.391.

20 Recientemente, una serie de investigadores ha investigado el efecto de sustituir los átomos de flúor en los fluorofenilboratos, en particular en la posición para respecto al átomo de boro, con grupos voluminosos con vistas a aumentar la solubilidad del activador en los disolventes alifáticos típicamente usados en procedimientos de polimerización en disolución y aumentar el peso molecular de los polímeros resultantes. Por ejemplo, en J. Am. Chem. Soc. 1.998, 120, página 6.287, Chen et al. desvelan sustituir el flúor en para con un grupo $-\text{Si}(\text{t-Bu})_2\text{Me}$ o grupo $-\text{Si}(\text{i-Pr})_3$, mientras que se propone la sustitución, de nuevo en la posición para, con un grupo $-\text{OSi}(\text{i-Pr})_3$ en la Patente de EE.UU. N° 6.541.410. La Publicación de Patente Internacional N° WO 01/81435 desvela sustitución para con un resto $-\text{N}(\text{R})(\text{C}_6\text{F}_5)$, donde R puede ser metilo, mientras que la sustitución para con un resto $-\text{C}_6\text{F}_5$ se propone en la Solicitud de Patente Japonesa Publicada N° 9-15892 y con un resto $-\text{CF}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ se propone en J. Am. Chem. Soc. 2.000, 122, página 1.832. Las patentes internacionales WO 03/033545 y WO 2004/026923 desvelan anión es tetrakis(nonafluorobifenil)borato usados en polimerización de olefinas que son ejemplos además de sustitución en la posición para. La patente de EE.UU. 6291695 desvela triarilboranos como catalizadores en polimerización de olefinas donde grupos perfluorofenilo están unidos a la posición orto de grupos perfluorofenilo unidos al átomo de boro.

30 Hasta la fecha, sin embargo, se ha prestado poca atención o ninguna a la sustitución en las posiciones meta en los grupos fenilo de fluorofenilboratos. CA 128:244391 desvela cocatalizadores de tris(nonafluorobifenil)borano donde un grupo perfluorofenilo está unido a la posición meta de un grupo perfluorofenilo unido al átomo de boro, pero estos cocatalizadores sólo se desvelan en la síntesis de polisilanos por acoplamiento deshidrogenante de PhSiH_3 .

Sumario

35 La presente invención proporciona un fluorofenilborato representado por la fórmula:



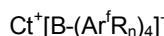
40 donde Ct^+ es un catión capaz de extraer un grupo alquilo de, o romper un enlace carbono-metal de, un compuesto organometálico, y es seleccionado de los cationes sililio, tritilcarbenio, metal del Grupo-12, anilinio, amonio, fosfonio y arsonio y derivados catiónicos de anilinio, amonio, fosfonio y arsonio en el que los derivados catiónicos contienen hidrocarbilo, hidrocarbilsililo o sustituyentes hidrocarbilo-amina, C_1 a C_8 , para uno o más átomos de hidrógeno catiónicos; Ar^f es un grupo fluorofenilo; n es 1 ó 2 y cada R se selecciona independientemente de un grupo fluorofenilo y un grupo fluoronaftilo, siempre que cuando $n=1$, cada grupo R esté conectado en la posición 3 respecto a la conexión entre el grupo Ar^f asociado y el átomo de boro y, cuando $n=2$ los grupos R estén conectados en la posición 3 y la posición 5 respectivamente respecto a la conexión entre el grupo Ar^f asociado y el átomo de boro.

45 Convenientemente, cada R se selecciona independientemente de un grupo perfluorofenilo y un grupo perfluoronaftilo.

En una realización, cada Ar^f es un grupo perfluorofenilo.

50 Convenientemente, Ct^+ es seleccionado de los cationes sililio, tritilcarbenio, metal del Grupo-12, anilinio, amonio, fosfonio y arsonio y derivados catiónicos de anilinio, amonio, fosfonio y arsonio, en el que los derivados catiónicos contienen hidrocarbilo, hidrocarbilsililo o sustituyentes hidrocarbilo-amina, C_1 a C_8 , para uno o más átomos de hidrógeno catiónicos. En una realización preferida, Ct^+ es un catión [4-t-butil-N,N-dimetilanilinio].

En un aspecto más, la invención reside en un sistema catalítico de polimerización de olefinas que comprende (a) un precursor catalítico que comprende un compuesto organometálico y (b) un activador que comprende un compuesto representado por la fórmula:



5 donde Ct^+ es un catión capaz de extraer un grupo alquilo de, o romper un enlace carbono-metal de, un compuesto organometálico; Ar^f es un grupo fluorofenilo; n es 1 ó 2 y cada R se selecciona independientemente de un grupo fluorofenilo y un grupo fluoronaftilo, siempre que cuando $n=1$, cada grupo R esté conectado en la posición 3 respecto a la conexión entre el grupo Ar^f asociado y el átomo de boro y, cuando $n=2$ los grupos R estén conectados en la posición 3 y la posición 5 respectivamente respecto a la conexión entre el grupo Ar^f asociado y el átomo de boro.

10 Convenientemente, dicho precursor de catalizador es seleccionado de un precursor de catalizador de metalloceno, un precursor de catalizador de bisamida, un precursor de catalizador de aminobisamida o un precursor de catalizador de piridinbisamida.

En otro aspecto más, la invención reside en un procedimiento para polimerizar al menos un monómero olefínico en presencia de un sistema catalítico según dicho aspecto más de la invención.

15 Descripción detallada

Para los fines de esta invención y las reivindicaciones para la misma, cuando se refiere un polímero como que comprende un monómero, el monómero presente en el polímero es la forma polimerizada del monómero. Asimismo cuando se describen componentes catalíticos como que comprenden formas estables neutras de los componentes, se entenderá por un experto en la materia, que la forma activa del componente es la forma que reacciona con los monómeros para producir polímeros. Además, un reactor es cualquier envase(s) en que tiene lugar una reacción química.

Para los fines de esta invención y las reivindicaciones para la misma, se usa el nuevo esquema de numeración para los Grupos de la Tabla Periódica como se describe en CHEMICAL AND ENGINEERING NEWS, 63 (5), 27 (1.985).

25 El término "sistema catalítico" se define para querer decir un par precursor de catalizador/activador. Cuando "sistema catalítico" se usa para describir dicho par antes de activación, significa el catalizador no activado (precatizador) junto con un activador y opcionalmente, un co-activador. Cuando se usa para describir dicho par después de activación, significa el catalizador activado y el activador u otro resto de equilibrio de carga.

El término "precursor de catalizador" también se refiere con frecuencia como precatizador, catalizador, precursor de catalizador, compuesto catalítico, compuesto de metal de transición, complejo de metalloceno y/o complejo de metal de transición. Estos términos se usan indistintamente. Activador y cocatalizador también se usan indistintamente. Un eliminador es un compuesto que se añade típicamente para facilitar la oligomerización o polimerización por eliminación de impurezas. Algunos eliminadores también pueden actuar como activadores y se pueden referir como co-activadores. Un co-activador, que no sea un eliminador, también puede ser usado junto con un activador para formar un catalizador activo. En algunas realizaciones un co-activador puede ser pre-mezclado con el compuesto de metal de transición para formar un compuesto alquilado de metal de transición. El compuesto de metal de transición puede ser neutro como en un precatizador o una especie cargada con un contraión como en un sistema catalítico activado.

Para los fines de esta descripción, el término "grupo fluorofenilo" significa un grupo fenilo en que al menos un átomo de hidrógeno ha sido reemplazado por flúor y se desea que incluya compuestos fenílicos en que otros átomos de hidrógeno en el anillo aromático han sido reemplazados por otros sustituyentes, tal como un sustituyente hidrocarbilo. El término "grupo perfluorofenilo" significa que cada átomo de hidrógeno fenílico ha sido reemplazado por un átomo de flúor excepto, en el caso del grupo Ar^f , el átomo o cada átomo de hidrógeno que ha sido reemplazado por un grupo R.

De manera similar, el término "grupo fluoronaftilo" significa un grupo naftilo en que al menos un átomo de hidrógeno ha sido reemplazado por flúor y se desea que incluya naftilcompuestos en que otros átomos de hidrógeno en el anillo aromático han sido reemplazados por otros sustituyentes, tal como un sustituyente hidrocarbilo. El término "grupo perfluoronaftilo" significa que cada átomo de hidrógeno naftílico ha sido reemplazado por un átomo de flúor.

Los términos "radical hidrocarbilo", "hidrocarbilo" y "grupo hidrocarbilo" se definen que incluyan cualquier radical que contenga carbono e hidrógeno y puede ser lineal, ramificado o cíclico, y cuando sea cíclico, aromático o no aromático, e incluyen un radical hidrocarbilo sustituido, como se define este término a continuación. Cuando se hace referencia a un sustituyente hidrógeno, los términos "hidrógeno" y "radical hidrógeno" se usan indistintamente.

Los radicales hidrocarbilo sustituidos son radicales en que al menos un átomo de hidrógeno ha sido sustituido con al menos un grupo funcional tal como NR^*_2 , OR^* , SeR^* , TeR^* , PR^*_2 , AsR^*_2 , SbR^*_2 , SR^* , BR^*_2 , SiR^*_3 , GeR^*_3 , SnR^*_3 , PbR^*_3 y similares o donde al menos un átomo o grupo no hidrocarbonado ha sido insertado en el radical hidrocarbilo, tal como $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{Se}-$, $-\text{Te}-$, $-\text{N}(\text{R}^*)-$, $=\text{N}-$, $-\text{P}(\text{R}^*)-$, $=\text{P}-$, $-\text{As}(\text{R}^*)-$, $=\text{As}-$, $-\text{Sb}(\text{R}^*)-$, $=\text{Sb}-$, $-\text{B}(\text{R}^*)-$, $=\text{B}-$, $-\text{Si}(\text{R}^*)_2-$,

-Ge(R*)₂-, -Sn(R*)₂-, -Pb(R*)₂- y similares, donde R* es independientemente un radical hidrocarbilo o halocarbilo y dos o más R* se pueden unir entre sí para formar una estructura de anillo cíclica saturada sustituida o no sustituida, parcialmente insaturada o aromática.

5 En algunas realizaciones, el radical hidrocarbilo es seleccionado de: metilo, etilo, etenilo e isómeros de propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, propenilo, butenilo, pentenilo, hexenilo, heptenilo, octenilo, propinilo, butinilo, pentinilo, hexinilo, heptinilo, octinilo, butadienilo, pentadienilo, hexadienilo, heptadienilo y octadienilo.

También se incluyen isómeros de estructuras cíclicas y policíclicas saturadas, parcialmente insaturadas y aromáticas en las que el radical hidrocarbilo puede ser sometido adicionalmente a los tipos de sustituciones descritas anteriormente. Ejemplos incluyen fenilo, metilfenilo, dimetilfenilo, etilfenilo, bencilo, metilbencilo, ciclopentilo, 10 ciclopentenilo, ciclohexilo, ciclohexenilo, metilciclohexilo, cicloheptilo, cicloheptenilo, norbornilo, norbornenilo, adamantilo y similares.

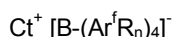
Para esta descripción, cuando se enumera un radical, indica ese tipo de radical y todos los demás radicales formados cuando ese tipo de radical es sometido a las sustituciones definidas anteriormente. Los radicales alquilo, alquenilo y alquinilo enumerados incluyen todos los isómeros incluyendo, cuando sea apropiado, isómeros cíclicos. 15 Por ejemplo, butilo incluye n-butilo, 2-metilpropilo, 1-metilpropilo, terc-butilo y ciclobutilo (y ciclopropilos sustituidos análogos); pentilo incluye n-pentilo, ciclopentilo, 1-metilbutilo, 2-metilbutilo, 3-metilbutilo, 1-etilpropilo y neopentilo (y ciclobutilos y ciclopropilos sustituidos análogos); butenilo incluye formas E y Z de 1-butenilo, 2-butenilo, 3-butenilo, 1-metil-1-propenilo, 1-metil-2-propenilo, 2-metil-1-propenilo y 2-metil-2-propenilo (y ciclobutenilos y ciclopropenilos). El compuesto cíclico que tiene sustituciones incluye todas las formas isómeras, por ejemplo, metilfenilo incluiría orto- 20 metilfenilo, meta-metilfenilo y para-metilfenilo; dimetilfenilo incluiría 2,3-dimetilfenilo, 2,4-dimetilfenilo, 2,5-dimetilfenilo, 2,6-metildifenilo, 3,4-dimetilfenilo y 3,5-dimetilfenilo.

El término "hidrocarbilsililo" se usa en la presente memoria para referirse a cualquier radical acíclico o acíclico hidrocarbonado ramificado o no ramificado, saturado o insaturado, que tiene 1 a 8 átomos de carbono y que tiene uno o más átomos de hidrógeno reemplazados por un átomo de silicio.

25 El término "hidrocarbíl-amina" se usa en la presente memoria para referirse a cualquier radical acíclico o hidrocarbonado acíclico ramificado o no ramificado, saturado o insaturado, tiene uno o más átomos de hidrógeno reemplazados por un grupo amino o grupo amino sustituido.

Activador de fluorofenilborato

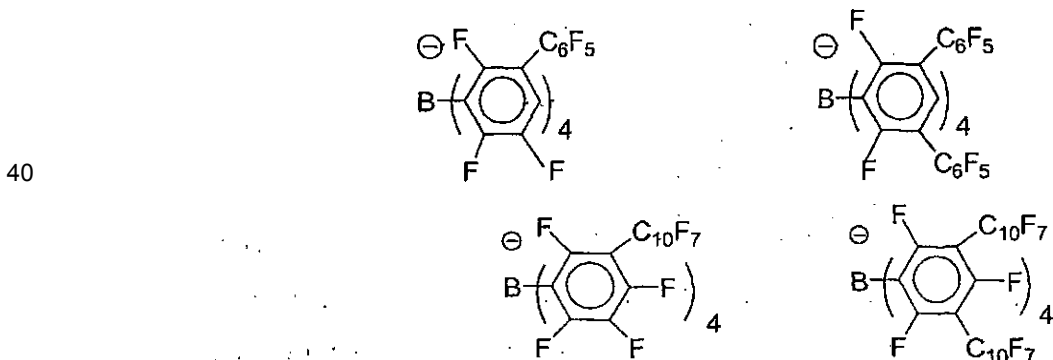
30 La presente invención proporciona un nuevo fluorofenilborato útil como activador para un sistema catalítico de polimerización de olefinas y que tiene la fórmula:



35 donde Ct⁺ es un catión capaz de extraer un grupo alquilo de, o romper un enlace carbono-metal de, un compuesto organometálico; Ar^f es un grupo fluorofenilo; n es 1 ó 2 y cada R se selecciona independientemente de un grupo fluorofenilo y un grupo fluoronaftilo, siempre que cuando n=1, cada grupo R esté conectado en la posición 3 respecto a la conexión entre el grupo Ar^f asociado y el átomo de boro y, cuando n=2 los grupos R estén conectados en la posición 3 y la posición 5 respectivamente respecto a la conexión entre el grupo Ar^f asociado y el átomo de boro.

Convenientemente, cada R se selecciona independientemente de un grupo perfluorofenilo y un grupo perfluoronaftilo y cada Ar^f es un grupo perfluorofenilo.

Los compuestos representativos según la invención, por lo tanto, incluyen los aniones:



Convenientemente, Ct⁺ es seleccionado de los cationes sililio, tritilcarbenio, metal del Grupo-12, anilinio, amonio, fosfonio y arsonio y derivados catiónicos de anilinio, amonio, fosfonio y arsonio en los que los derivados catiónicos contienen sustituyentes hidrocarbilo, hidrocarbilsililo o hidrocarbíl-amina, C₁ a C₈, para uno o más átomos de

hidrógeno catiónicos. En una realización preferida, Ct^+ es un catión [4-t-butil-N,N-dimetilanilinio] (abreviado en la presente memoria como DMAH).

Método para sintetizar el activador fluorofenilborato

5 El fluorofenilborato de la invención puede ser preparado por métodos sintéticos conocidos en la técnica. Por ejemplo, cuando $n=1$ y cada uno de R y Ar^f es un grupo perfluorofenilo, uno de los sustituyentes bromuro en 1,3-dibromotetrafluorobenceno comercialmente disponible puede ser reemplazado fácilmente por hidrógeno por la adición secuencial de un equivalente de EtMgBr, seguido por un enfriamiento rápido de ácido clorhídrico acuoso. El 3-bromotetrafluorobenceno resultante se puede usar después para producir 3-pentafluorofenil-2,4,5,6-tetrafluorobenceno vía una reacción de acoplamiento mediada por cobre usando, por ejemplo, $(C_6F_5)_2Cu$ en dioxano, véase Sakamoto et al. J. Am. Chem. Soc. 2.000, 122, página 1.832. El bifenilo resultante se puede convertir después en el correspondiente borato de anilinio usando técnicas clásicas.

15 Cuando $n=2$ y cada uno de R y Ar^f es un grupo perfluorofenilo, la síntesis se puede conseguir fácilmente por bromación inicial de 1,3,5-trifluorobenceno comercialmente disponible para producir el correspondiente trifluorotribromobenceno. Uno de los sustituyentes bromuro en el trifluorotribromobenceno resultante se puede reemplazar después por hidrógeno por la adición secuencial de un equivalente de EtMgBr, seguido por un enfriamiento brusco de ácido clorhídrico acuoso. El 3,5-dibromotrifluorobenceno resultante puede usarse después para preparar 3,5-bis(pentafluorofenil)trifluorobenceno vía una reacción de acoplamiento mediada por cobre. El trifenilo resultante se puede bromar después para producir 3,5-bis(pentafluorofenil)-1-bromotrifluorobenceno, que se puede convertir después en el correspondiente borato de anilinio usando técnicas clásicas.

20 Sistema catalítico de polimerización de olefinas.

El fluorofenilborato de la invención según la invención es útil en particular como parte de un sistema catalítico para polimerización de olefinas. En dicho sistema catalítico el fluorofenilborato se combina con un precursor de catalizador organometálico para realizar como un activador para aumentar la velocidad a que el precursor de catalizador polimeriza monómeros olefínicos y/o afectar al peso molecular, grado de ramificación, contenido en comonomero u otras propiedades del polímero resultante.

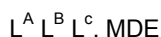
30 Compuestos precursores organometálicos adecuados para uso con el activador fluorofenilborato de la invención incluyen los compuestos de metal de transición, organometálicos conocidos útiles en polimerización por coordinación Ziegler-Natta tradicional, en particular los compuestos de metaloceno que se sabe que son útiles en la polimerización por coordinación. Éstos incluirán típicamente compuestos de metal de transición del Grupo 3-10 en los que al menos un metal ligando puede ser abstraído por el activador cocatalizador, en particular los ligandos que incluyen hidruro, hidrocarbilo e hidrocarbilsililo y derivados alquil-sustituidos (C_1 a C_{10}) inferiores de los mismos. Ejemplos incluyen hidruro, metilo, bencilo, dimetil-butadieno, etc. Ligandos capaces de ser abstraídos y compuestos de metal de transición que los comprenden incluyen los metalocenos descritos en, por ejemplo la Patente de EE.UU. N° 5.198.401 y la Publicación de Patente Internacional N° WO 92/00333. Adicionalmente, en el caso de que los ligandos de metal incluyan halógeno, amido o ligandos alcoxi lábiles (por ejemplo, dicloruro de bisciclopentadienilcirconio) que no permiten fácil abstracción con los cocatalizadores activantes de la invención, pueden convertirse en ligandos adecuados por reacciones de alquilación conocidas con compuestos organometálicos tales como hidruros de litio o aluminio o alquil-litioso alquilaluminios, alquilalumoxanos, Reactivos de Grignard, etc. Véanse las patentes europeas EP 0 500 944 y EP 0 570 982 para la reacción de compuestos de organoaluminio con compuestos de metaloceno dihalo-sustituidos previamente a adición de compuestos de anión activantes.

45 descripción adicional de compuestos de metaloceno que comprenden o pueden ser alquilados para comprender, al menos un ligando capaz de abstracción para formar un catión de metal de transición catalíticamente activo aparece en la bibliografía de la patente, por ej., la patente europea EP-A-0 129 368, las Patentes de EE.UU. Nos. 4.871.705, 4.937.299, 5.324.800, 5.470.993, 5.491.246, 5.512.693, las patentes europeas EP-A-0 418 044, EP-A-0 591 756 y las Publicaciones de Patente Internacionales Nos. WO 92/00333, WO 94/01471 y WO 97/22635. En general, tales compuestos de metaloceno comprenden compuestos de metal de transición del Grupo 3, 4, 5 ó 6 mono- o bisciclopentadienilsustituidos en los que los ligandos auxiliares pueden ser sustituidos con uno o más grupos y pueden formar puente entre sí o pueden formar puente a través de un heteroátomo al metal de transición. Preferiblemente los anillos ciclopentadienílicos (incluyendo sistemas de anillos condensados a base de ciclopentadienilo sustituidos, tales como indenilo, fluorenilo, azuleno o análogos sustituidos de ellos), cuando forman puente entre sí, serán alquil inferior -sustituidos (C_1 a C_6) en la posición 2 (con o sin un sustituyente en posición 4 similar en los sistemas de anillos condensados) y pueden comprender adicionalmente sustituyentes alquilo, cicloalquilo, arilo, alquilarilo y o arilalquilo, los últimos como estructuras lineales, ramificadas o cíclicas incluyendo estructuras multianillo, por ejemplo, las de las Patentes de EE.UU. Nos. 5.278.264 y 5.304.614. Tales sustituyentes deberían tener cada uno características esencialmente de hidrocarbilo y contendrán típicamente hasta 30 átomos de carbono pero pueden ser heteroátomos que contienen 1-5 no hidrógeno/átomos de carbono, por ej., N, S, O, P, Ge, B y Si.

Compuestos de metaloceno adecuados para la preparación de copolímeros que contienen polietileno o etileno

lineales (donde copolímero significa que comprende al menos dos monómeros diferentes) son esencialmente cualquiera de los conocidos en la técnica, véase la Publicación de Patente Internacional N° WO 92/00333 y las Patentes de EE.UU. Nos. 5.001.205, 5.198.401, 5.324.800, 5.304.614 y 5.308.816, para enumeraciones específicas. La selección de compuestos de metalloceno para uso para preparar polipropileno isotáctico o sindiotáctico y sus síntesis, son conocidas en la técnica, se puede hacer referencia específica a ambas la bibliografía de la patente y la académica, véase por ejemplo Journal of Organometallic Chemistry 369, 359-370 (1.989). Típicamente los catalizadores son metallocenos asimétricos, quirales o quirales de puente, estereorígidos. Véanse, por ejemplo, las Patentes de EE.UU. Nos. 4.892.851, 5.017.714, 5.296.434, 5.278.264, la Publicación de Patente Internacional N° WO-A-93/19103, la patente europea EP-A2-0 577 581, EP-A1-0 578 838, Spaleck et al Organometallics 1.994, 13, 954-963 y Brininger et al Organometallics 1.994, 13, 964-970, y documentos referidos en las mismas. Aunque muchos de los anteriores se dirigen a sistemas catalíticos con activadores de alumoxano, los compuestos de metalloceno análogos serán útiles con los activadores de cocatalizadores de esta invención para sistemas catalíticos de coordinación activos, cuando los ligandos que contienen halógeno, amida o alcoxi de los metales (en el caso de que tenga lugar) sean reemplazados con ligandos capaces de abstracción, por ejemplo, por una reacción de alquilación como se describió anteriormente, y otro es un grupo en que el grupo etileno puede insertar, por ejemplo, hidruro, alquilo, alqueno o sililo.

Los compuestos representativos de metalloceno pueden tener la fórmula:



donde M es un metal del Grupo 3 a 6; L^A es un ligando auxiliar de ciclopentadienilo o heterociclopentadienilo sustituido o no sustituido unido mediante enlace π a M; L^B es un miembro de la clase de ligandos auxiliares definidos para L^A o es J, un ligando auxiliar heteroátomo unido mediante enlace π a M; los ligandos L^A y L^B pueden estar formando puente mediante enlaces covalentes por uno o más grupos de enlace que contienen elementos del Grupo 13 a 16; L^C es un ligando no oxidante, neutro opcional que tiene un enlace dativo a M (i igual a 0 a 3) y, D y E son independientemente ligandos lábiles, cada uno con un enlace metal-carbono a M, formando puente opcionalmente entre sí o L^A o L^B , cuyo enlace se puede romper para fines de abstracción mediante un activador adecuado y al que se puede insertar un monómero o macromonómero polimerizable para polimerización por coordinación. También, se considera que el uso de anillos o anillos condensados que contienen heteroátomo, donde un átomo del Grupo 13, 14, 15 ó 16 no carbono reemplaza a uno de los carbonos de anillo, para esta memoria descriptiva está dentro de los términos "ciclopentadienilo", "indenilo", y "fluorenilo". Véanse, por ejemplo, las Publicaciones de Patente Internacionales Nos. WO 98/37106 y WO 98/41530. Estructuras de ciclopentadienilo sustituidas significa que uno o más átomos de hidrógeno son reemplazados con hidrocarbilo, hidrocarbilsililo o estructuras similares que contienen heteroátomo. Las estructuras hidrocarbilo incluyen específicamente anillos condensados y puentes de alquilo lineales, ramificados, cíclicos y cicloaromáticos, C_1 a C_{30} . Estos anillos también pueden ser sustituidos con estructuras similares.

Compuestos de metalloceno representativos no limitantes incluyen compuestos de monociclopentadienilo tales como: isopropóxido de pentametilciclopentadieniltitanio, pentametilciclopentadieniltribenciltitanio, dicloruro de dimetilsililtetrametilciclopentadienil-terc-butilamidotitanio, pentametilciclopentadieniltitaniotrimetilo, dimetilsililtetrametilciclopentadienil-terc-butilamidocirconiodimetilo, dihidruro de dimetilsililtetrametilciclopentadienil-dodecilamidohafnio, dimetilsililtetrametilciclopentadienil-dodecilamidohafniodimetilo, compuestos de bisciclopentadienilo no de puente tales como bis(1,3-butyl, metilciclopentadienil)circoniodimetilo, pentametilciclopentadienil-ciclopentadienilcironiodimetilo, (tetrametilciclopentadienil)(n-propilciclopentadienil)circonio dimetilo; compuestos de bis-ciclopentadienilo de puente tales como dicloruro de dimetilsililbis(tetrahidroindenil)circonio y silaciclobutil(tetrametilciclopentadienil)(n-propil-ciclopentadienil)circonio dimetilo; compuestos de bisindenilo de puente tales como dicloruro de dimetilsililbisindenilcironio, dimetilsililbisindenilhafniodimetilo, dicloruro de dimetilsililbis(2-metilbencindenil)cironio, dimetilsililbis(2-metilbencindenil)cironiodimetilo y compuestos que contienen ligando fluorenilo, por ej., difenilmetil(fluorenil)(ciclopentadienil)cironiodimetilo y los compuestos de mono- y bisciclopentadienilo adicionales tales como los enumerados y descritos en las Patentes de EE.UU. Nos. 5.017.714 y 5.324.800, Publicación de Patente Internacional N° WO 92/00333 y la patente europea EP-A-0 591 756.

Los compuestos de metal de transición de Ziegler-Natta tradicionales representativos incluyen tetrabencilcironio, terrabis(trimetilsililmetil)cironio, oxotris(trimetilsililmetil)vanadio, tetrabencilhafnio, tetrabenciltitanio, bis(hexametildisilazido)dimetiltitanio, dicloruro de tris(trimetilsililmetil)niobio, dicloruro de tris(trimetilsililmetil)tántalo. Las características importantes de dichas composiciones para polimerización por coordinación son el ligando capaz de abstracción y ese ligando en que se puede insertar el grupo etileno (olefinico). Estas características permiten la abstracción del ligando del compuesto de metal de transición y la formación concomitante de la composición catalítica iónica de la invención.

Los compuestos de metal de transición organometálicos adicionales adecuados como catalizadores de polimerización de olefinas según la invención serán cualquiera de los Grupo 3-10 que se pueden convertir por abstracción de ligando o escisión de enlace σ en un catión catalíticamente activo y estabilizar en ese estado electrónico activo por un anión no de coordinación o de coordinación débil suficientemente lábil para ser desplazado

por un monómero olefinicamente insaturado tal como etileno.

Los compuestos ejemplares incluyen los descritos en las Publicaciones de Patente Internacionales Nos. WO 96/23010 y WO 97/48735 y Gibson et. al., Chem. Comm., págs. 849-850 (1.998), que desvelan ligandos basados en diimina para compuestos de metal del Grupo 8 a 10 que se ha demostrado que son adecuados para activación iónica y polimerización de olefinas. Véase también la patente internacional WO 97/48735. Los sistemas catalíticos de polimerización de metal de transición de metales del Grupo 5 a 10 en los que el centro de metal de transición activo está en un estado de oxidación alto y estabilizado por sistemas de ligando auxiliar polianiónico de bajo índice de coordinación se describen en las Patentes de EE.UU. Nos. 5.502.124 y 5.504.049. Véanse también los compuestos catalíticos organometálicos del Grupo 5 de la Patente de EE.UU. N° 5.851.945 y los compuestos catalíticos organometálicos del Grupo 5 a 10 que contienen ligando tridentado de la Patente de EE.UU. N° 6.294.495. Los compuestos precursores catalíticos del Grupo 11, capaces de activación con cocatalizadores ionizantes, útiles para olefinas y monómeros polares que contienen grupo vinilo se describen y se ejemplifican en la Publicación de Patente Internacional N° WO 99/30822.

La Patente de EE.UU. N° 5.318.935 describe compuestos catalíticos de metal de transición de bisamido de puente y no de puente de metales del Grupo 4 capaces de polimerización por inserción de α -olefinas. Los compuestos del Grupo 4 de bis(arilamido) de puente para polimerización de olefinas se describen por McConville et al en Organometallics 1.995, 14, 5.478-5.480. El trabajo adicional que aparece en Macromolecules 1.996, 29, 5.241-5.243 describe compuestos del Grupo 4 de bis(arilamido) de puente que son catalizadores activos para la polimerización de 1-hexeno. Los compuestos de metal de transición adicionales adecuados según la invención incluyen los descritos en la Publicación de Patente Internacional N° WO 96/40805. Los complejos de metal del Grupo 3 o lantánidos catiónicos para polimerización por coordinación de olefinas se desvelan en la Publicación de Patente Internacional N° WO 00/18808. Los compuestos de metal precursores se estabilizan por un ligando auxiliar bidentado monoaniónico y dos ligandos monoaniónicos y son capaces de activación con los cocatalizadores de la invención.

La descripción adicional de compuestos precursores catalíticos organometálicos u organometaloides adecuados se puede encontrar en la bibliografía, cualquiera de los cuales será adecuado en el caso de que comprenda o en el caso de que sea capaz de alquilación para comprender ligandos capaces de abstracción ionizante. Véase, por ejemplo, V. C. Gibson, et al, "The Search for New-Generation Olefin Polymerization Catalysts: Life Beyond Metallocenes", Angew. Chem. Int. Ed, 38, 428-447 (1.999).

En general, en el sistema catalítico de la invención se combinan el catalizador, el precursor y el activador en relaciones en peso de aproximadamente 10:1 a aproximadamente 1:10; tal como aproximadamente 5:1 a aproximadamente 1:5; por ejemplo aproximadamente 2:1 a aproximadamente 1:2. Se pueden usar múltiples activadores, incluyendo mezclas de alumoxanos con el activador fluorofenilborato de la invención. Los alumoxanos son en general compuestos oligómeros que contienen subunidades $-Al(R^1)-O-$, donde R^1 es un grupo alquilo. Ejemplos de alumoxanos incluyen metilalumoxano (MAO), metilalumoxano modificado (MMAO), etilalumoxano e isobutilalumoxano.

Cuando se usa el activador de catalizador de la invención, el sistema catalítico total comprenderá en general adicionalmente uno o más agentes eliminadores de compuesto organometálico. Dichos compuestos son eficaces para retirar impurezas polares del entorno de reacción y para aumentar la actividad catalítica. Se pueden introducir impurezas de manera inadvertida con cualquiera de los componentes de la reacción de polimerización, en particular con una alimentación de disolvente, monómero y catalizador, y afectar de manera desfavorable a la actividad y estabilidad catalíticas. Las impurezas polares, o venenos catalíticos, incluyen agua, oxígeno e impurezas metálicas. Preferiblemente se toman etapas para retirar impurezas de las materias primas de la polimerización antes de su uso, pero se usarán aún normalmente algunas cantidades minoritarias de compuesto eliminador organometálico en el propio proceso de polimerización.

Típicamente estos compuestos eliminadores serán compuestos organometálicos del Grupo 13, tal como los desvelados en las Patentes de EE.UU. Nos. 5.153.157 y 5.241.025 y las Publicaciones de Patente Internacionales Nos. WO 91/09882, WO 94/03506, WO 93/14132 y WO 95/07941. Los compuestos ejemplares incluyen trietilaluminio, trietilborano, trisobutilaluminio, metilalumoxano, e isobutilaluminóxano. Los compuestos que tienen sustituyentes hidrocarbilo lineales voluminosos o de C_6 a C_{20} unidos mediante enlaces covalentes al centro de metal o metaloide se prefieren para minimizar la interacción adversa con el catalizador activo. Ejemplos incluyen trietilaluminio, pero más preferiblemente, compuestos voluminosos tales como triisobutilaluminio, trisoprenilaluminio, y compuestos de alquil-aluminio sustituidos lineales de cadena larga, tales como tri-n-hexilaluminio, tri-n-octilaluminio o tri-n-dodecilaluminio.

El sistema catalítico de esta invención también puede incluir un material de soporte o portador. Por ejemplo, se puede depositar un complejo de metaloceno y uno o más activadores sobre, poner en contacto con, vaporizar con, unirse a o incorporarse en, adsorberse o absorberse en o sobre, uno o más soportes o portadores.

El material de soporte puede ser cualquiera de los materiales de soporte convencionales usados en los sistemas catalíticos de la polimerización. Preferiblemente el material de soporte es un material de soporte poroso, por

ejemplo, talco, una zeolita, un óxido inorgánico y/o un cloruro inorgánico. Otros materiales de soporte incluyen materiales de soporte resinosos tales como poliestireno, soportes orgánicos funcionalizados o reticulados, tales como poliolefinas de poliestireno y divinilbenceno o compuestos poliméricos, arcillas o cualquier otro material de soporte orgánico o inorgánico y similares o mezclas de los mismos.

5 Los materiales de soporte preferidos son óxidos inorgánicos que incluyen óxidos de metal del Grupo 2, 3, 4, 5, 13 ó 14. Los soportes preferidos incluyen sílice, que pueden o no pueden ser deshidratados, sílice de combustión, alúmina (patente internacional WO 99/60033), sílice-alúmina y mezclas de los mismos. Otros soportes útiles incluyen magnesia, titanía, circonia, cloruro de magnesio (Patente de EE.UU. N° 5.965.477), montmorillonita (Patente Europea EP-B1 0 511 665), filosilicato y similares. También se pueden usar combinaciones de estos materiales de
10 soporte, por ejemplo, sílice-cromo, sílice-alúmina, sílice-titanía y similares. Materiales de soporte adicionales pueden incluir los polímeros acrílicos porosos descritos en la patente europea EP 0 767 184 B1. Otros materiales de soporte incluyen materiales nanocompuestos como se describe en la Publicación de Patente Internacional N° WO 99/47598, aerogeles como se describe en la Publicación de Patente Internacional N° WO 99/48605, esferulitas como se describe en la Patente de EE.UU. N° 5.972.510 y perlas poliméricas como se describe en la Publicación de Patente Internacional N° WO 99/50311.

Se prefiere que el material de soporte, lo más preferiblemente un óxido inorgánico, tiene una superficie en el intervalo de desde aproximadamente 10 a aproximadamente 700 m²/g, volumen de poro en el intervalo de desde aproximadamente 0,1 a aproximadamente 4,0 cc/g y tamaño medio de partícula en el intervalo de desde aproximadamente 5 a aproximadamente 500 µm. Más preferiblemente, la superficie del material de soporte está en el intervalo de desde aproximadamente 50 a aproximadamente 500 m²/g, volumen de poro de desde aproximadamente 0,5 a aproximadamente 3,5 cc/g y tamaño medio de partícula de desde aproximadamente 10 a aproximadamente 200 µm. Lo más preferiblemente la superficie del material de soporte está en el intervalo es de aproximadamente 100 a aproximadamente 400 m²/g, volumen de poro de aproximadamente 0,8 a aproximadamente 3,0 cc/g y el tamaño medio de partícula es de aproximadamente 5 a aproximadamente 100 µm. El tamaño medio de poro del portador útil en la invención tiene típicamente tamaño de poro en el intervalo de desde aproximadamente 10 a aproximadamente 1.000 Å, preferiblemente aproximadamente 50 a aproximadamente 500 Å, y lo más preferiblemente aproximadamente 75 a aproximadamente 350 Å.

Como se conoce en la técnica, los componentes catalíticos, que son el complejo de metaloceno y el activador, también puede ser soportados juntos sobre un soporte inerte o se pueden poner los componentes independientemente sobre dos soportes inertes y mezclarse con posterioridad. De los dos métodos, se prefiere el primero.

En otra realización el soporte puede comprender uno o más tipos de material de soporte que se pueden tratar de manera diferente. Por ejemplo se podía usar dos sílices diferentes que tuvieran diferentes volúmenes de poro o se hubieran calcinado a diferentes temperaturas. Asimismo se podía usar una sílice que se hubiera tratado con un eliminador u otro aditivo y una sílice que no se hubiera tratado.

Monómeros

El sistema catalítico descrito en la presente memoria se puede usar para la polimerización de uno o más de los monómeros. Los monómeros típicos incluyen monómeros que tienen de 2 a 30 átomos de carbono, preferiblemente 2-12 átomos de carbono, y más preferiblemente 2 a 8 átomos de carbono. Los monómeros útiles incluyen olefinas lineales, ramificadas o cíclicas, especialmente alfa-olefinas lineales, ramificadas o cíclicas; diolefinas lineales, ramificadas o cíclicas, tales como alfa-omega olefinas lineales, ramificadas o cíclicas y polienos lineales, ramificados o cíclicos.

Las alfa-olefinas lineales preferidas incluyen alfa-olefinas C₂ a C₈, más preferiblemente etileno, propileno, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno, incluso más preferiblemente etileno, propileno o 1-buteno. Alfa-olefinas ramificadas preferidas incluyen 4-metil-1-penteno, 3-metil-1-penteno, y 3,5,5-trimetil-1-hexeno, 5-etil-1-noneno. Monómeros que contienen grupos aromático preferidos contienen de 7 hasta 30 átomos de carbono. Monómeros que contienen grupos aromático adecuados comprenden al menos una estructura aromática, preferiblemente de una a tres, más preferiblemente un resto fenilo, indenilo, fluorenilo o naftilo. Los monómeros que contienen grupo aromático comprenden además al menos un doble enlace polimerizable de manera que después de polimerización, la estructura aromática esté pendiente de la cadena principal polimérica. El monómero que contiene grupo aromático puede ser sustituido además con uno o más grupos hidrocarbilo incluyendo pero no limitado a grupos alquilo C₁ a C₁₀. Adicionalmente se pueden unir dos sustituciones adyacentes para formar una estructura de anillo. Los monómeros que contienen grupo aromático preferidos contienen al menos una estructura aromática adjunta a un resto olefínico polimerizable. Monómeros aromáticos preferidos en particular incluyen estireno, alfa-metilestireno, para-alquilestirenos, viniltoluenos, vinilnaftaleno, alilbenceno, e indeno, especialmente estireno, parametilestireno, 4-fenil-1-buteno y alilbenceno.

También se pueden usar monómeros que contienen grupo cíclico no aromático. Estos monómeros pueden contener de 5 hasta 30 átomos de carbono. Los monómeros que contienen grupo cíclico no aromático adecuados tienen preferiblemente al menos un grupo olefínico polimerizable que está pendiente en la estructura cíclica o es parte de la

estructura cíclica. La estructura cíclica también puede ser sustituida además por uno o más grupos hidrocarbilo tal como, pero no limitado a, grupos alquilo C₁ a C₁₀. Monómeros que contienen grupo cíclico no aromático preferidos incluyen vinilciclohexano, vinilciclohexeno, vinilnorborneno, etilidennorborneno, ciclopentadieno, ciclopenteno, ciclohexeno, ciclobuteno, viniladamantano y similares.

- 5 Los monómeros diolefinicos útiles en esta invención incluyen cualquier estructura hidrocarbonada, preferiblemente C₄ a C₃₀, con al menos dos enlaces insaturados, en los que al menos dos de los enlaces insaturados se incorporan fácilmente a un polímero por un catalizador o catalizadores estereoespecíficos o no estereoespecíficos. Se prefiere además que los monómeros diolefinicos se seleccionen de monómeros de alfa omega-dieno (es decir, monómeros divinílicos). Más preferiblemente, los monómeros diolefinicos son monómeros divinílicos lineales, lo más
10 preferiblemente los que contienen de 4 a 30 átomos de carbono. Ejemplos de dienos preferidos incluyen butadieno, pentadieno, hexadieno, heptadieno, octadieno, nonadieno, decadieno, undecadieno, dodecadieno, tridecadieno, tetradecadieno, pentadecadieno, hexadecadieno, heptadecadieno, octadecadieno, nonadecadieno, icosadieno, heneicosadieno, docosadieno, tricosadieno, tetracosadieno, pentacosadieno, hexacosadieno, heptacosadieno octacosadieno, nonacosadieno, triacontadieno, dienos preferidos en particular incluyen 1,6-heptadieno, 1,7-
15 octadieno, 1,8-nonadieno, 1,9-decadieno, 1,10-undecadieno, 1,11-dodecadieno, 1,12-tridecadieno, 1,13-tetradecadieno, y polibutadienos de bajo peso molecular (Mp menor que 1.000 g/mol). Dienos cíclicos preferidos incluyen ciclopentadieno, vinilnorborneno, norbornadieno, etilidennorborneno, divinilbenceno, dicitlopentadieno o diolefinas que contienen anillo superiores con o sin sustituyentes en diversas posiciones del anillo.

- 20 En una realización preferida están presentes uno o más dienos en el polímero producido en la presente memoria a hasta 10% en peso, preferiblemente a 0,00001 a 1,0% en peso, preferiblemente 0,002 a 0,5% en peso, incluso más preferiblemente 0,003 a 0,2% en peso, basado en el peso total de la composición. En algunas realizaciones se añaden 500 ppm o menos de dieno a la polimerización, preferiblemente 400 ppm o menos, preferiblemente o 300 ppm o menos. En otras realizaciones se añaden al menos 50 ppm de dieno a la polimerización o 100 ppm o más o 150 ppm o más.

- 25 Los monómeros preferidos incluyen uno o más monómeros de etileno, propileno, buteno-1, penteno-1, 4-metil-penten-1, hexeno-1 octeno-1, deceno-1, 3-metil-penteno-1, norborneno, norbornadieno, vinilnorborneno, etilidennorborneno.

- 30 En una realización preferida en particular el procedimiento de la invención se refiere a la polimerización de etileno y al menos un comonómero que tiene de 4 a 8 átomos de carbono, preferiblemente 4 a 7 átomos de carbono. En particular, los comonómeros son buteno-1, 4-metil-penteno-1, 3-metil-penteno-1, hexeno-1 y octeno-1, siendo lo más preferido hexeno-1, buteno-1 y octeno-1.

- 35 En otra realización preferida el polímero producido en la presente memoria es un homopolímero o copolímero de propileno. El comonómero es preferiblemente un monómero lineal, ramificado o cíclico de C₄ a C₂₀, y en una realización es una alfa-olefina lineal o ramificada C₄ a C₁₂, preferiblemente buteno, penteno, hexeno, hepteno octeno, noneno, deceno, dodeceno, 4-metil-penteno-1, 3-metilpenteno-1, 3,5,5-trimetil-hexeno-1, y similares. El etileno puede estar presente a 5% en moles o menos.

- 40 En otra realización se polimeriza etileno o propileno con al menos dos comonómeros diferentes para formar un terpolímero. Los comonómeros preferidos son una combinación de monómeros alfa-olefinicos con 4 a 10 átomos de carbono, más preferiblemente 4 a 8 átomos de carbono, opcionalmente con al menos un monómero de dieno. Los terpolímeros preferidos incluyen las combinaciones tal como etileno/buteno-1 /hexeno-1, etileno/propileno/buteno-1, propileno/etileno/hexeno-1, etileno/propileno/ norborneno y similares.

En otra realización, el polímero olefinico comprende:

- 45 un primer monómero presente en de 40 a 95 % en moles, preferiblemente 50 a 90 % en moles, preferiblemente 60 a 80 % en moles, y
un comonómero presente en de 5 a 40 % en moles, preferiblemente 10 a 60 % en moles, más preferiblemente 20 a 40 % en moles, y
un termonómero presente en de 0 a 10 % en moles, más preferiblemente de 0,5 a 5 % en moles, más preferiblemente 1 a 3 % en moles.

- 50 Típicamente, el primer monómero comprende uno o más de cualesquiera alfa -olefinas lineales, ramificadas o cíclicas C₃ a C₈, incluyendo propileno, buteno (y todos los isómeros de los mismos), penteno (y todos los isómeros de los mismos), hexeno (y todos los isómeros de los mismos), hepteno (y todos los isómeros de los mismos) y octeno (y todos los isómeros de los mismos). Los monómeros preferidos incluyen propileno, 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno y similares.

- 55 El comonómero puede comprender uno o más de cualesquiera alfa -olefinas lineales, ramificadas o cíclicas C₂ a C₄₀ (proporcionado etileno, si hay, está presente a 5 % en moles o menos), incluyendo etileno, propileno, buteno, penteno, hexeno, hepteno y octeno, noneno, deceno, undeceno, dodeceno, hexadeceno, estireno, 3,5,5-

trimetilhexeno-1, 3-metilpenteno-1, 4-metilpenteno-1, norborneno y ciclopenteno.

El termonómero puede comprender uno o más de cualesquiera alfa –olefinas lineales, ramificadas o cíclicas C₂ a C₄₀ (proporcionado etileno, si hay, está presente a 5 % en moles o menos), incluyendo, pero no limitado a, etileno, propileno, buteno, penteno, hexeno, hepteno, y octeno, noneno, deceno, undeceno, dodeceno, hexadeceno, 5 butadieno, 1,5-hexadieno, 1,6-heptadieno, 1,4-pentadieno, 1,7-octadieno, 1,8-nonadieno, 1,9-decadieno, 1,11-dodecadieno, estireno, 3,5,5-trimetilhexeno-1, 3-metilpenteno-1, 4-metilpenteno-1, y ciclopentadieno.

Procedimiento de polimerización

Los sistemas catalíticos descritos anteriormente son adecuados para uso en un procedimiento de polimerización en disolución, volumen, gas o suspensión o una combinación de los mismos, preferiblemente procedimiento de 10 polimerización en fase disolución o fase volumen.

Se puede usar uno o más reactores en serie o en paralelo en el procedimiento de polimerización. Se puede suministrar componente catalítico y activador como una disolución o suspensión, por separado al reactor, activado 15 alineado justo previamente al reactor o preactivado y bombeado como una disolución o suspensión activada al reactor. Una operación preferida son dos disoluciones activadas alineadas. Para más información sobre los métodos para introducir múltiples catalizadores en reactores, véase la Patente de EE.UU. N° 6.399.722 y la Publicación de Patente Internacional N° WO 01/30862. Mientras estas referencias pueden hacer énfasis en reactores en fase gas, las técnicas descritas son igualmente aplicables a otros tipos de reactores, incluyendo reactores de tanque con 20 agitación continua, reactores en bucle de suspensión y similares. Se realizan polimerizaciones en operación de reactor única, en que se añaden de manera continua monómero, comonomeros, catalizador/activador, eliminador, y modificadores opcionales a un solo reactor o en operación de reactores en serie, en que los componentes anteriores son añadidos a cada uno de dos o más reactores concentrados en serie. Los componentes catalíticos se pueden añadir al primer reactor en la serie. También se puede añadir el componente catalítico a ambos reactores, añadiéndose un componente a la primera reacción y otro componente a otros reactores.

En una realización, se añaden 500 ppm o menos de hidrógeno a la polimerización o 400 ppm o menos o 300 ppm o 25 les. En otras realizaciones, al menos se añaden 50 ppm de hidrógeno a la polimerización o 100 ppm o más o 150 ppm o más.

Polimerización en fase gas

En general, se usa un procedimiento de lecho gaseoso fluidizado para producir polímeros, ciclándose continuamente una corriente gaseosa que contiene uno o más monómeros por el lecho fluidizado en presencia de un catalizador en 30 las condiciones de reacción. La corriente gaseosa se retira del lecho fluidizado y se vuelve a reciclar al reactor. Simultáneamente, se retira producto polimérico del reactor y se añade monómero fresco para reemplazar al monómero polimerizado. (Véanse por ejemplo las Patentes de EE.UU. Nos. 4.543.399, 4.588.790, 5.028.670, 5.317.036, 5.352.749, 5.405.922, 5.436.304, 5.453.471, 5.462.999, 5.616.661 y 5.668.228.)

Polimerización en fase suspensión

Un procedimiento de polimerización en suspensión opera en general entre 1 y aproximadamente 50 atmósferas de 35 intervalo de presión (15 psi a 735 psi, 103 kPa a 5.068 kPa) o incluso mayor y temperaturas en el intervalo de 0°C a aproximadamente 120°C. En una polimerización en suspensión, se forma una suspensión de polímero en forma de partículas, sólido, en un medio diluyente de polimerización líquida a que se añaden monómero y comonomeros junto con catalizador. La suspensión que incluye diluyente se retira de manera intermitente o de manera continua del reactor donde se separan los componentes volátiles del polímero y se reciclan, opcionalmente después de 40 destilación, al reactor. El diluyente líquido empleado en el medio de polimerización es típicamente un alcano que tiene de 3 a 7 átomos de carbono, preferiblemente un alcano ramificado. El medio empleado debería ser líquido en las condiciones de polimerización y relativamente inerte. Cuando se usa un medio de propano el procedimiento se debe realizar por encima de la temperatura y presión críticas del diluyente de reacción. Preferiblemente, se emplea 45 un hexano o un medio de isobutano.

En una realización, una técnica de polimerización preferida útil en la invención se refiere como una polimerización en forma de partículas o un procedimiento en suspensión en el caso de que la temperatura se mantenga por debajo de la temperatura a la que el polímero se disuelve. Dicha técnica es conocida en la técnica, y se describe en, por ejemplo la Patente de EE.UU. N° 3.248.179. La temperatura preferida en el procedimiento en forma de partículas 50 está dentro del intervalo de aproximadamente 85 °C a aproximadamente 110°C. Dos métodos de polimerización preferidos para el procedimiento en suspensión son los que emplean un reactor en bucle y los que utilizan una pluralidad de reactores con agitación en serie, paralelo o combinaciones de los mismos. Ejemplos no limitantes de procedimientos en suspensión incluyen procedimientos en tanque en bucle continuo o con agitación. También se describen otros ejemplos de procedimientos en suspensión en la Patente de EE.UU. N° 4.613.484.

En otra realización, el procedimiento en suspensión se realiza de manera continua en un reactor en bucle. El catalizador, como una suspensión en isobutano o como un polvo suelto seco, se inyecta de manera regular al reactor en bucle, que se carga con suspensión circulante de partículas poliméricas en crecimiento en un diluyente de

isobutano que contiene monómero y comonómero. Se puede añadir hidrógeno opcionalmente, como un control del peso molecular.

- 5 El reactor se mantiene a una presión de 3.620 kPa a 4.309 kPa y a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 60°C a aproximadamente 104°C dependiendo de las características de fusión del polímero deseado. Se retira calor de reacción por la pared de bucle puesto que gran parte del reactor está en la forma de una tubería con doble camisa. Se deja salir la suspensión del reactor a intervalos regulares o de manera continua a un recipiente para evaporación súbita a baja presión calentado, secador rotativo y una columna de purga de nitrógeno en secuencia para retirar el diluyente isobutano y todo el monómero y los comonómeros no reaccionados. El polvo sin hidrocarburo resultante se mezcla después para uso en diversas aplicaciones.
- 10 En una realización del procedimiento en suspensión útil en la invención la concentración de monómero predominante en el medio líquido del reactor está en el intervalo de desde aproximadamente 1 a aproximadamente 10 por ciento en peso, preferiblemente de aproximadamente 2 a aproximadamente 7 por ciento en peso, más preferiblemente de aproximadamente 2,5 a aproximadamente 6 por ciento en peso, lo más preferiblemente de aproximadamente 3 a aproximadamente 6 por ciento en peso.
- 15 Otro procedimiento útil en la invención es en el caso de que el procedimiento, preferiblemente un procedimiento en suspensión opere en ausencia de o esencialmente sin ninguno de los eliminadores, tales como trietilaluminio, trimetilaluminio, tri-isobutilaluminio y tri-n-hexilaluminio y cloruro de dietilaluminio, dibutil cinc y similares. Este procedimiento se describe en la Publicación de Patente Internacional N° WO 96/08520 y la Patente de EE.UU. N° 5.712.352.
- 20 En otra realización, el procedimiento se realiza con eliminadores. Los eliminadores típicos incluyen trimetilaluminio, tri-isobutilaluminio y un exceso de alumoxano o alumoxano modificado.

Polimerización en fase homogénea, volumétrica o en disolución

- 25 Los catalizadores descritos en la presente memoria se pueden usar ventajosamente en procedimientos de disolución homogénea. En general esto implica polimerización en un reactor continuo en que se agita el polímero formado y el monómero y los materiales catalíticos suministrados, para reducir o evitar gradientes de concentración. Los procedimientos adecuados operan por encima del punto de fusión de los polímeros a altas presiones, de 1 a 3.000 bar (10-30.000 MPa), en que el monómero actúa como diluyente o en polimerización en disolución usando un disolvente.

- 30 El control de la temperatura en el reactor se obtiene equilibrando el calor de polimerización con el enfriamiento del reactor mediante camisas del reactor o serpentines de enfriamiento para enfriar los contenidos del reactor, autorefrigeración, alimentaciones preenfriadas, vaporización de medio líquido (diluyente, monómeros o disolvente) o combinaciones de los tres. También se pueden usar reactores adiabáticos con alimentaciones preenfriadas. La temperatura del reactor depende del catalizador usado. En general, la temperatura del reactor puede variar preferiblemente entre aproximadamente 30°C y aproximadamente 160°C, más preferiblemente de aproximadamente 90°C a aproximadamente 150°C, y lo más preferiblemente de aproximadamente 100°C a aproximadamente 140°C.
- 35 La temperatura de polimerización puede variar dependiendo de la elección de catalizador. Por ejemplo se puede usar un catalizador de diimina Ni a 40°C, mientras que se puede usar un catalizador de metaloceno Ti a 100°C o más. En operación en serie, la temperatura del segundo reactor es preferiblemente mayor que la temperatura del primer reactor. En operación del reactor en paralelo, las temperaturas de los dos reactores son independientes. La presión puede variar de aproximadamente 1 mm de Hg a 2.500 bar (25.000 MPa), preferiblemente de 0,1 bar a 1.600 bar (1-16.000 MPa), lo más preferiblemente de 1,0 a 500 bar (10-5.000 MPa).

- 40 Cada uno de estos procedimientos también se puede emplear en configuraciones de reactor único, reactores en paralelo o en serie. Los procedimientos líquidos comprenden poner en contacto monómeros de olefina con el sistema catalítico descrito anteriormente en un diluyente o disolvente adecuado y permitir que dichos monómeros reaccionen durante un tiempo suficiente para producir los polímeros deseados. Los disolventes hidrocarbonados con adecuados, tanto alifáticos como aromáticos. Se prefieren alcanos, tales como hexano, pentano, isopentano, y octano.

- 45 El procedimiento se puede realizar en un reactor tanque con agitación continua, reactor discontinuo o reactor de flujo turbulento o más de un reactor funcionó en serie o en paralelo. Estos reactores pueden tener o pueden no tener enfriamiento o calentamiento interno y la alimentación de monómero puede estar o no refrigerada. Véase la descripción de la Patente de EE.UU. N° 5.001.205 para condiciones generales del procedimiento. Véanse también, las Publicaciones de Patente Internacionales Nos. WO 96/33227 y WO 97/22639.

Esta invención también se refiere a:

1. Un fluorofenilborato representado por la fórmula:



- donde Ct^+ es un catión capaz de extraer un grupo alquilo de, o romper un enlace carbono-metal de, un compuesto organometálico, Ar^f es un grupo fluorofenilo; n es 1 ó 2 y cada R se selecciona independientemente de un grupo fluorofenilo y un grupo fluoronaftilo, siempre que cuando $n=1$, cada grupo R esté conectado en la posición 3 respecto a la conexión entre el grupo Ar^f asociado y el átomo de boro y, cuando $n=2$ los grupos R estén conectados en la posición 3 y la posición 5 respectivamente respecto a la conexión entre el grupo Ar^f asociado y el átomo de boro.
- 5 2. El fluorofenilborato del párrafo 1, en el que cada R se selecciona independientemente de un grupo perfluorofenilo y un grupo perfluoronaftilo.
3. El fluorofenilborato del párrafo 1 ó 2, en el que cada Ar^f es un grupo perfluorofenilo.
- 10 4. El fluorofenilborato del párrafo 1, 2 ó 3, en el que Ct^+ es seleccionado de los cationes sililio, tritilcarbenio, metal del Grupo-12, anilinio, amonio, fosfonio, y arsonio y derivados catiónicos de anilinio, amonio, fosfonio y arsonio, en el que los derivados catiónicos contienen sustituyentes hidrocarbilo, hidrocarbilsililo o hidrocarbíl-amina, C_1 a C_8 , para uno o más átomos de hidrógeno catiónicos;
5. El fluorofenilborato según cualquiera de los párrafos 1 a 4, en el que Ct^+ es un catión [4-t-butil-N,N-dimetilanilinio].
- 15 6. El fluorofenilborato de los párrafos 1 a 5 y que comprende un anión seleccionado de $(meta-C_6F_5-C_6F_4)_4B^-$ y $3,5-(C_6F_5)_2-C_6F_3)_4B^-$.
7. Un sistema catalítico de polimerización de olefinas que comprende a (a) un precursor catalítico que comprende un compuesto organometálico y (b) un activador que comprende un compuesto representado por la fórmula:
- $$Ct^+[B-(Ar^fR_n)_4]^-$$
- 20 donde Ct^+ es un catión capaz de extraer un grupo alquilo de, o romper un enlace carbono-metal de, un compuesto organometálico, Ar^f es un grupo fluorofenilo; n es 1 ó 2 y cada R se selecciona independientemente de un grupo fluorofenilo y un grupo fluoronaftilo, siempre que cuando $n=1$, cada grupo R esté conectado en la posición 3 respecto a la conexión entre el grupo Ar^f asociado y el átomo de boro y, cuando $n=2$ los grupos R estén conectados en la posición 3 y la posición 5 respectivamente respecto a la conexión entre el grupo Ar^f asociado y el átomo de boro.
- 25 8. El sistema catalítico del párrafo 7, en el que cada R se selecciona independientemente de un grupo perfluorofenilo y un grupo perfluoronaftilo.
9. El sistema catalítico del párrafo 7 u 8, en el que cada Ar^f es un grupo perfluorofenilo.
- 30 10. El sistema catalítico del párrafo 7, 8 ó 9 en el que Ct^+ es seleccionado de los cationes sililio, tritilcarbenio, metal del Grupo-12, anilinio, amonio, fosfonio y arsonio y derivados catiónicos de anilinio, amonio, fosfonio y arsonio, en el que los derivados catiónicos contienen sustituyentes hidrocarbilo, hidrocarbilsililo o hidrocarbíl-amina, C_1 a C_8 , para uno o más átomos de hidrógeno catiónicos;
11. El sistema catalítico del párrafo 7, 8, 9 ó 10, en el que Ct^+ es un catión [4-t-butil-N,N-dimetilanilinio].
12. El sistema catalítico del párrafo 7, 8, 9, 10 u 11 en el que dicho activador (b) comprende un anión seleccionado de $(meta-C_6F_5-C_6F_4)B^-$ y $3,5-(C_6F_5)_2-C_6F_3)_4B^-$.
- 35 13. El sistema catalítico del párrafo 7, 8, 9, 10, 11 ó 12, en el que dicho precursor de catalizador es seleccionado de un precursor de catalizador de metalloceno, un precursor de catalizador de bisamida, un precursor catalítico de aminobisamida o un precursor de catalizador de piridinbisamida.
14. El sistema catalítico del párrafo 7, 8, 9,10,11,12 ó 13 en el que el precursor (a) de catalizador y el activador (b) están presentes en una relación de aproximadamente 10:1 a aproximadamente 1:10.
- 40 15. El sistema catalítico del párrafo 7, 8, 9,10,11,12,13 ó 14, en el que el precursor (a) de catalizador y el activador (b) están presentes en una relación de aproximadamente 5:1 a aproximadamente 1:5.
16. El sistema catalítico según cualquiera de los párrafos 7 a 15, en el que el precursor (a) de catalizador y el activador (b) están presentes en una relación de aproximadamente 2:1 a aproximadamente 1:2.
17. El sistema catalítico según cualquiera de los párrafos 7 a 16 y que incluye además un soporte poroso.
- 45 18. Un procedimiento para polimerización de al menos un monómero olefínico que comprende poner en contacto dicho monómero con el sistema catalítico según cualquiera de los párrafos 1 a 17.
19. El procedimiento del párrafo 18, en el que dicho monómero olefínico comprende al menos uno de: una olefina C_2 a C_{30} , una diolefina C_4 a C_{30} , monómero aromático vinílico C_7 a C_{30} y una olefina cíclica C_5 a C_{20} .
20. El procedimiento del párrafo 18, en el que dicho monómero olefínico comprende etileno y/o propileno.

La invención se describirá ahora más en particular con referencia a los siguientes Ejemplos no limitantes.

Ejemplos de síntesis de activador

Ejemplo 1

Síntesis de 3-bromotetrafluorobenceno

- 5 A una disolución fría (-78°C) de 3,5-tetrabromobenceno (19 gramos) en dietil éter (Et₂O) se añadió BuLi (10 ml, 1,6 M, Aldrich). Después de 1 hora de tiempo de reacción, se enfrió rápidamente la mezcla con una mezcla HCl (ac)/Et₂O y se dejó que alcanzara temperatura ambiente. Se separó la capa orgánica y se secó con MgSO₄. Se retiró el disolvente y se purificó el producto por destilación (p. e. 130-135°C, 10,01 gramos). RMN de ¹⁹F (25°C, CDCl₃, referenciado con CFCI₃) -190,4 (t, 1F), -124,7 (m, 1F), -132,6 (m, 1F), -162,2 (m, 1F).

10 Ejemplo 2

Síntesis de 3-pentafluorofenil-2,4,5,6-tetrafluorobenceno

- 15 A una disolución de tolueno/tetrahidrofurano del 3- bromotetrafluorobenceno (6 gramos) producido en el Ejemplo 1 se añadió (C₆F₅)₂Cu-dioxano (13 gramos) y se calentó la mezcla para hacerla hervir a reflujo durante 2 días. Después de un tratamiento final acuoso, se separó la capa orgánica y se retiró el disolvente. Se sublimó el material residual y se hizo pasar el sublimado por una columna de sílice (hexanos). El rendimiento fue 5,3 gramos. RMN de ¹⁹F (25°C, CDCl₃, referenciado con CFCI₃): -114,0 (m, 1F), -128,6 (m, 1F), -130,5 (m, 1F), -138,4 (m, 2F), -151,7 (t, 1F), -161,7 (m, 2F), -164,0 (m, 1 F).

Ejemplo 3

Síntesis de [4-tBu-PhNMe₂H][(m-C₆F₅-C₆F₄)₄B]

- 20 El bifenilo preparado en el Ejemplo 2 se usó para preparar el correspondiente borato usando metodología clásica. A una disolución fría de m-C₆F₅-C₆F₄H (1,5 gramos) en dietil éter se añadió 1 equivalente de BuLi (1,6 M, Aldrich). Se dejó la reacción con agitación a -78°C durante 1 hora y después se añadió una disolución de hexano de BCl₃ (1/4 equivalente). Se retiró el baño de hielo y se agitó la mezcla de reacción durante 3 horas. El disolvente se reemplazó con cloruro de metileno, y se retiró el subproducto LiCl. Se obtuvo un material oleoso después de que se retirara el disolvente. Se realizó metátesis de sal con 4-tBu-PhNMe₂HCl usando el material oleoso y se retiró el subproducto LiCl por filtración. Se retiró el disolvente a vacío. Se recogió el producto blanco resultante. Rendimiento: 1,53 gramos. RMN de ¹⁹F: -105,5 (m a, 4F), -123,6 (m a, 4F), -139,2 (m a, 8F), -141,5 (m a, 4F), -155,2 (m a, 4F), -163,7 (m a 8F), -169,7 (m a, 4F).

Ejemplo 4

30 Síntesis de 1,3,5-tribromotrifluorobenceno

- A una suspensión de hierro en 1,3,5-trifluorobenceno (40 gramos) se añadió Br₂ por un embudo de goteo. Después de que fuera completa la adición, se calentó la mezcla de reacción para hacerla hervir a reflujo durante 16 horas. Después se enfrió rápidamente la mezcla con una disolución acuosa de bisulfato de hidrógeno y se extrajo el producto con cloruro de metileno. Se separó la capa orgánica y se secó con MgSO₄. Después de filtración, se retiró el disolvente, dejando un material cristalino blanco. Rendimiento: 65 gramos. RMN de ¹⁹F (25°C, CDCl₃) -95,9 (s).

Ejemplo 5

Síntesis de 3,5-dibromotrifluorobenceno

- 40 Se disolvieron 22,363 gramos del Br₃F₃C₆ producido en el Ejemplo 4 en tetrahidrofurano y, después de enfriar la disolución resultante con un baño de hielo a -5°C, se añadió 1 equivalente de EtMgBr (Et₂O, Aldrich). Apareció un precipitado blanco después de que fuera completa la adición. Después de agitar la mezcla de reacción durante 1 hora, se retiró el baño de hielo y se dejó que la temperatura alcanzara 25°C. Después de un tratamiento final acuoso, se evaporó el disolvente para producir un material semisólido incoloro. Rendimiento 10,34 gramos. RMN de ¹⁹F (25°C, CDCl₃) -98,5 (s, 1F), -106,4 (m, 2F).

Ejemplo 6

45 Síntesis de 3,5-bis(pentafluorofenil)trifluorobenceno

- A una disolución de tolueno/tetrahidrofurano del 3,5- dibromotrifluorobenceno (7,645 gramos) producido en el Ejemplo 5 se añadió (C₆F₅)₂Cu-dioxano (40,0 gramos). Se calentó la mezcla para hacerla hervir a reflujo durante 2 días. Después de un tratamiento final acuoso, se separó la capa orgánica y se retiró el disolvente. Se purificó el material residual por recristalización de hexano. Se recogió el producto por filtración. Rendimiento 9,64 gramos. RMN de ¹⁹F (25°C, CDCl₃, referenciado con CFCI₃): -103,9 (s, 2F), -106,3 (s, 1F), -138,1 (m, 4F), -151,5 (t, 2F), -

161,5 (m, 4F).

Ejemplo 7

Bromación de 3,5-bis(pentafluorofenil)trifluorobenceno

- 5 A una mezcla de 3,5-bis(pentafluorofenil)trifluorobenceno (7,55 gramos) producido en el Ejemplo 6 y polvo de hierro se añadió Br₂. Se calentó la mezcla para hacerla hervir a reflujo durante 3 días. Después de enfriar rápidamente el Br₂ y extraer el producto con cloruro de metileno, se secó la capa orgánica con MgSO₄. Después de separar por filtración el agente de secado, se reemplazó el disolvente con hexano. La recristalización proporcionó el producto (5,701 gramos) como un material cristalino blanco.

Ejemplo 8

- 10 Síntesis de [Li(Et₂O_{2,5})][(3,5-(C₆F₅)₂-C₆F₃)₄B]

- 15 A una disolución fría de 1-bromo-3,5-bis(pentafluorofenil)trifluorobenceno (5,188 gramos) producido en el Ejemplo 7 se añadió 1 equivalente de BuLi (1,6 M, Aldrich). Después de 35 minutos, se añadió BCl₃. La mezcla se agitó durante 40 minutos, después se dejó que alcanzara temperatura ambiente, y se agitó durante una 1 hora adicional. El disolvente se reemplazó con cloruro de metileno y se retiró el LiCl por filtración usando celite. Después de evaporación parcial, se añadió pentano para inducir precipitación. Se refrigeró la mezcla antes de que se recogiera el producto por filtración. El lavado final de pentano proporcionó el producto como un sólido blanco (3,761 gramos). RMN de ¹⁹F (25°C, CDCl₃, referenciado con CFCl₃) -95,8 (s, 8F), -118,1 (s, 4F), -139,3 (m, 16F), -155,9 (t, 8F), -164,3 (m, 16F).

Ejemplo 9

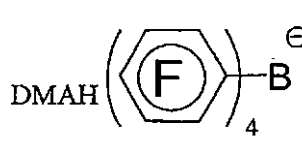
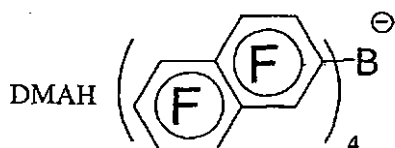
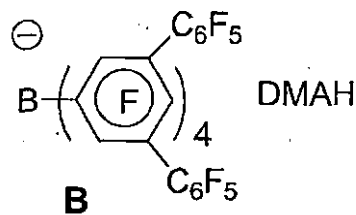
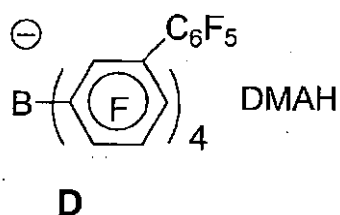
- 20 Síntesis de [4-tBuPhNMe₂H][(3,5-(C₆F₅)₂-C₆F₃)₄B]

- 25 Se disolvieron 3,651 gramos de [Li(Et₂O_{2,5})][(3,5-(C₆F₅)₂-C₆F₃)₄B] producido en el Ejemplo 8 en cloruro de metileno y se agitó con una disolución de cloruro de metileno de 4-tBuPhNMe₂HCl durante 45 minutos. Se retiró el subproducto LiCl por filtración. Se reemplazó el disolvente con tolueno y se añadió pentano a turbidez incipiente. Después de refrigerar la mezcla a -35°C, se recogió el producto por filtración y se lavó con pentano. El disolvente residual se reemplazó poniendo el producto a alto vacío mientras se calentaba a 110°C durante 4,5 horas. RMN de ¹⁹F (igual que en el Ejemplo 3) indicó producto puro. Rendimiento: 3,401 gramos.

Ejemplos de polimerización

- 30 Se realizó una serie de copolimerizaciones de etileno y alfa-olefina usando 1-octeno como el comonomero y una serie de diferentes catalizadores de metalloceno y activadores de fluorofenil y fluoronafilborato. Los resultados se indican en la Tabla 1 a continuación.

Los activadores incluyeron los productos de los Ejemplos 3 y 9 marcados D y B, respectivamente, en las fórmulas estructurales y dos activadores de borato convencionales, es decir, [4-tBuPhNMe₂H][(C₁₀F₇)₄B] marcado A en las fórmulas estructurales a continuación y [4-tBuPhNMe₂H][(C₆F₅)₄B] marcado C en las fórmulas estructurales a continuación.



35

Los catalizadores de metalloceno empleados incluían los materiales marcados E, F, G y H en las fórmulas

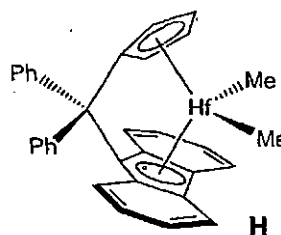
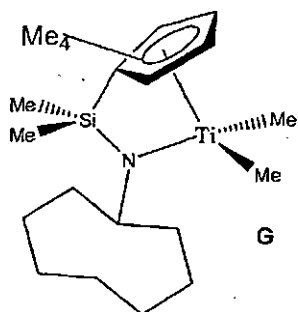
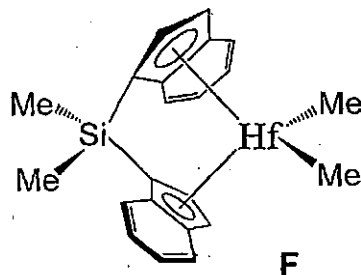
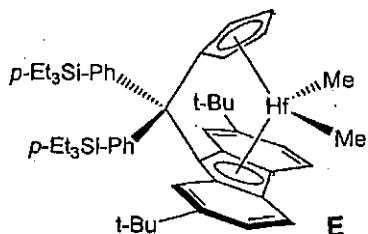
estructurales a continuación:

E = bis(para-trietilsililfenil)metilen(ciclopentadienil)(2,7-ditercbutil-fluorenil) –hafnio-dimetilo;

F = dimetilsilil(bis-indenil)-hafnio-dimetilo;

G = dimetilsilil(tetrameticiclopentadienil)(ciclooctilamido)-titanio-dimetilo y

5 H = bis(fenil)metilen(ciclopentadienil)(fluorenil)-hafnio-dimetilo.



10 Cada ensayo de polimerización se realizó en un reactor autoclave de 5 mililitros revestido de vidrio provisto de agitador mecánico, un calentador externo para control de la temperatura, una entrada de septo y un suministro regulado de nitrógeno seco y etileno en una caja de guantes a atmósfera inerte (nitrógeno). Se secó el reactor y se desgaseó cuidadosamente a 115°C. Se añadió un diluyente, comonomero y eliminador, a temperatura ambiente y presión atmosférica. Se llevó después el reactor a la presión del procedimiento y se cargó con etileno al tiempo que se agitaba a 84 rad/s (800 RPM). Se añadieron el activador y catalizador mediante jeringa con el reactor en las condiciones del proceso. Se continuó la polimerización mientras se mantenía el recipiente de reacción dentro de 3°C de la temperatura fijada del procedimiento y 5 psig (34 kPa) de presión fijada del procedimiento (por adición automática de etileno a solicitud) hasta que se observó una absorción fijada de etileno (correspondiente a ca. 0,15 g de polímero) o hasta que hubo pasado un tiempo máximo de reacción de 20 minutos. Se detuvo la reacción por presurización del reactor a 30 psig (207 kPa) por encima de la presión fijada del procedimiento con una mezcla gaseosa compuesta por 5% en moles de oxígeno en argón. El polímero se recuperó por centrifugación a vacío de la mezcla de reacción. Se calculó la actividad de polimerización volumétrica dividiendo el rendimiento de polímero por el peso total de la carga catalítica por el tiempo en horas y por la presión absoluta monomérica en atmósferas. Se calculó la actividad de polimerización específica dividiendo el rendimiento de polímero por el número total de milimoles de metal de transición contenidos en la carga catalítica por el tiempo en horas y por la presión absoluta monomérica en atmósferas.

ES 2 428 339 T3

Tabla 1

Activador	Catalizador	% Octeno	Mp	Mn	TE(a)	Rendimiento (b)	Act(c)
A	E	30,8	873.326	459.306	306,9	0,209	163.352
B	E	26,8	1.227.178	389.298	138,7	0,194	335.886
C	E	32,6	941.435	359.464	158,9	0,206	310.403
A	E	27,8	1.277.730	564.718	222,6	0,204	219.838
B	E	27,9	1.306.600	380.611	135,2	0,182	323.883
C	E	28,4	917.325	318.875	130,9	0,203	371.911
A	F	24,9	538.394	322.048	36,7	0,113	736.698
B	F	27,5	345.581	136.350	29,6	0,184	1.495.135
C	F	25,6	388.091	231.445	29,5	0,102	831.707
A	F	24,7	519.868	305.263	38,4	0,124	776.067
B	F	27,2	331.338	126.762	23,4	0,181	1.862.671
C	F	25,8	317.877	183.436	25,1	0,112	1.066.135
A	G	32,8	529.095	248.672	54,7	0,155	680.132
B	G	34,0	727.898	199.555	61,9	0,183	708.686
C	G	29,2	481.970	236.278	36,7	0,153	996.843
A	G	29,8	541.922	249.355	53,1	0,154	697.270
B	G	22,5	678.695	224.801	48,7	0,176	864.847
C	G	11,6	393.259	173.766	35,2	0,164	1.118.910
A	H	27,8	1.281.727	770.214	63,4	0,094	353.776
B	H	28,0	1.017.740	371.580	133,2	0,169	304.347
C	H	26,9	1.197.383	733.800	94,6	0,091	231.325
A	H	28,0	1.330.405	793.966	75,3	0,105	334.528
B	H	26,4	1.005.842	367.618	45,7	0,166	871.582
C	H	27,1	985.666	552.501	78,3	0,121	369.655
A	E	31,9	1.139.206	528.162	159,6	0,165	247.669
B	E	27,7	1.297.955	369.483	121,4	0,184	363.756
C	E	31,3	1.077.142	391.479	137,5	0,194	338.370
A	E	27,5	1.406.540	605.749	143,3	0,164	275.281
B	E	26,5	1.261.551	399.811	95,8	0,176	441.031
C	E	32,4	1.013.757	489.391	39,9	0,151	909.100
A	F	23,1	542.482	324.864	33,8	0,108	767.830
B	F	25,1	382.211	157.275	23,4	0,172	1.756.247

ES 2 428 339 T3

(continuación)

Activador	Catalizador	% Octeno	Mp	Mn	TE(a)	Rendimiento (b)	Act(c)
C	F	26,6	336.457	193.188	26,6	0,106	955.664
A	F	7,9	648.240	338.164	7,4	0,032	1.044.898
B	F	20,3	326.268	153.321	146,1	0,374	614.538
C	F	25,3	335.501	194.869	5,7	0,093	3.880.139
A	G	33,6	632.428	290.031	54,6	0,148	649.350
B	G	35,0	833.868	276.887	59,3	0,155	626.298
C	G	30,5	503.336	248.427	34,0	0,136	959.154
A	G	34,0	631.606	329.913	45,7	0,144	755.517
B	G	32,8	885.361	400.882	66,6	0,144	517.167
C	G	35,5	470.821	231.047	32,5	0,144	1.064.290
A	H	26,7	1.513.491	945.792	96,2	0,086	213.555
B	H	24,1	1.080.334	451.270	35,3	0,150	1.020.034
C	H	26,8	1.503.997	965.301	94,5	0,064	162.979
A	H	28,3	1.416.014	905.129	62,1	0,101	391.750
B	H	22,6	1.196.811	566.381	76,8	0,140	438.666
C	H	25,4	853.983	434.098	59,0	0,102	416.684
A	E	29,4	1.739.067	1.171.641	361,2,	0,156	77.845
D	E	34,5	791.000	203.509	140,0	0,222	285.604
C	E	30,9	880.288	324.780	164,3	0,211	231.067
A	E	27,1	1.114.124	377.003	155,4	0,202	233.569
D	E	29,1	891.463	303.781	163,8	0,210	231.127
C	E	32,0	826.184	262.797	131,7	0,212	289.974
A	F	28,9	434.332	247.590	27,9	0,140	904.519
D	F	29,7	223.643	111.971	19:2	0,155	1.453.846
C	F	27,2	266.119	143.140	20,4	0,139	1.219.667
A	F	26,8	479.632	286.466	35,7	0,130	656.287
D	F	29,5	245.276	130.613	20,6	0,146	1.274.128
C	F	25,8	326.288	203.926	28,0	0,100	641.387
A	G	28,9	497.448	226.962	51,7	0,163	568.458
D	G	26,5	407.860	166.429	49,1	0,184	673.120
C	G	35,9	388.306	155.568	30,8	0,162	947.030
A	G	30,7	516.519	224.971	50,4	0,162	577.513

ES 2 428 339 T3

(continuación)

Activador	Catalizador	% Octeno	Mp	Mn	TE(a)	Rendimiento (b)	Act(c)
D	G	34,0	651.541	551.572	45,6	0,173	682.201
C	G	31,5	424.935	202.725	35,3	0,148	751.995
A	H	27,8	933.784	508.402	112,1	0,136	217.612
D	H	32,1	705.849	324.346	107,7	0,157	262.970
C	H	32,6	923.314	509.265	84,3	0,110	234.987
A	H	30,1	1.008.994	589.812	115,3	0,129	200.642
D	H	30,0	683.608	292.334	48,7	0,167	615.887
C	H	26,3	968.278	553.254	101,2	0,122	217.794
A	E	26,6	1.113.206	376.594	130,6	0,190	261.139
D	E	25,8	812.604	260.344	131,5	0,206	281.537
C	E	33,9	830.389	288.859	51,6	0,202	704.863
A	E	29,5	1.086.331	451.706	71,6	0,173	435.670
D	E	33,9	754.390	267.926	88,7	0,205	416.462
C	E	31,3	864.963	302.902	107,7	0,198	330.875
A	F	27,2	440.115	250.287	24,9	0,140	1.012.953
D	F	26,0	220.341	107.690	19,2	0,152	1.427.263
C	F	25,7	266.261	140.377	19,1	0,135	1.275.079
A	F	27,6	428.823	250.452	26,8	0,123	826.119
D	F	27,3	260.176	139.289	30,7	0,154	903.520
C	F	27,1	275.397	154.858	22,2	0,126	1.025.553
A	G	36,3	575.980	222.526	48,5	0,170	630.538
D	G	28,1	462.870	213.858	33,7	0,159	846.902
C	G	35,6	450.127	227.673	33,8	0,145	770.668
A	G	30,3	541.348	243.450	47,2	0,160	609.413
D	G	25,5	423.513	169.533	33,7	0,173	923.747
C	G	33,6	452.305	215.879	34,1	0,156	825.330
A	H	27,5	1.169.360	662.620	102,2	0,129	226.475
D	H	33,0	698.392	279.906	51,9	0,172	598.033
C	H	27,9	838.232	408.637	50,6	0,148	526.543
A	H	30,8	1.133.963	694.364	56,3	0,118	375.733
D	H	30,1	765.102	339.351	41,4	0,157	682.234
C	H	28,5	841.879	438.440	54,6	0,135	446.619

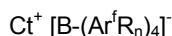
(a) TE = Tiempo Enfriamiento Rápido (s); (b) gramos; (c) Act = actividad en gramos de polímero/ (mmol hora).

Como es evidente a partir de la descripción general anterior y las realizaciones específicas, al tiempo que se han

ilustrado y descrito formas de la invención, se pueden realizar diversas modificaciones y no se desea que la invención esté limitada de ese modo.

REIVINDICACIONES

1. Un fluorofenilborato representado por la fórmula:



- 5 donde Ct^+ es un catión capaz de extraer un grupo alquilo de, o romper un enlace carbono-metal de, un compuesto organometálico, y es seleccionado de los cationes sililio, tritilcarbenio, metal del Grupo-12, anilinio, amonio, fosfonio y arsonio y derivados catiónicos de anilinio, amonio, fosfonio y arsonio, en el que los derivados catiónicos contienen sustituyentes hidrocarbilo, hidrocarbilsililo o hidrocarbíl-amina, C_1 a C_8 , para uno o más átomos de hidrógeno catiónicos; Ar^f es un grupo fluorofenilo; n es 1 ó 2 y cada R se selecciona independientemente de un grupo fluorofenilo y un grupo fluoronaftilo, siempre que cuando $n=1$, cada grupo R esté conectado en la posición 3 respecto a la conexión entre el grupo Ar^f asociado y el átomo de boro y, cuando $n=2$ los grupos R estén conectados en la posición 3 y la posición 5 respectivamente, respecto a la conexión entre el grupo Ar^f asociado y el átomo de boro.
- 10 2. El fluorofenilborato según la reivindicación 1, en el que cada R se selecciona independientemente de un grupo perfluorofenilo y un grupo perfluoronaftilo.
3. El fluorofenilborato según la reivindicación 1 ó 2, en el que cada Ar^f es un grupo perfluorofenilo.
- 15 4. El fluorofenilborato según la reivindicación 1, 2 ó 3, en el que Ct^+ es un catión [4-t-butil-N,N-dimetilanilinio].
5. El fluorofenilborato según la reivindicación 1, 2, 3 ó 4 y que comprende un anión seleccionado de $(\text{meta-C}_6\text{F}_5\text{-C}_6\text{F}_4)_4\text{B}^-$ y $3,5\text{-(C}_6\text{F}_5)_2\text{-C}_6\text{F}_3)_4\text{B}^-$.
6. Un sistema catalítico de polimerización de olefinas que comprende a (a) un precursor catalítico que comprende un compuesto organometálico y (b) un activador que comprende el fluorofenilborato según la reivindicación 1, 2, 3 ó 5.
- 20 7. El sistema catalítico según la reivindicación 6, en el que dicho precursor de catalizador es seleccionado de un precursor de catalizador de metaloceno, un precursor de catalizador de bisamida, un precursor de catalizador de aminobisamida o un precursor de catalizador de piridinbisamida.
8. El sistema catalítico según la reivindicación 6 ó 7, en el que el precursor (a) de catalizador y el activador (b) están presentes en una relación de aproximadamente 10:1 a aproximadamente 1:10.
- 25 9. El sistema catalítico según la reivindicación 6 ó 7, en el que el precursor (a) de catalizador y el activador (b) están presentes en una relación de aproximadamente 5:1 a aproximadamente 1:5.
10. El sistema catalítico según la reivindicación 6 ó 7, en el que el precursor (a) de catalizador y el activador (b) están presentes en una relación de aproximadamente 2:1 a aproximadamente 1:2.
11. El sistema catalítico según la reivindicación 6, que incluye además un soporte poroso.
- 30 12. Un procedimiento para polimerización de al menos un monómero olefínico que comprende poner en contacto dicho monómero con el sistema catalítico según la reivindicación 6, 7, 8, 9, 10 u 11.
13. El procedimiento según la reivindicación 12, en el que dicho monómero olefínico comprende al menos uno de: una olefina C_2 a C_{30} , una diolefina C_4 a C_{30} , monómero aromático vinílico C_7 a C_{30} y una olefina cíclica C_5 a C_{20} .
- 35 14. El procedimiento según la reivindicación 12, en el que dicho monómero olefínico comprende etileno y/o propileno.