

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 595 977**

51 Int. Cl.:

C08F 4/04 (2006.01)
C08F 4/64 (2006.01)
C08F 4/72 (2006.01)
C08F 4/06 (2006.01)
C08F 36/04 (2006.01)
C08F 36/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **09.06.2009 PCT/US2009/046742**

87 Fecha y número de publicación internacional: **23.12.2009 WO09155170**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.06.2009 E 09767480 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.07.2016 EP 2291415**

54 Título: **Catalizadores para preparar cis 1,4-polidienos**

30 Prioridad:

20.06.2008 US 74373 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
04.01.2017

73 Titular/es:

**BRIDGESTONE CORPORATION (100.0%)
10-1, Kyobashi 1-chome
Chuo-ku, Tokyo 104-8340, JP**

72 Inventor/es:

**QIN, ZENGQUAN y
POULTON, JASON, T.**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 595 977 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

Catalizadores para preparar cis 1,4-polidienos

Campo de divulgación

La divulgación se refiere a composiciones de catalizador útiles para preparar cis 1,4-polidienos.

5 Antecedentes

Se sabe que pueden emplearse sistemas de catalizadores de coordinación (catalizadores de tipo Ziegler-Natta) para polimerizar dienos conjugados en cis 1,4-polidienos, por ejemplo, polimerizando 1,3-butadieno para formar cis-1,4-polibutadieno. Tales sistemas de catalizador de coordinación pueden estar basados en metales de transición, tales como titanio, cobalto y níquel, o metales lantánidos, tales como neodimio.

10 Los cis 1,4-polidienos producidos mediante los sistemas de catalizador de coordinación puede tener una amplia distribución de peso molecular. Puesto que un polímero que tiene una distribución de peso molecular más estrecha puede ofrecer determinadas ventajas tales como una mayor resistencia a la abrasión, menor histéresis y mejores propiedades de tensión, es deseable desarrollar un sistema de catalizador de coordinación que es capaz de producir cis 1,4-polidienos que tengan una distribución de peso molecular más estrecha.

15 Se hace referencia a los documentos:

DD296939

WO 02/49758

US-2005/215738

WO00/01739.

20 La Solicitud de patente de Estados Unidos con N.º de serie 12/270.424 de propiedad común, presentada el 13 de noviembre de 2008, desvela una composición de catalizador basada en níquel que comprende (a) un complejo de carbeno N-heterocíclico de níquel, (b) un compuesto de organoaluminio, (c) un compuesto que contiene flúor y (d) opcionalmente, un alcohol. La composición de catalizador puede producir cis 1,4-polidienos, por ejemplo, cis 1,4-polibutadieno superior con una distribución de peso molecular estrecha y un contenido de vinilo bajo. Sin embargo, el complejo de carbeno N-heterocíclico de níquel debe prepararse antes de añadirlo a la composición de catalizador. Todavía existe una necesidad de una composición de catalizador que no requiera un complejo de carbeno que deba prepararse fuera (es decir, antes de la preparación de) de la composición de catalizador.

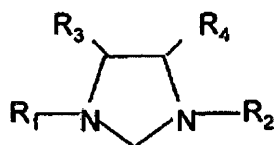
25 “Contenido de vinilo” se usa en el presente documento para referirse a la cantidad de grupos vinilo pendientes de la cadena de polímero, que resulta de la adición 1,2 en lugar de la adición 1,4.

30 “Metales de transición” son aquellos que están en los grupos 3-12 en la versión de la IUPAC de la tabla periódica.

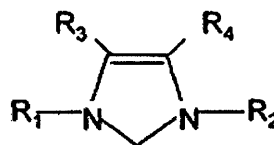
“Metales lantánidos” son elementos 57-71 en la tabla periódica.

Breve resumen de la divulgación

35 La presente divulgación proporciona un método de formación de una composición de catalizador de polimerización, que comprende mezclar o combinar (a) un compuesto que contiene metal, seleccionándose dicho metal del grupo que consiste en metales de transición y metales lantánidos, (b) un carbeno, (c) un agente de alquilación; y opcionalmente (d) un compuesto que contiene halógeno que incluye uno o más átomos de halógeno lábiles, con la condición de que el compuesto que contiene halógeno debe estar presente cuando ninguno del compuesto que contiene metal ni el agente de alquilación contiene un átomo de nitrógeno lábil, en el que dicho carbeno comprende un carbeno N-heterocíclico de fórmula I o II:



I



II

40 en las que R₁ y R₂ se seleccionan del grupo que consiste en alquilo C₁-C₁₂, alqueno C₂-C₁₂, alquino C₂-C₁₂, fenilo, fenilo sustituido con alquilo, y mezclas de los mismos y pueden ser todos idénticos o pueden seleccionarse todos por separado, pero no pueden ser H; R₃ y R₄ se seleccionan del grupo que consiste en H, alquilo C₁-C₁₂, alqueno C₂-

C₁₂, alquino C₂-C₁₂, fenilo, fenilo sustituido con alquilo, y mezclas de los mismos y pueden ser todos idénticos o pueden seleccionarse todos por separado.

En una realización preferida, el dieno conjugado es 1,3 -butadieno.

Descripción detallada

5 La presente divulgación está dirigida a un método de formación de una composición de catalizador de polimerización como se ha expuesto anteriormente.

10 Generalmente, el compuesto que contiene metal puede ser cualquier compuesto que actúe como un catalizador de tipo Ziegler-Natta para la polimerización de dienos. Tales compuestos son bien conocidos para los expertos en la materia, e incluyen compuestos que contienen metales de transición, tales como titanio, cobalto y níquel; y compuestos que contienen metales lantánidos, tales como lantano, neodimio, cerio, praseodimio, prometio, samario, europio, gadolinio, terbio, disprosio, holmio, erbio, tulio, iterbio, lutetio y didimio.

15 De los compuestos que contienen metal que tienen un metal de transición, se prefieren aquellos que contienen níquel. El compuesto que contiene níquel puede ser cualquier sal de níquel o sal de níquel de ácido orgánico que contenga de 1 a 20 átomos de carbono. Algunos ejemplos representativos de compuestos que contienen níquel incluyen, pero sin limitación, benzoato de níquel, acetato de níquel, naftenato de níquel, octanoato de níquel, neodecanoato de níquel, bis(α -fúril dioxima)níquel, palmitato de níquel, estearato de níquel, acetilacetato de níquel, salicaldehído de níquel, bis(ciclopentadieno)níquel, bis(salicilaldehído)etilen diimina níquel, ciclopentadienil-níquel nitrosil, bis(η^3 -alil)níquel, bis(π -cicloocta-1,5-dieno)níquel, bis(trifluoroacetato de η^3 -alil níquel), tetracarbonilo de níquel, boroacilato de níquel, y mezclas de los mismos. Otros compuestos que contienen níquel adecuados incluyen, pero sin limitación, carboxilato boratos de níquel, tales como aquellos que tienen la fórmula (RCOONiO)₃B, donde R es un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarbilo, tal como, pero sin limitación, grupos alquilo, cicloalquilo, cicloalquilo sustituido, alqueno, cicloalqueno, cicloalqueno sustituido, arilo, arilo sustituido, aralquilo, alcarilo, alilo y alquinilo, conteniendo cada grupo preferiblemente de 1 átomo de carbono, o el número de átomos de carbono mínimo adecuado para formar el grupo, hasta 20 átomos de carbono. Estos grupos hidrocarbilo pueden contener heteroátomos tales como, pero sin limitación, átomos de nitrógeno, oxígeno, silicio, azufre y fósforo. Ejemplos específicos de carboxilato borato de níquel incluyen neodecanoato borato de níquel, hexanoato borato de níquel, naftenato borato de níquel, estearato borato de níquel, octoato borato de níquel, 2-etilhexanoato borato de níquel y mezclas de los mismos.

25 Un compuesto preferido que contiene níquel es una sal de níquel de un ácido carboxílico o un compuesto complejo orgánico de níquel. Naftenato de níquel, octanoato de níquel y neodecanoato de níquel son compuestos que contienen níquel altamente preferidos. 2-etilhexanoato de níquel, que se denomina comúnmente como octanoato de níquel, es el compuesto que contiene níquel que se usa más comúnmente debido a factores económicos.

30 Los compuestos que contienen cobalto adecuados incluyen, pero sin limitación, benzoato de cobalto, acetato de cobalto, naftenato de cobalto, bis(α -fúril dioxima)cobalto, octanoato de cobalto, palmitato de cobalto, estearato de cobalto, acetilacetato de cobalto, bis(salicilaldehído etilen diimina)cobalto, salicilaldehído de cobalto, y dicobalto octacarbonilo.

35 Como para los compuestos que contienen metal que tienen un metal lantánido, el átomo de lantánido puede estar en diversos estados de oxidación incluyendo, pero sin limitación, los estados de oxidación 0, +2, +3 y +4. Se prefieren los compuestos de lantánido trivalentes, donde el átomo de lantánido está en el estado de oxidación +3. Los compuestos lantánidos adecuados incluyen, pero sin limitación, carboxilatos lantánidos, organofosfatos lantánidos, organofosfonatos lantánidos, organofosfinatos lantánidos, carbamatos lantánidos, ditiocarbamatos lantánidos, xantatos lantánidos, β -dicetonatos lantánidos, alcóxidos o arilóxidos lantánidos, haluros lantánidos, pseudo-haluros lantánidos, oxihaluros lantánidos y compuestos organolantánidos. De los compuestos que contienen metal que tienen un metal lantánido, se prefieren aquellos que contienen neodimio.

40 Los carboxilatos de neodimio adecuados incluyen formiato de neodimio, acetato de neodimio, acetato de neodimio, acrilato de neodimio, metacrilato de neodimio, valerato de neodimio, gluconato de neodimio, citrato de neodimio, fumarato de neodimio, lactato de neodimio, maleato de neodimio, oxalato de neodimio, 2-etilhexanoato de neodimio, neodecanoato de neodimio, naftenato de neodimio, estearato de neodimio, oleato de neodimio, benzoato de neodimio y picolinato de neodimio.

45 Los organofosfatos de neodimio adecuados incluyen dibutil fosfato de neodimio, dipentil fosfato de neodimio, dihexil fosfato de neodimio, diheptil fosfato de neodimio, dioctil fosfato de neodimio, bis(1-metilheptil)fosfato de neodimio, bis(2-etilhexil)fosfato de neodimio, didecil fosfato de neodimio, didodecil fosfato de neodimio, dioctadecil fosfato de neodimio, dioleil fosfato de neodimio, difenil fosfato de neodimio, bis(p-noniifenil)fosfato de neodimio, butil(2-etilhexil)fosfato de neodimio, (1-metilheptil) (2-etilhexil)fosfato de neodimio y (2-etilhexil) (p-noniifenil)fosfato de neodimio.

50 Los organofosfonatos de neodimio adecuados incluyen butil fosfonato de neodimio, pentil fosfonato de neodimio, hexil fosfonato de neodimio, heptil fosfonato de neodimio, octil fosfonato de neodimio, (1-metilheptil)fosfonato de

5 neodimio, (2-etilhexil)fosfonato de neodimio, decil fosfonato de neodimio, dodecil fosfonato de neodimio, octadecil fosfonato de neodimio, oleil fosfonato de neodimio, fenil fosfonato de neodimio, (p-nonilfenil)fosfonato de neodimio, butil butilfosfonato de neodimio, pentil pentilfosfonato de neodimio, hexil hexilfosfonato de neodimio, heptil heptilfosfonato de neodimio, octil octilfosfonato de neodimio, (1-metilheptil) (1-metilheptil)fosfonato de neodimio, (2-etilhexil) (2-etilhexil)fosfonato de neodimio, decil decilfosfonato de neodimio, dodecil dodecilfosfonato de neodimio, octadecil octadecilfosfonato de neodimio, oleil oleilfosfonato de neodimio, fenil fenilfosfonato de neodimio, (p-nonilfenil) (p-nonilfenil)fosfonato de neodimio, butil (2-etilhexil)fosfonato de neodimio, (2-etilhexil)butilfosfonato de neodimio, (1-metilheptil) (2-etilhexil)fosfonato de neodimio, (2-etilhexil) (1-metilheptil)fosfonato de neodimio, (2-etilhexil) (p-nonilfenil)fosfonato de neodimio y (p-nonilfenil) (2-etilhexil)fosfonato de neodimio.

10 Los organofosfinatos de neodimio adecuados incluyen dibutilfosfinato de neodimio, dipentilfosfinato de neodimio, dihexilfosfinato de neodimio, diheptilfosfinato de neodimio, dioctilfosfinato de neodimio, bis(1-metilheptil)fosfinato de neodimio, bis(2-etilhexil)fosfinato de neodimio, didodecilfosfinato de neodimio, didodecilfosfinato de neodimio, dioctadecilfosfinato de neodimio, dioleilfosfinato de neodimio, difenilfosfinato de neodimio, bis(p-nonilfenil)fosfinato de neodimio, butil (2-etilhexil)fosfinato de neodimio, (1-metilheptil)(2-etilhexil)fosfinato de neodimio y (2-etilhexil)(p-nonilfenil)fosfinato de neodimio.

15 Los carbamatos de neodimio adecuados incluyen dimetilcarbamato de neodimio, dietilcarbamato de neodimio, diisopropilcarbamato de neodimio, dibutilcarbamato de neodimio y dibencilcarbamato de neodimio.

20 Los ditiocarbamatos de neodimio adecuados incluyen dimetilditiocarbamato de neodimio, dietilditiocarbamato de neodimio, diisopropilditiocarbamato de neodimio, dibutilditiocarbamato de neodimio y dibencilditiocarbamato de neodimio.

Los xantatos de neodimio adecuados incluyen metilxantato de neodimio, etilxantato de neodimio, isopropilxantato de neodimio, butilxantato de neodimio y bencilxantato de neodimio.

25 Los β -dicetonatos de neodimio adecuados incluyen acetilacetato de neodimio, trifluoroacetilacetato de neodimio, hexafluoroacetilacetato de neodimio, benzoilacetato de neodimio y 2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodionato de neodimio.

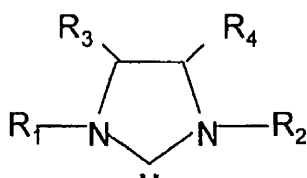
Los alcóxidos o arilóxidos de neodimio adecuados incluyen metóxido de neodimio, etóxido de neodimio, isopropóxido de neodimio, 2-etilhexóxido de neodimio, fenóxido de neodimio, nonilfenóxido de neodimio y naftóxido de neodimio.

30 Los haluros de neodimio adecuados incluyen fluoruro de neodimio, cloruro de neodimio, bromuro de neodimio y yoduro de neodimio. Los pseudohaluros de neodimio adecuados incluyen cianuro de neodimio, cianato de neodimio, tiocianato de neodimio, azida de neodimio y ferrocianuro de neodimio. Los oxihaluros de neodimio incluyen oxifluoruro de neodimio, oxiclорuro de neodimio y oxibromuro de neodimio. Cuando se emplean haluros de neodimio, oxihaluros de neodimio u otros compuestos de neodimio que contienen átomos de halógeno lábiles, el compuesto que contiene neodimio puede servir como el compuesto de lantánido así como el compuesto que contiene halógeno.

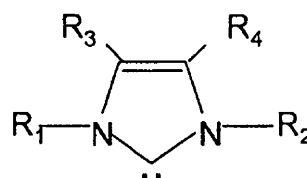
35 Se puede emplear una base de Lewis, tal como el tetrahidrofurano (THF), como coadyuvante para la solubilización de esta clase de compuestos de neodimio en disolventes orgánicos inertes.

40 La expresión compuestos organolantánidos se refiere a cualquier compuesto lantánido que contenga al menos un enlace lantánido-carbono. Dichos compuestos son de forma predominante, si bien no exclusiva, los que contienen ligandos ciclopentadienilo (Cp), ciclopentadienilo sustituido, alilo y alilo sustituido. Los compuestos organolantánidos adecuados incluyen Cp_3Ln , Cp_2LnR , Cp_2LnCl , $CpLnCl_2$, $CpLn$ (ciclooctatetraeno), $(C_5Me_5)_2LnR$, LnR_3 , $Ln(alilo)_3$ y $Ln(alilo)_2Cl$, donde Ln representa un átomo de lantánido y R representa un grupo hidrocarbilo.

Un carbeno se usa como componente (b) de la composición de catalizador, el carbeno es un carbeno N-heterocíclico que tiene una estructura de acuerdo bien con la Fórmula I o la II:



I

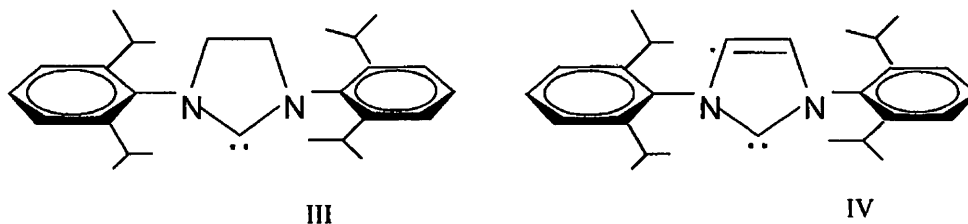


II

45 en las que R_1 y R_2 se seleccionan del grupo que consiste en alquilo C_1-C_{12} , alqueno C_2-C_{12} , alquino C_2-C_{12} , fenilo, fenilo sustituido con alquilo, y mezclas de los mismos y pueden ser todos idénticos o pueden seleccionarse todos por separado, pero no pueden ser H; y R_3 y R_4 se seleccionan del grupo que consiste en H, alquilo C_1-C_{12} , alqueno C_2-C_{12} , alquino C_2-C_{12} , fenilo, fenilo sustituido con alquilo, y mezclas de los mismos y pueden ser todos idénticos o pueden seleccionarse todos por separado.

Los carbenos N-heterocíclicos adecuados incluyen, pero sin limitación, 1,3-diisopropil-4,5-dimetilimidazol-2-ilideno, 1,3-bis-(2,4,6-trimetilfenil)-imidazol-2-ilideno, 1,3-bis-(2,6-diisopropilfenil)-imidazol-2-ilideno (representado por la Fórmula IV), 1,3-diciclohexilimidazol-2-ilideno, 1,3-di-terc-butylimidazol-2-ilideno, 1,3-diadamantylimidazol-2-ilideno, 1,3-bis-(2,6-diisopropilfenil)-4,5-dihidroimidazolin-2-ilideno (representado por la Fórmula III), y mezclas de los mismos. Pueden prepararse carbenos de acuerdo con las Fórmulas III y IV por el método desvelado en B. R. Dible, M. S. Sigman, *J Am. Chem. Soc.*, 2003, 125, 872. Adicionalmente, muchos carbenos de acuerdo con las Fórmulas I-IV están disponibles en el mercado de proveedores, tales como Strem Chemicals, Inc. y Sigma-Aldrich Co.

En una realización particular preferida, el carbeno N-heterocíclico puede tener una estructura de acuerdo tanto con la Fórmula III como con la IV:



Se pueden usar diversos agentes alquilantes, o mezclas de los mismos, como componente (c) de la composición de catalizador. Los agentes alquilantes, que se pueden denominar también agentes hidrocarbílantes, son compuestos organometálicos que pueden transferir grupos hidrocarbilo a otro metal. De forma típica, estos agentes son compuestos organometálicos de metales electropositivos como, por ejemplo, metales de los Grupos 1, 2 y 3 (metales de los Grupos IA, IIA y IIIA). Los agentes alquilantes preferidos incluyen compuestos de organoaluminio y organomagnesio. Si el agente alquilante incluye un átomo de halógeno lábil, el agente alquilante también puede servir como compuesto que contiene halógeno.

La expresión “compuesto de organoaluminio” se refiere a cualquier compuesto de aluminio que contenga al menos un enlace aluminio-carbono. Se prefieren los compuestos de organoaluminio que son solubles en un disolvente de hidrocarburo. Una clase de compuestos de organoaluminio que se puede utilizar viene representada por medio de la fórmula general $\text{AlR}^5_n\text{X}_{3-n}$, donde cada R^5 , que puede ser igual o diferente, es un grupo orgánico monovalente que está unido al átomo de aluminio por medio de un átomo de carbono, donde cada X, que puede ser igual o diferente, es un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo carboxilato, un grupo alcóxido, un grupo arilóxido y en donde n es un número entero de 1 a 3. Preferiblemente, cada R^5 es un grupo hidrocarbilo tal como, pero sin limitación, alquilo, cicloalquilo, cicloalquilo sustituido, alqueno, cicloalqueno, cicloalqueno sustituido, arilo, arilo sustituido, aralquilo, alcarilo, alilo y grupos alquínilo, conteniendo cada grupo preferiblemente de 1 átomo de carbono, o el número mínimo apropiado de átomos de carbono para formar el grupo, hasta 20 átomos de carbono. Estos grupos hidrocarbilo pueden contener heteroátomos, tales como, pero sin limitación, átomos de nitrógeno, oxígeno, boro, silicio, azufre y fósforo.

Los compuestos de organoaluminio adecuados incluyen, pero sin limitación, compuestos de tipo trihidrocarbílaluminio, hidruro de dihidrocarbílaluminio, dihidruro de hidrocarbílaluminio, carboxilato de dihidrocarbílaluminio, bis(carboxilato) de hidrocarbílaluminio, alcóxido de dihidrocarbílaluminio, dialcóxido de hidrocarbílaluminio, haluro de dihidrocarbílaluminio, dihaluro de hidrocarbílaluminio, arilóxido de dihidrocarbílaluminio y diarilóxido de hidrocarbílaluminio. Se prefieren compuestos de trihidrocarbílaluminio, hidruro de dihidrocarbílaluminio y dihidruro de hidrocarbílaluminio.

Los compuestos de trihidrocarbílaluminio adecuados incluyen trimetilaluminio, trietilaluminio, triisobutilaluminio, tri-n-propilaluminio, triisopropilaluminio, tri-n-butilaluminio, tri-t-butilaluminio, tri-n-pentilaluminio, trineopentilaluminio, tri-n-hexilaluminio, tri-n-octilaluminio, tris(2-etilhexil)aluminio, triciclohexilaluminio, tris(1-metilciclopentil)aluminio, trifenilaluminio, tri-p-tolilaluminio, tris(2,6-dimetilfenil)aluminio, tribencilaluminio, dietilfenilaluminio, dietil-p-tolilaluminio, dietilbencilaluminio, etildifenilaluminio, etildi-p-tolilaluminio y etildibencilaluminio.

Los compuestos de hidruro de dihidrocarbílaluminio adecuados incluyen hidruro de dietilaluminio, hidruro de di-n-propilaluminio, hidruro de diisopropilaluminio, hidruro de di-n-butilaluminio, hidruro de diisobutilaluminio, hidruro de di-n-octilaluminio, hidruro de difenilaluminio, hidruro de di-p-tolilaluminio, hidruro de dibencilaluminio, hidruro de feniletaluminio, hidruro de fenil-n-propilaluminio, hidruro de fenilisopropilaluminio, hidruro de fenil-n-butilaluminio, hidruro de fenilisobutilaluminio, hidruro de fenil-n-octilaluminio, hidruro de p-toliletaluminio, hidruro de p-tolil-n-propilaluminio, hidruro de p-tolilisopropilaluminio, hidruro de p-tolil-n-butilaluminio, hidruro de p-tolilisobutilaluminio, hidruro de p-tolil-n-octilaluminio, hidruro de benciletaluminio, hidruro de bencil-n-propilaluminio, hidruro de bencilisopropilaluminio, hidruro de bencil-n-butilaluminio, hidruro de bencilisobutilaluminio e hidruro de bencil-n-octilaluminio.

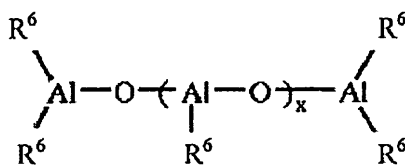
Los dihidruros de hidrocarbílaluminio adecuados incluyen dihidruro de etilaluminio, dihidruro de n-propilaluminio, dihidruro de isopropilaluminio, dihidruro de n-butilaluminio, dihidruro de isobutilaluminio y dihidruro de n-octilaluminio.

Los compuestos de cloruro de dihidrocarbitaluminio adecuados incluyen cloruro de dietilaluminio, cloruro de dipropilaluminio, cloruro de di-n-propilaluminio, cloruro de diisopropilaluminio, cloruro de di-n-butilaluminio, cloruro de diisobutilaluminio, cloruro de di-n-octilaluminio, cloruro de difenilaluminio, cloruro de di-p-tolilaluminio, cloruro de dibencilaluminio, cloruro de feniletaluminio, cloruro de fenil-n-propilaluminio, cloruro de fenilisopropilaluminio, cloruro de fenil-n-butilaluminio, cloruro de fenilisobutilaluminio, cloruro de fenil-n-octilaluminio, cloruro de p-toliletaluminio, cloruro de p-tolil-n-propilaluminio, cloruro de p-tolilisopropilaluminio, cloruro de p-tolil-n-butilaluminio, cloruro de p-tolilisobutilaluminio, cloruro de p-tolil-n-octilaluminio, cloruro de bencilaluminio, cloruro de bencil-n-propilaluminio, cloruro de bencilisopropilaluminio, cloruro de bencil-n-butilaluminio, cloruro de bencilisobutilaluminio y cloruro de bencil-n-octilaluminio.

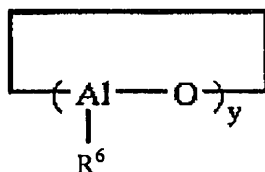
Los dicloruros de hidrocarbitaluminio adecuados incluyen dicloruro de etilaluminio, dicloruro de n-propilaluminio, dicloruro de isopropilaluminio, dicloruro de n-butilaluminio, dicloruro de isobutilaluminio y dicloruro de n-octilaluminio.

Otros compuestos de organoaluminio incluyen hexanoato de dimetilaluminio, octoato de dietilaluminio, 2-etilhexanoato de diisobutilaluminio, neodecanoato de dimetilaluminio, estearato de dietilaluminio, oleato de diisobutilaluminio, bis(hexanoato) de metilaluminio, bis(octoato) de etilaluminio, bis(2-etilhexanoato) de isobutilaluminio, bis(neodecanoato) de metilaluminio, bis(estearato) de etilaluminio, bis(oleato) de isobutilaluminio, metóxido de dimetilaluminio, metóxido de dietilaluminio, metóxido de diisobutilaluminio, etóxido de dimetilaluminio, etóxido de dietilaluminio, etóxido de diisobutilaluminio, fenóxido de dimetilaluminio, fenóxido de dietilaluminio, fenóxido de diisobutilaluminio, dimetóxido de metilaluminio, dimetóxido de etilaluminio, dimetóxido de isobutilaluminio, dietóxido de metilaluminio, dietóxido de etilaluminio, dietóxido de isobutilaluminio, difenóxido de metilaluminio, difenóxido de etilaluminio, difenóxido de isobutilaluminio, y mezclas de los mismos.

Otra clase de compuestos de tipo organoaluminio adecuados es aluminoxanos. Los aluminoxanos comprenden aluminoxanos lineales oligoméricos que se pueden representar mediante la fórmula general:



y aluminoxanos cíclicos oligoméricos que se pueden representar mediante la fórmula general:



en la que x es un número entero de 1 a aproximadamente 100, preferiblemente de 10 a 50; y es un número entero de 2 a 100, preferiblemente de 3 a 20; y donde cada R^6 , que puede ser igual o diferente, es un grupo orgánico monovalente que está unido al átomo de aluminio por medio de un átomo de carbono. Preferiblemente, cada R^6 es un grupo hidrocarbilo tal como, pero sin limitación, alquilo, cicloalquilo, cicloalquilo sustituido, alqueno, cicloalqueno, cicloalqueno sustituido, arilo, arilo sustituido, aralquilo, alcarilo, alilo y grupos alquilo, conteniendo cada grupo preferiblemente de 1 átomo de carbono, o el número mínimo apropiado de átomos de carbono para formar el grupo, hasta 20 átomos de carbono. Estos grupos hidrocarbilo pueden contener heteroátomos, tales como, pero sin limitación, átomos de nitrógeno, oxígeno, boro, silicio, azufre y fósforo. Conviene señalar que el número de moles del aluminoxano, tal y como se usa en esta solicitud, hace referencia al número de moles de los átomos de aluminio y no al número de moles de las moléculas de aluminoxano oligoméricas. Esta convención es de uso habitual en la técnica de catálisis que utiliza aluminoxanos.

Los aluminoxanos se pueden preparar haciendo reaccionar compuestos de trihidrocarbitaluminio con agua. Esta reacción se puede llevar a cabo según métodos conocidos, tales como, (1) un método en el que el compuesto de trihidrocarbitaluminio se disuelve en un disolvente orgánico y después entra en contacto con agua, (2) un método en el que el compuesto de trihidrocarbitaluminio se hace reaccionar con el agua de cristalización contenida en, por ejemplo, sales metálicas o agua adsorbida en compuestos inorgánicos u orgánicos, y (3) un método en el que el compuesto de trihidrocarbitaluminio se hace reaccionar con agua en presencia del monómero o de la solución monomérica que se vaya a polimerizar.

Los compuestos de aluminoxano adecuados incluyen metilaluminoxano (MAO), metilaluminoxano modificado (MMAO), etilaluminoxano, n-propilaluminoxano, isopropilaluminoxano, butilaluminoxano, isobutilaluminoxano, n-pentilaluminoxano, neopentilaluminoxano, n-hexilaluminoxano, n-octilaluminoxano, 2-etilhexilaluminoxano, ciclohexilaluminoxano, 1-metilciclopentilaluminoxano, fenilaluminoxano, 2,6-dimetilfenilaluminoxano, y mezclas de los mismos. El isobutilaluminoxano es especialmente útil debido a su disponibilidad y a su solubilidad en disolventes

de tipo hidrocarburo alifático y cicloalifático. El metilaluminoxano modificado se puede formar sustituyendo aproximadamente 20-80% de los grupos metilo de metilaluminoxano con grupos hidrocarbilo C_2 a C_{12} , preferiblemente con grupos isobutilo, utilizando técnicas conocidas por el experto en la técnica.

5 Los aluminoxanos se pueden utilizar solos o en combinación con otros compuestos de tipo organoaluminio. En una realización preferida, se emplean aluminoxano de metilo e hidruro de diisobutilaluminio en combinación.

La expresión “compuesto de organomagnesio” alude a cualquier compuesto de magnesio que contenga al menos un enlace magnesio-carbono. Se prefieren los compuestos de organomagnesio que sean solubles en un disolvente de hidrocarburo. Una clase preferida de compuestos de organomagnesio que se puede utilizar se representa mediante la fórmula MgR^7_2 , donde cada R^7 , que puede ser igual o diferente, es un grupo orgánico monovalente, con la condición de que el grupo esté unido al átomo de magnesio a través de un átomo de carbono. Preferiblemente, cada R^7 es un grupo hidrocarbilo tal como, pero sin limitación, alquilo, cicloalquilo, cicloalquilo sustituido, alquenilo, cicloalquenilo, cicloalquenilo sustituido, arilo, alilo, arilo sustituido, aralquilo, alcarilo y grupos alquinilo, conteniendo cada grupo preferiblemente de 1 átomo de carbono, o el número mínimo apropiado de átomos de carbono para formar el grupo, hasta 20 átomos de carbono. Estos grupos hidrocarbilo pueden contener heteroátomos tales como, pero sin limitación, átomos de nitrógeno, oxígeno, silicio, azufre y fósforo.

Algunos ejemplos específicos de compuestos de dihidrocarbilmagnesio que pueden utilizarse incluyen dietilmagnesio, di-n-propilmagnesio, diisopropilmagnesio, dibutilmagnesio, dihexilmagnesio, difenilmagnesio, dibencilmagnesio y mezclas de los mismos. El dibutilmagnesio es especialmente útil debido a su disponibilidad y a su solubilidad en disolventes de tipo hidrocarburo alifático y cicloalifático.

20 Otra clase de compuestos de organomagnesio que pueden utilizarse como ingrediente (c) se representa mediante la fórmula general R^8MgX , donde R^8 es un grupo orgánico monovalente, con la condición de que el grupo esté unido al átomo de magnesio a través de un átomo de carbono, y X es un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo carboxilato, un grupo alcóxido o un grupo arilóxido. Si el agente alquilante es un compuesto de tipo organomagnesio que incluye un átomo de halógeno lábil, el compuesto de tipo organomagnesio puede servir como agente alquilante y también como compuesto que contiene halógeno. Preferiblemente, R^8 es un grupo hidrocarbilo tal como, pero sin limitación, alquilo, cicloalquilo, cicloalquilo sustituido, alquenilo, cicloalquenilo, cicloalquenilo sustituido, arilo, alilo, arilo sustituido, aralquilo, alcarilo y grupos alquinilo, conteniendo cada grupo preferiblemente de 1 átomo de carbono, o el número mínimo apropiado de átomos de carbono para formar el grupo, hasta 20 átomos de carbono. Estos grupos hidrocarbilo pueden contener heteroátomos, tales como, pero sin limitación, átomos de nitrógeno, oxígeno, boro, silicio, azufre y fósforo. Preferiblemente, X es un grupo carboxilato, un grupo alcóxido, o un grupo arilóxido, conteniendo preferiblemente cada grupo de 1 a 20 átomos de carbono.

Algunos tipos adecuados de compuestos de organomagnesio que se representan por la fórmula general R^8MgX incluyen, aunque no de forma limitativa, hidruro de hidrocarbilmagnesio, haluro de hidrocarbilmagnesio, carboxilato de hidrocarbilmagnesio, alcóxido de hidrocarbilmagnesio, arilóxido de hidrocarbilmagnesio y mezclas de los mismos.

35 Algunos ejemplos específicos de compuestos de organomagnesio adecuados que se representan por la fórmula general R^8MgX incluyen haluro de metilmagnesio, hidruro de etilmagnesio, hidruro de butilmagnesio, hidruro de hexilmagnesio, hidruro de fenilmagnesio, hidruro de bencilmagnesio, cloruro de metilmagnesio, cloruro de etilmagnesio, cloruro de butilmagnesio, cloruro de hexilmagnesio, cloruro de fenilmagnesio, cloruro de bencilmagnesio, bromuro de metilmagnesio, bromuro de etilmagnesio, bromuro de butilmagnesio, bromuro de hexilmagnesio, bromuro de fenilmagnesio, bromuro de bencilmagnesio, bromuro de metilmagnesio, hexanoato de etilmagnesio, hexanoato de butilmagnesio, hexanoato de hexilmagnesio, hexanoato de fenilmagnesio, hexanoato de bencilmagnesio, etóxido de metilmagnesio, etóxido de etilmagnesio, etóxido de butilmagnesio, etóxido de hexilmagnesio, etóxido de fenilmagnesio, etóxido de bencilmagnesio, etóxido de metilmagnesio, fenóxido de etilmagnesio, fenóxido de butilmagnesio, fenóxido de hexilmagnesio, fenóxido de fenilmagnesio, fenóxido de bencilmagnesio y mezclas de los mismos.

Se pueden emplear diversos compuestos o mezclas de los mismos, que contengan uno o más átomos de halógeno lábiles como ingrediente (d) de la composición de catalizador. Estos compuestos se pueden denominar simplemente compuestos que contienen halógeno. Los ejemplos de átomos de halógeno incluyen, pero sin limitación, flúor, cloro, bromo y yodo. También se puede utilizar una combinación de dos o más átomos de halógeno. Se prefieren los compuestos que contienen halógeno que sean solubles en un disolvente de hidrocarburo. No obstante, los compuestos que contienen halógeno insolubles en hidrocarburo pueden suspenderse en el medio de oligomerización para formar especies catalíticamente activas y por tanto resultan útiles.

Los tipos útiles de compuestos que contienen halógeno incluyen, pero sin limitación, halógenos elementales, halógenos mixtos, haluros de hidrógeno, haluros orgánicos, haluros inorgánicos, haluros metálicos, haluros organometálicos y mezclas de los mismos.

Los halógenos elementales adecuados incluyen flúor, cloro, bromo y yodo. Algunos ejemplos específicos de halógenos mixtos adecuados incluyen monoclورو de yodo, monobromuro de yodo, tricloruro de yodo y pentafluoruro de yodo.

Los haluros de hidrógeno adecuados incluyen fluoruro de hidrógeno, cloruro de hidrógeno, bromuro de hidrógeno y yoduro de hidrógeno.

5 Los haluros orgánicos adecuados incluyen cloruro de t-butilo, bromuros de t-butilo, cloruro de alilo, bromuro de alilo, cloruro de bencilo, bromuro de bencilo, cloro-di-fenilmetano, bromo-di-fenilmetano, cloruro de trifenilmetilo, bromuro de trifenilmetilo, cloruro de bencilideno, bromuro de bencilideno, metiltriclorosilano, feniltriclorosilano, dimetildiclorosilano, difenildiclorosilano, trimetilclorosilano, cloruro de benzoilo, bromuro de benzoilo, cloruro de propionilo, bromuro de propionilo, cloroformiato de metilo y bromoformiato de metilo.

10 Los haluros inorgánicos adecuados incluyen tricloruro de fósforo, tribromuro de fósforo, pentacloruro de fósforo, oxiclóruo de fósforo, oxibromuro de fósforo, trifluoruro de boro, tricloruro de boro, tribromuro de boro, tetrafluoruro de silicio, tetracloruro de silicio, tetrabromuro de silicio, tetrayoduro de silicio, tricloruro de arsénico, tribromuro de arsénico, triyoduro de arsénico, tetracloruro de selenio, tetrabromuro de selenio, tetracloruro de telurio, tetrabromuro de telurio y tetrayoduro de telurio.

15 Los haluros metálicos adecuados incluyen tetracloruro de estaño, tetrabromuro de estaño, tricloruro de aluminio, tribromuro de aluminio, tricloruro de antimonio, pentacloruro de antimonio, tribromuro de antimonio, triyoduro de aluminio, trifluoruro de aluminio, tricloruro de galio, tribromuro de galio, triyoduro de galio, trifluoruro de galio, tricloruro de indio, tribromuro de indio, triyoduro de indio, trifluoruro de indio, tetracloruro de titanio, tetrabromuro de titanio, tetrayoduro de titanio, dicloruro de cinc, dibromuro de cinc, diyoduro de cinc y difluoruro de cinc.

20 Los haluros organometálicos adecuados incluyen cloruro de dimetilaluminio, cloruro de dietilaluminio, bromuro de dimetilaluminio, bromuro de dietilaluminio, fluoruro de dimetilaluminio, fluoruro de dietilaluminio, dicloruro de metilaluminio, dicloruro de etilaluminio, dibromuro de metilaluminio, dibromuro de etilaluminio, difluoruro de metilaluminio, difluoruro de etilaluminio, sesquicloruro de metilaluminio, sesquicloruro de etilaluminio, sesquicloruro de isobutilaluminio, cloruro de metilmagnesio, bromuro de metilmagnesio, yoduro de metilmagnesio, cloruro de etilmagnesio, bromuro de etilmagnesio, cloruro de butilmagnesio, bromuro de butilmagnesio, cloruro de fenilmagnesio, bromuro de fenilmagnesio, cloruro de bencilmagnesio, cloruro de trimetilestaño, bromuro de trimetilestaño, cloruro de trietilestaño, bromuro de trietilestaño, dicloruro de di-t-butilestaño, dibromuro de di-t-butilestaño, dicloruro de dibutilestaño, dibromuro de dibutilestaño, cloruro de tributilestaño y bromuro de tributilestaño.

30 Si el compuesto que contiene metal en el componente (a) de la composición de catalizador contiene un metal de transición, puede ser deseable que el compuesto que contiene halógeno sea un compuesto que contiene flúor. Los compuestos que contienen flúor adecuados incluyen, pero sin limitación, fluoruro de hidrógeno, trifluoruro de boro, tetrafluoruro de silicio, trifluoruro de aluminio, trifluoruro de indio, difluoruro de cinc, fluoruro de dimetilaluminio, fluoruro de dietilaluminio, difluoruro de metilaluminio. Los compuestos que contienen flúor preferibles incluyen fluoruro de hidrógeno, trifluoruro de boro y fluoruro de hidrógeno, y trifluoruro de boro complejoado con un miembro de la clase que consiste en alcoholes monohídricos, fenoles, agua, ácidos minerales que contienen oxígeno, agua, aldehídos, ésteres, éteres, cetonas y nitrilos.

40 La subclase de cetona puede definirse mediante la fórmula R^9COR^{10} donde R^9 y R^{10} representan radicales alquilo, cicloalquilo, arilo, alcarilo y arilalquilo que contienen de 1 a 30 átomos de carbono; R^9 y R^{10} pueden ser iguales o diferentes. Estas cetonas representan una clase de compuestos que tienen un átomo de carbono unido mediante un doble enlace a oxígeno. Representativas, pero no exhaustivas, de las cetonas útiles en la preparación de los complejos de trifluoruro de boro y fluoruro de hidrógeno de esta divulgación son acetona, metil etil cetona, dibutil cetona, metil isobutil cetona, etil octil cetona, 2,4-pentanediona, butil cicloheptanona, acetofenona, amilfenil cetona, butilfenil cetona, benzofenona, feniltolil cetona, quinona. Los complejos típicos de cetonas son trifluoruro de boro.acetofenona y trifluoruro de boro.benzofenona, también fluoruro de hidrógeno.acetofenona y fluoruro de hidrógeno.benzofenona y fluoruro de hidrógeno.

45 La subclase de aldehído puede definirse mediante la fórmula $R^{11}-CHO$ donde R^{11} representa un radical alquilo, cicloalquilo, arilo, alcarilo y arilalquilo que contiene de 1 a 30 átomos de carbono. Los aldehídos tienen un átomo de carbono unido a un átomo de oxígeno por medio de un doble enlace. Representativos, pero no exhaustivos, de los aldehídos son el butiraldehído, anisaldehído, aldehído cinámico, isobutiraldehído, heptaldehído, dodecildehído, benzaldehído, fenilacetaldehído, tolualdehído, m-nitrobenzaldehído, p-nitrobenzaldehído, m-hidrobencaldehído. Los complejos típicos que pueden formarse a partir de los aldehídos son trifluoruro de boro-benzaldehído, trifluoruro de boro-tolualdehído, fluoruro de hidrógeno-benzaldehído y fluoruro de hidrógeno-tolualdehído, por ejemplo.

55 La subclase de éster puede representarse mediante la fórmula $R^{12}-COOR^{13}$ donde R^{12} y R^{13} se representan mediante radicales alquilo, cicloalquilo, arilo, alcarilo y arilalquilo que contienen de 1 a 30 átomos de carbono. Los ésteres contienen un átomo de carbono unido mediante un doble enlace a un átomo de oxígeno. Representativos, pero no exhaustivos, de los ésteres son el butirato de etilo, octanoato de etilo, hexanoato de isopropilo, acetato de amilo, propionato de hexilo, acetato de cetilo, benzoato de etilo, benzoato de amilo, acetato de fenilo, butirato de fenilo, benzoato de fenilo. Los complejos típicos formados a partir de los ésteres son trifluoruro de boro-benzoato de etilo y trifluoruro de boro-acetato de fenilo; también fluoruro de hidrógeno-benzoato de etilo y fluoruro de hidrógeno-acetato de fenilo, por ejemplo.

La subclase de éter puede definirse mediante la fórmula $R^{14}-O-R^{14}$ donde cada R^{14} representa independientemente un radical alquilo, cicloalquilo, arilo, alcarilo y arilalquilo que contienen de 1 a 30 átomos de carbono. Representativos, pero no exhaustivos, de los éteres son el etoxibutano, etoxioctano, isopropoxihexano, propoxihexano, etoxibenceno, amiloxibenceno.

- 5 La subclase de nitrilo puede representarse mediante la fórmula $R^{15}CN$ en la que R^{15} representa un alquilo, cicloalquil arilo, alcarilo y arilalquilo. Los nitrilos contienen un átomo de carbono unido a un átomo de nitrógeno mediante un triple enlace. Representativos, pero no exhaustivos, de la subclase de nitrilo son el acetonitrilo, butironitrilo, acrilonitrilo, benzonitrilo, tolunitrilo, fenilacetoneitrilo. Los complejos típicos preparados a partir de los nitritos son el trifluoruro de boro.benzonitrilo y fluoruro de hidrógeno.benzonitrilo, por ejemplo.
- 10 El subgrupo de alcohol monohídrico de la clase anterior de compuestos puede representarse simbólicamente como $R^{16}OH$ donde R^{16} representa un alquilo, cicloalquilo y un radical arilalquilo que contienen de 1 a 30 átomos de carbono. Representativos, pero no exhaustivos, del grupo alcohol son el metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, bencil alcohol. Los complejos típicos formados a partir de los grupos anteriores son de la siguiente manera: BF_3 metanol, BF_3 etanol, BF_3 butanol, BF_3 n-hexanol, HF metanol, HF butanol y HF hexanol, por ejemplo.
- 15 El subgrupo de fenol de la clase anterior de compuestos puede representarse simbólicamente como $PHI-OH$ en la que PHI representa un grupo bencenoide. Representativos, pero no exhaustivos, del grupo fenol son el fenol, p-cresol, resorcinol, naftol, hidroquinona. Los complejos típicos formados a partir del subgrupo de fenol anterior son de la siguiente manera: BF_3 2-fenol, BF_3 p-cresol, HF p-cresol y HF fenol, por ejemplo.

- Un número de miembros en los ácidos minerales del subgrupo que contienen oxígeno se complejará con BF_3 y HF. Representativos, pero no exhaustivos, del subgrupo de ácido mineral son ácido fosfórico, ácido sulfúrico, ácido nítrico y similares. Ejemplos de complejos formados a partir del subgrupo de ácido mineral son el BF_3 ácido fosfórico al 100%, BF_3 ácido fosfórico al 85% y HF ácido fosfórico al 100%, por ejemplo.
- 20

El agua, aunque en un subgrupo por sí misma, forma al menos dos complejos de hidrato. Estos son $BF_3 \cdot H_2O$ y $BF_3 \cdot 2H_2O$.

- 25 Cuando no están disponibles en el mercado, muchos de los complejos de trifluoruro de boro pueden formarse fácilmente poniendo directamente en contacto gas de trifluoruro de boro, (un gas incoloro a temperaturas habituales y presiones habituales) con un compuesto usado como el agente de complejación, es decir, el compuesto donador de electrones. Este contacto se consigue con un aparato de reacción combinado con un mecanismo de pesado sensible para alcanzar las proporciones molares deseadas entre el BF_3 y el compuesto donador de electrones. La reacción se realiza en una atmósfera inerte. El entorno de reacción puede consistir únicamente en los componentes reaccionantes, gas BF_3 , y el compuesto donador de electrones, o cuando sea conveniente, la reacción puede realizarse en el medio de un diluyente orgánico inerte. Esta última condición es normalmente necesaria cuando el compuesto donador de electrones existe en forma de un sólido y debe ponerse en solución o suspensión para asegurar un contacto adecuado con el gas BF_3 .
- 30
- 35 Los diversos complejos de trifluoruro de boro varían ampliamente en su propia estabilidad durante su periodo de validez. Algunos, por ejemplo, BF_3 -isopropanol, son bastante inestables a la luz del día a temperatura ambiente. Otros, por ejemplo, BF_3 -fenol son bastante estables y poseen un periodo de validez relativamente largo a temperatura ambiente. Cuando el complejo de BF_3 particular posee un periodo de validez inestable, es deseable para él que se prepare tan próximo al momento de polimerización como sea factible.
- 40 Los complejos de fluoruro de hidrógeno tienen normalmente una presión de vapor inferior y no producen tanto humo como el fluoruro de hidrógeno. El fluoruro de hidrógeno hierve a $19,7^\circ C$, mientras que un 40% en peso de éter azeótropo de dietilo del fluoruro de hidrógeno hierve a $74^\circ C$. Cuando el fluoruro de hidrógeno está complejado, se reduce la corrosividad del fluoruro de hidrógeno. El complejo de fluoruro de hidrógeno puede disolverse en un disolvente y así puede manejarse y cargarse en el sistema en forma de una solución líquida. El disolvente que puede emplearse puede ser un alquilo, alcarilo, arilalquilo o un hidrocarburo de arilo. El tolueno, por ejemplo, es un sistema disolvente conveniente.
- 45

- Los complejos de BF_3 y HF pueden prepararse disolviendo cantidades adecuadas del agente complejante, por ejemplo, una cetona, un éter, un éster, un alcohol, un nitrilo o agua, en un disolvente adecuado y una cantidad adecuada del fluoruro de hidrógeno en un disolvente adecuado y mezclando los dos sistemas de disolvente. El mezclado de los agentes de complejación, excepto agua, puede hacerse en ausencia de vapor de agua. Otro método posible sería disolver tanto el fluoruro de hidrógeno como el agente de complejación en un disolvente adecuado y añadir el otro componente. Otro método más de mezclado sería disolver el agente de complejación en un disolvente y burbujear fluoruro de hidrógeno gaseoso a través del sistema hasta que el agente de complejación se haga reaccionar con fluoruro de hidrógeno. Las concentraciones pueden determinarse ganancia de peso o valoración química. La cantidad deseada de agente de complejación puede estar dentro de un intervalo que depende de las condiciones del sistema de reacción, la fuerza de la unión de hidrógeno del agente de complejación, el tamaño del agente de complejación, o puede ser un equilibrio entre el complejo de fluoruro de hidrógeno y el fluoruro de hidrógeno más el agente de complejación.
- 50
- 55

La concentración óptima de un componente de catalizador cualquiera depende de la concentración de cada uno de los otros componentes de catalizador. Adicionalmente, la concentración del catalizador empleada depende de factores, tales como pureza, tasa deseada, temperatura y otros factores. Aunque la polimerización sucederá a lo largo de un amplio intervalo de concentraciones de catalizador y proporciones molares, se obtienen polímeros que tienen las propiedades más deseables durante un intervalo más estrecho.

En una realización, el compuesto que contiene metal está presente en una cantidad catalítica de 0,01 mmol de metal/100 g de monómero a 0,4 mmol de metal/100 g de monómero, y preferiblemente está presente en una cantidad catalítica de 0,02 mmol de metal/100 g de monómero a 0,2 mmol de metal/100 g de monómero. El carbeno puede estar presente en una cantidad catalítica de 0,01 mmol de carbeno/100 g de monómero a 0,4 mmol de carbeno/100 g de monómero y preferiblemente está presente en una cantidad catalítica de 0,02 mmol de carbeno/100 g de monómero a 0,2 mmol de carbeno/100 g de monómero. El agente de alquilación puede estar presente en una cantidad catalítica de 0,15 mmol de metal alquilante/100 g de monómero a 20,0 mmol de metal alquilante/100 g de monómero y preferiblemente está presente en una cantidad catalítica de 0,30 mmol de metal alquilante/100 g de monómero a 6,0 mmol de metal alquilante /100 g de monómero (la expresión "metal alquilante" se refiere al metal en el agente de alquilación). El compuesto que contiene halógeno puede estar presente en una cantidad catalítica de 0,01 mmol de halógeno/100 g de monómero a 12,0 mmol de halógeno/100 g de monómero, y preferiblemente está presente en una cantidad catalítica de 0,04 mmol de halógeno/100 g de monómero a 6,0 mmol de halógeno/100 g de monómero.

La composición de catalizador puede formarse combinando o mezclando el compuesto que contiene metal, el carbeno, el agente de alquilación y opcionalmente el compuesto que contiene halógeno.

Aunque se cree que a partir de esta combinación se forma una especie activa del catalizador, el grado de interacción o de reacción entre los diversos ingredientes o componentes no se conoce con alto grado de certeza. Por lo tanto, la expresión "composición catalizadora" se ha empleado de modo que comprende una mezcla simple de los ingredientes, un complejo de los diversos ingredientes formado a causa de fuerzas de atracción físicas o químicas, un producto de reacción química de los ingredientes o una combinación de los anteriores.

La composición catalizadora de la presente divulgación se puede formar utilizando uno de los siguientes métodos.

Primero, la composición catalizadora se puede formar *in situ* añadiendo los ingredientes del catalizador a una solución que contiene monómero y disolvente, o simplemente monómero a granel, de forma gradual o simultánea. Cuando se añaden los ingredientes de catalizador de una manera por etapas, la secuencia en la que se añaden los ingredientes del catalizador no es crítica. Preferiblemente, sin embargo, el compuesto que contiene metal se añade en primer lugar, seguido del agente de alquilación, seguido del carbeno, seguido por el compuesto que contiene halógeno.

En segundo lugar, los ingredientes de catalizador pueden premezclarse fuera del sistema de polimerización a una temperatura adecuada, que es generalmente de -20°C a 80°C, y después se añade la composición de catalizador resultante a la solución de monómero.

En tercer lugar, la composición de catalizador puede preformarse en presencia de al menos un monómero de dieno conjugado. Es decir, los ingredientes de catalizador se premezclan en presencia de una pequeña cantidad de monómero de dieno conjugado a una temperatura adecuada, que es generalmente de -20°C a 80°C. La cantidad de monómero de dieno conjugado que se usa para preformar el catalizador puede variar de 1 a 500 moles por mol, más preferiblemente de 5 a 250 moles por mol, e incluso más preferiblemente de 10 a 100 moles por mol del compuesto que contiene metal. Después, la composición de catalizador resultante se añade al resto del monómero de dieno conjugado que debe polimerizarse. El catalizador preformado puede formarse añadiendo los ingredientes de catalizador y al menos un monómero de dieno conjugado tanto por etapas como de forma simultánea. Cuando se añaden los ingredientes de catalizador y el monómero de dieno conjugado de una manera por etapas, la secuencia en la que se añaden los ingredientes del catalizador y el monómero de dieno conjugado no es crítica. Preferiblemente, sin embargo, el monómero de dieno conjugado se añade en primer lugar, seguido del compuesto que contiene metal, seguido del agente de alquilación, seguido del carbeno, seguido del compuesto que contiene halógeno.

En cuarto lugar, la composición de catalizador puede formarse usando un procedimiento en dos etapas. La primera etapa implica combinar el agente de alquilación con el compuesto que contiene metal y carbeno en ausencia del monómero de dieno conjugado o en presencia de una pequeña cantidad del monómero de dieno conjugado a una temperatura adecuada, que es generalmente de aproximadamente -20°C a aproximadamente 80°C. En la segunda etapa, la mezcla de reacción anterior y el componente de catalizador restante (es decir, el compuesto que contiene halógeno), si fuera necesario, se cargan tanto por etapas como de forma simultánea al resto del monómero de dieno conjugado que debe polimerizarse.

En cualquiera de los procedimientos mencionados anteriormente para formar la composición de catalizador, puede ser necesario que el compuesto que contiene metal y el carbeno se combinen en presencia de al menos uno de dicho dieno conjugado, dicho agente de alquilación, o, si está presente, dicho compuesto que contiene halógeno. En

otras palabras, puede ser necesario que el compuesto que contiene metal y el carbeno no se combinen por sí mismos.

5 Cuando se prepara una solución de la composición catalizadora o uno o más de los ingredientes catalizadores fuera del sistema de polimerización según se indica en los métodos anteriores, se emplea preferiblemente un disolvente orgánico o un vehículo. El disolvente orgánico puede servir para disolver la composición catalizadora o los ingredientes, o el disolvente puede servir simplemente como vehículo en el que se puede suspender la composición catalizadora o los ingredientes. El disolvente orgánico es preferiblemente inerte frente a la composición catalizadora. Disolventes útiles incluyen disolventes hidrocarbonados tales como hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos alifáticos e hidrocarburos cicloalifáticos. Los ejemplos no limitativos de disolventes de hidrocarburo aromático incluyen benceno, tolueno, xilenos, etilbenceno, dietilbenceno, mesitileno. Los ejemplos no limitativos de disolventes de hidrocarburo alifáticos incluyen n-pentano, n-hexano, n-heptano, n-octano, n-nonano, n-decano, isopentano, isohexanos, isopentanos, isooctanos, 2,2-dimetilbutano, éter de petróleo, queroseno, licores de petróleo. Y los ejemplos no limitativos de disolventes de hidrocarburo cicloalifático incluyen ciclopentano, ciclohexano, metilciclopentano, metilciclohexano. Se pueden utilizar también mezclas comerciales de los hidrocarburos anteriores. Por razones ambientales, se prefieren altamente disolventes alifáticos y cicloalifáticos.

10 La polimerización se realiza preferiblemente en un disolvente orgánico como diluyente. En una realización, se utiliza un sistema de polimerización en solución, que es un sistema en donde el monómero que se va a polimerizar y el polímero formado son solubles en el medio de polimerización. Alternativamente, se puede usar un sistema de polimerización de precipitación eligiendo un disolvente en el que el polímero formado sea insoluble. En ambos casos el monómero que va a polimerizarse está en una fase condensada. También, los ingredientes del catalizador se solubilizan o suspenden preferiblemente en el disolvente orgánico. En otras palabras, los ingredientes de catalizador preferiblemente no están impregnados sobre un soporte de catalizador.

15 Al realizar estas polimerizaciones se añade preferiblemente al sistema de polimerización una cantidad de disolvente orgánico aparte de la cantidad de disolvente orgánico que se puede usar al preparar la composición catalizadora. El disolvente orgánico adicional puede ser igual o diferente al disolvente orgánico usado para preparar la composición catalizadora. Se selecciona preferiblemente un disolvente orgánico que es inerte con respecto a la composición catalizadora empleada para catalizar la polimerización. Previamente, en la presente memoria, se han descrito disolventes hidrocarbonados ilustrativos. Cuando se emplea un disolvente, la concentración del monómero que va a polimerizarse no está limitada a ninguna cantidad particular. Preferiblemente, sin embargo, la concentración del monómero presente en el medio de polimerización al inicio de la polimerización debe estar en un intervalo de 3% a 20 80% en peso, más preferiblemente de 5% a 50% en peso, e incluso más preferiblemente de 10% a 30% en peso del peso combinado del medio de polimerización y el monómero.

25 La polimerización también puede realizarse por medio de polimerización en masa, que se refiere a un entorno de polimerización donde no se emplean disolventes separados. La polimerización a granel se puede llevar a cabo tanto en fase líquida condensada como en fase gaseosa.

30 La polimerización puede realizarse como un proceso discontinuo, un proceso continuo o un proceso semicontinuo. En el proceso semicontinuo, se carga monómero de forma intermitente según sea necesario para reemplazar el monómero ya polimerizado. En cualquier caso, la polimerización se realiza preferiblemente en condiciones anaeróbicas utilizando un gas protector inerte como, por ejemplo, nitrógeno, argón o helio, con agitación de moderada a vigorosa. La temperatura de polimerización puede variar ampliamente de baja temperatura, tal como -10°C o por debajo, a una alta temperatura, tal como 100°C o por encima, siendo un intervalo de temperatura preferido de 20°C a 90°C. El calor de polimerización puede eliminarse mediante refrigeración externa, refrigeración por evaporación del monómero o del disolvente, o una combinación de los dos métodos. Aunque la presión de polimerización empleada puede variar ampliamente, un intervalo de presión preferido es de 0,1 MPa a 1,0 MPa (de 1 atmósfera a 10 atmósferas).

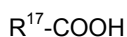
35 Una vez alcanzada la conversión deseada, la polimerización puede detenerse añadiendo un agente de detención de la polimerización para inactivar el catalizador. Típicamente, el periodo de polimerización es de 20 minutos a 24 horas y dependerá de otras condiciones de polimerización, tales como temperatura, así como de la elección del catalizador. Típicamente, el agente de detención empleado es un compuesto prótico, que incluye, pero sin limitación, un alcohol, un ácido carboxílico, un ácido inorgánico, agua o una mezcla de los mismos.

40 En una realización, una mezcla de agente de detención para su uso en la presente divulgación incluye una base inorgánica en una mezcla de amina-agua. Cuando se usa BF_3 como el compuesto que contiene halógeno y se usan una mezcla de agua y una amina para detener la polimerización, el agua reacciona con el compuesto de organoaluminio y/o BF_3 para desactivar los componentes de catalizador, dejando la amina disponible para que reacciones con los trialkilboranos. El uso de una mezcla de amina-agua mixture se detalla en la patente de Estados Unidos de cesión común US-6.596.825, titulada "Low Gel High Cis Polydiene". La base inorgánica puede usarse para neutralizar los subproductos ácidos de las reacciones de detención y polimerización. Esto permite la adición de menos amina y reduce o elimina la corrosión en el recipiente de reacción aumentando el pH del sistema.

La mezcla de base inorgánica/amina/agua puede añadirse en conjunto o en series. En una realización, la mezcla puede añadirse en series. La relación molar de amina:agua puede ser 1:100, y en una realización más específica 1:500. El componente de agua de la mezcla de agente de detención puede incluir adicionalmente un alcohol. En una realización, los alcoholes son uno o más de metanol, etanol, isopropanol, propanol y butanol. Cuando se incluye, una relación de agua:alcohol puede ser 1:500, y en una realización más específica, 1:50. Como alternativa, puede omitirse el agua de la mezcla de agente de detención de manera que la mezcla de agente de detención incluya únicamente una mezcla de amina/base inorgánica.

Las aminas adecuadas incluyen amoniaco, hidróxido de amonio, amina primaria, amina secundaria, amina terciaria, amina alifática y amina aromática. Las aminas ejemplares incluyen, pero sin limitación, piridina, anilina, bencilamina, n-butilamina, ciclohexilamina, dietilamina, diisopropilamina, dimetilamina, difenilamina, etilamina, etilendiamina, hexametilén diamina, N,N-dietilciclohexilamina, N,N-dimetilciclohexilamina, N,N,N'-trimetil etilén diamina, N,N,N',N'-tetrametil etilén diamina (TMEDA); y piridinas sustituidas, tales como N,N-dimetilaminopiridina (DMAP), 4-pirrolidinopiridina y 4-piperidinopiridina. Puede usarse TMEDA como el componente de amina de la mezcla de agente de detención, con o sin el uso de agua.

Otra mezcla de agente de detención adecuada incluye un ácido carboxílico y una base orgánica. La base orgánica incluye aquellas descritas anteriormente. Los ácidos carboxílicos adecuados incluyen aquellos representados por la fórmula:



en la que R^{17} se selecciona del grupo que consiste en alquilo, cicloalquilo y arilalquilo sustituido o sin sustituir que contiene de 3 a 20 átomos de carbono. Un ácido carboxílico que puede usarse para su uso en la mezcla de agente de detención es ácido 2-etil hexanoico (EHA). También puede añadirse una sal metálica de un ácido carboxílico a la mezcla de agente de detención. Así, otra mezcla de agente de detención adecuada incluye una mezcla de EHA y la sal de calcio de EHA. Como con la mezcla de agente de detención adecuada basada en amina descrita anteriormente, puede incluirse agua o no en la mezcla de agente de detención basada en ácido carboxílico. De nuevo, la base inorgánica está pensada para que reaccione con subproductos de ácido que se cree que se producen durante la polimerización, así como con cualquiera de los productos ácidos que pueden resultar de agua residual que reacciona con el EHA u otro ácido carboxílico usado.

Cuando se usa con la amina y el ácido carboxílico, la cantidad de base inorgánica añadida a la mezcla de reacción es preferiblemente suficiente para mantener el pH en el recipiente de reacción por encima de 7. En una realización, se añade una cantidad de base inorgánica para ajustar el pH a 7-9. Aunque sin pretender ser limitante, una cantidad adecuada para su uso en la presente divulgación es una cantidad igual al equivalente molar de los iones de halógeno presentes en la mezcla de reacción del compuesto que contiene halógeno. El uso de la base inorgánica en la mezcla de agente de detención reduce la cantidad de amina necesaria para detener eficazmente la polimerización.

Puede añadirse un antioxidante, tal como como 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol junto con, antes o después de la adición del agente de detención. La cantidad de antioxidante empleada está normalmente en el intervalo de 0,2% a 1% en peso del producto de polímero.

Cuando la polimerización se ha detenido, puede recuperarse producto de polímero desde la mezcla de polimerización utilizando procedimientos convencionales de desolventización y secado. Por ejemplo, el polímero puede aislarse de la mezcla de polimerización coagulando la mezcla de polimerización con un alcohol tal como metanol, etanol o isopropanol, seguido de filtración, o destilando con vapor el disolvente y el monómero sin reaccionar, seguido de filtración. Después, el producto de polímero aislado se seca para retirar cantidades residuales de disolvente y agua. Como alternativa, el polímero puede aislarse de la mezcla de polimerización secando directamente en tambor el cemento de polímero.

La composición de catalizador de la presente divulgación muestra una alta actividad catalítica para dienos conjugados de polimerización en cis-1,4-polidienos superiores. Aunque una realización preferida está dirigida a la polimerización de 1,3-butadieno en cis-1,4-polibutadieno, también pueden polimerizarse otros dienos conjugados. Algunos ejemplos específicos de otros dienos conjugados que pueden polimerizarse incluyen isopreno, 1,3-pentadieno, 1,3-hexadieno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 2-etil-1,3-butadieno, 2-metil-1,3-pentadieno, 3-metil-1,3-pentadieno, 4-metil-1,3-pentadieno y 2,4-hexadieno. En la copolimerización pueden utilizarse también mezclas de dos o más dienos conjugados.

Los cis-1,4-polidienos superiores polimerizados usando la composición de catalizador desvelada en el presente documento tendrán típicamente un contenido de cis-1,4 de al menos 90% y preferiblemente al menos 95%. Los cis-1,4-polidienos superiores también tienen típicamente un número de peso molecular promedio desde 75.000 a 200.000, una distribución de peso molecular desde 2 a 4, y un contenido de vinilo de menos de 2%. La distribución de peso molecular se conoce comúnmente como el valor obtenido cuando se divide el peso-peso molecular promedio entre el número-peso molecular promedio.

Los cis-1,4-polidienos superiores producidos con la composición de catalizador desvelada en el presente documento pueden tener muchos usos. Estos pueden mezclarse con diversos cauchos naturales o sintéticos para mejorar las propiedades de los mismos. Por ejemplo, estos pueden incorporarse en elastómeros para mejorar las propiedades de tensión, resistencia a la abrasión y a la fatiga, y para reducir la pérdida de histéresis. Por consiguiente, los cis-1,4-polidienos, especialmente cis-1,4-polibutadieno superior, son útiles en composiciones de caucho que son útiles para bandas de rodadura y flancos de neumáticos.

Los siguientes ejemplos fueron preparados y probados para demostrar la práctica de la presente divulgación. No obstante, dichos ejemplos no se deben contemplar como limitativos del ámbito de la invención. Las reivindicaciones servirán para definir la invención.

10 Ejemplos

En los Ejemplos, partes y % están en peso a menos que se especifique lo contrario.

En los Ejemplos, se emplearon los siguientes métodos en la determinación de las propiedades del polímero. El peso molecular se determinó por GPC (cromatografía de permeación de gel) usando un patrón de polibutadieno y THF como disolvente. Los contenidos de cis-1,4, trans-1,4 y vinilo se determinaron sometiendo una muestra de polímero disuelta en CS₂ a FTIR.

Ejemplo Comparativo: En un frasco seco purgado con nitrógeno se añadió una mezcla de hexano y 1,3-butadieno (Bd) en hexano, dando como resultado 350 g de una solución de Bd al 15,0% en hexano. A la solución se cargó una solución de catalizador preformada mezclada en el orden de solución de Bd (Bd al 19,7%, 2,5 ml), solución de triisobutilaluminio (TIBA) (0,68 M, 0,35 ml), solución de octanoato de níquel (0,050 M, 0,53 ml). Finalmente, se cargó una solución de dibutil eterato trifluoruro de boro (1,0 M, 0,59 ml). El frasco se puso en un baño de agua a 65°C durante cuatro horas. La mezcla de reacción se trató con isopropanol que contenía 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol (BHT) para desactivar el catalizador, coagular y estabilizar el polímero. Después, el polibutadieno se secó en un secador de tambor a 120°C. Las propiedades del polímero se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 1: En un frasco seco purgado con nitrógeno se añadió una mezcla de hexano y 1,3-butadieno (Bd) en hexano, dando como resultado 350 g de una solución de Bd al 15,0% en hexano. A la solución se cargó una solución catalítica preformada mezclada en el orden de solución de octanoato de níquel (0,050 M, 0,53 ml), 1,3-bis-(2,6-diisopropilfenil)imidazol-2-ilideno (0,50 M, 0,53 ml), solución de TIBA (0,68 M, 0,35 ml), solución de Bd (Bd al 19,7%, 2,5 ml). Finalmente, se cargó una solución de dibutil eterato trifluoruro de boro (1,0 M, 0,59 ml). El frasco se puso en un baño de agua a 65°C durante cuatro horas. La mezcla de reacción se trató con isopropanol que contenía 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol (BHT) para desactivar el catalizador, coagular y estabilizar el polímero. Después, el polibutadieno se secó en un secador de tambor a 120°C. Las propiedades del polímero se muestran en la Tabla 1.

Ejemplos 2-5: Los procesos de polimerización se realizaron de una manera similar al Ejemplo 1 excepto porque los componentes de catalizador se mezclaron en la solución preformada en un orden diferente, como se muestra en la Tabla 1.

Tabla 1						
	Ejemplo Comparativo	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5
Compuesto que contiene metal	Octanoato de níquel	Octanoato de níquel				
Agente de alquilación	TIBA	TIBA				
Carbeno	Ninguno	1,3-bis-(2,6-diisopropilfenil)imidazol-2-ilideno				
Compuesto que contiene halógeno	BF ₃ .OBU ₂	BF ₃ .OBU ₂				
Al:Ni	9:1	9:1	9:1	9:1	9:1	9:1
BF ₃ :Al	2,5:1	2,5:1	2,5:1	2,5:1	2,5:1	2,5:1
Carbeno:Ni	0	1:1	1:1	1:1	1:1	1:1
Orden de adición de catalizador preformado	Bd TIBA Ni BF ₃	Ni Carbeno TIBA Bd BF ₃	Ni Carbeno Bd TIBA BF ₃	Bd Ni Carbeno TIBA BF ₃	Bd Ni TIBA Carbeno BF ₃	Bd TIBA Ni Carbeno BF ₃

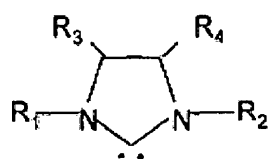
Tabla 1						
	Ejemplo Comparativo	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5
Conversión (%)	91,6	88,0	88,2	87,2	91,0	87,8
ml ₁₊₄ @ 100 °C	46,8	71,4	68,4	67,8	58,3	60,5
Mn	81.169	110.205	112.138	107.178	96.866	96.342
Pm	303.613	380.353	376.302	372.379	341.734	342.739
Mp	227.898	253.380	247.742	245.245	236.903	238.741
Pm/Mn	3,74	3,45	3,36	3,47	3,53	3,56
Cis-1,4 (%)	97,46	97,94	97,94	97,95	97,75	97,83
Trans-1,4 (%)	1,42	1,18	1,20	1,23	1,28	1,22
Vinilo (%)	1,13	0,88	0,86	0,82	0,97	0,96

REIVINDICACIONES

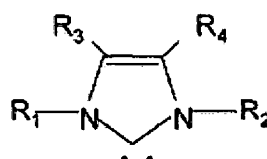
1. Un método de formación de una composición de catalizador de polimerización, que comprende mezclar o combinar:

- 5 (a) un compuesto que contiene metal, seleccionándose dicho metal del grupo que consiste en metales de transición y metales lantánidos;
- (b) un carbeno;
- (c) un agente alquilante; y opcionalmente
- 10 (d) un compuesto que contiene halógeno que incluye uno o más átomos de halógeno lábiles, con la condición de que el compuesto que contiene halógeno debe estar presente cuando ninguno del compuesto que contiene metal y el agente de alquilación contienen un átomo de halógeno lábil,

en el que dicho carbeno comprende un carbeno N-heterocíclico de fórmula I o II:



I

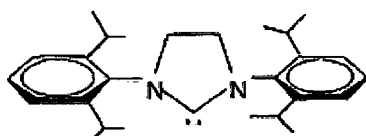


II

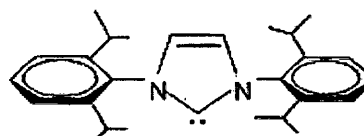
15 en las que R₁ y R₂ se seleccionan del grupo que consiste en alquilo C₁-C₁₂, alqueno C₂-C₁₂, alquino C₂-C₁₂, fenilo, fenilo sustituido con alquilo y mezclas de los mismos y pueden ser todos idénticos o pueden seleccionarse todos por separado, pero no pueden ser H;

R₃ y R₄ se seleccionan del grupo que consiste en H, alquilo C₁-C₁₂, alqueno C₂-C₁₂, alquino C₂-C₁₂, fenilo, fenilo sustituido con alquilo y mezclas de los mismos y pueden ser todos idénticos o pueden seleccionarse todos por separado.

20 2. El método de formación de una composición de catalizador de polimerización según la reivindicación 1, en el que dicho carbeno comprende un carbeno N-heterocíclico de fórmula III o IV:



III



IV

3. El método de formación de una composición de catalizador de polimerización según la reivindicación 1, en el que dicho compuesto que contiene metal comprende níquel o neodimio.

25 4. El método de formación de una composición de catalizador de polimerización según la reivindicación 1, en el que dicho compuesto que contiene metal se selecciona del grupo que consiste en carboxilato de neodimio, organofosfato de neodimio, organofosfonato de neodimio, organofosfinato de neodimio, carbamato de neodimio, ditiocarbamato de neodimio, xantato de neodimio, β-dicetonato de neodimio, alcóxido o arilóxido de neodimio, haluro de neodimio, pseudo-haluro de neodimio, oxihaluro de neodimio, compuesto de organoneodimio, y mezclas de los mismos; o benzoato de níquel, acetato de níquel, naftenato de níquel, octanoato de níquel, neodecanoato de níquel,

30 bis(α-furil dioxima)níquel, palmitato de níquel, estearato de níquel, acetilacetonato de níquel, salicaldehído de níquel, bis(ciclopentadieno)níquel, bis(salicaldehído)etilen diimina níquel, ciclopentadienil-níquel nitrosilo, bis(η³-alil)níquel, bis(π-cicloocta-1,5-dieno)níquel, bis(trifluoroacetato de η³-alil níquel), tetracarbonilo de níquel, boroacilato de níquel, neodecanoato borato de níquel, hexanoato borato de níquel, naftenato borato de níquel, estearato borato de níquel, octoato borato de níquel, 2-etilhexanoato borato de níquel, y mezclas de los mismos.

35 5. El método de formación de una composición de catalizador de polimerización según la reivindicación 1, en el que dicho agente de alquilación comprende un compuesto de organoaluminio, un compuesto de organomagnesio, o ambos.

6. El método de formación de una composición de catalizador de polimerización según la reivindicación 1, en el que

ES 2 595 977 T3

- (a) dicho compuesto que contiene metal se selecciona del grupo que consiste en naftenato de níquel, octanoato de níquel, neodecanoato de níquel, y mezclas de los mismos;
 - (b) dicho agente de alquilación comprende trietilaluminio, triisobutilaluminio, y mezclas de los mismos; y
 - (c) dicho compuesto que contiene halógeno comprende un complejo de trifluoruro de boro y un compuesto seleccionado del grupo que consiste en éteres alifáticos C₁-C₅, alcoholes, cetonas y ácidos carboxílicos.
- 5