

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 617 864**

51 Int. Cl.:

**C07F 5/02** (2006.01)

**C08F 10/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **31.07.2013 PCT/US2013/052827**

87 Fecha y número de publicación internacional: **06.02.2014 WO2014022461**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.07.2013 E 13748417 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.01.2017 EP 2880039**

54 Título: **Método de preparación de un activador de un catalizador de polimerización de olefinas**

30 Prioridad:

**31.07.2012 US 201261677594 P**

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

**20.06.2017**

73 Titular/es:

**DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC (100.0%)  
2040 Dow Center  
Midland, Michigan 48674, US**

72 Inventor/es:

**SUN, LIXIN y  
VANDERLENDE, DANIEL, D.**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

ES 2 617 864 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**

Método de preparación de un activador de un catalizador de polimerización de olefinas

**Campo Técnico**

5 La presente invención se refiere a un método para la preparación de un activador de un catalizador, una composición de un catalizador que contiene el activador, y un método de polimerización que utiliza tal composición de catalizador.

**Antecedentes de la invención**

10 Los activadores de catalizadores para uso en polimerización de  $\alpha$ -olefinas son ventajosos para su uso en procesos de polimerización continua en solución donde el catalizador, activador del catalizador, y al menos un monómero polimerizable se añaden de manera continua a un reactor que opera bajo condiciones de polimerización en solución, y el producto polimerizado se separa continuamente de ahí.

15 Se conoce previamente en la técnica para activar catalizadores de polimerización de sitio único u homogéneos (p.ej., Ziegler-Natta) mediante el uso de sales de ácidos de Bronsted capaces de transferir un protón para formar un derivado catiónico de dicho complejo del metal del Grupo 4. Las sales de ácido de Bronsted preferidas son dichos compuestos que contienen un anión no coordinante que es capaz de estabilizar el catión del metal del Grupo 4 resultante, especialmente tetrakis(pentafluorofenil)borato. Ejemplos de tales activadores de la sal de ácido de Bronsted, que son especies de un activador iónico, son sales de amonio, sulfonio o fosfonio protonadas descritas, por ejemplo, en los documentos de Patente U.S. No. 5,198,401, U.S. No. 5,132,380, U.S. No. 5,470,927, y U.S. No. 5,153,157.

20 Debido al hecho de que tales activadores están totalmente ionizados, y el correspondiente anión es altamente no coordinante, tales activadores son extremadamente eficaces como activadores de catalizadores de polimerización de olefinas. Desventajosamente, sin embargo, porque son sales iónicas, tales activadores son extremadamente insolubles en hidrocarburos alifáticos, y solo son escasamente solubles en disolventes aromáticos. Es deseable llevar a cabo la mayoría de las polimerizaciones de  $\alpha$ -olefinas en disolventes de hidrocarburos alifáticos debido a la compatibilidad de tales disolventes con el monómero y para reducir el contenido de hidrocarburos aromáticos en el producto polimérico resultante. Normalmente, los activadores de sales iónicas necesitan añadirse a tales polimerizaciones en forma de solución en un disolvente aromático tal como tolueno. El uso de incluso una pequeña cantidad de tal disolvente aromático para este propósito es indeseable ya que debe eliminarse en una etapa de desvolatilización y separarse de otros componentes volátiles, un proceso que añade un coste significativo y una complejidad a cualquier proceso comercial. Además, los cocatalizadores iónicos anteriores existen a menudo en forma de un material aceitoso, intratable, que no se maneja y mide fácilmente o se incorpora con precisión a la mezcla de reacción.

35 Hiroshi Kimura y colaboradores: "Basic function of Cu/Ni-based catalyst in a colloidal state for one-pot amination alcohols to N,N-dimethyl tertiary amines", Catalyst Letters, Kluwer Academic Publishers-Plenum Publishers, NE, vol. 99, no. 3-4, 1 Febrero 2005 (2005-02-01), páginas 119-131, XP019275509, ISSN: 1572-879X se refiere a una aminación en un recipiente de alcoholes grasos con dimetilamina a presión normal, usando un catalizador coloidal basado en Cu/Ni estabilizado con estearato de bario.

40 El activador de catalizador tetrakis(pentafluorofenil)borato de amonio altamente soluble se ha desarrollado y usado con éxito en la producción de olefinas. Dicho activador se describe en la publicación de Patente PCT No. WO1997035893. Tal activador de catalizador altamente soluble comprende un bis(alquil de sebo hidrogenado)metilamina derivado de sebo vacuno. Debido a la creciente preocupación por el material de origen animal, y la posible propagación de encefalopatías espongiformes transmisibles, existe la necesidad de desarrollar un activador de borato altamente soluble producido exclusivamente desde material de origen no animal. Sin embargo, aminas terciarias de alto peso molecular de origen no animal que se puedan usar como un sustituto directo de las aminas terciarias derivadas de sebo de vacuno, actualmente, no están comercialmente disponibles. Por lo tanto, es deseable un método para preparar una amina terciaria para uso en la producción de un activador de catalizador altamente soluble, donde el proceso no usa productos de origen animal.

**Compendio de la invención**

50 La presente invención es un método para preparar un activador de catalizador, una composición de catalizador que contiene el activador, y un método de polimerización que utiliza dicha composición de catalizador.

En el primer aspecto de la presente invención, se proporciona el método de la reivindicación 1.

55 En una realización, la presente invención proporciona la preparación de la sal de tetrakis(pentafluorofenil)borato de amonio que comprende: hacer reaccionar una amina secundaria con un aldehído para formar un ión iminio; hidrogenar el ión iminio por reacción con un agente reductor para formar una amina terciaria; hacer reaccionar la amina terciaria con HCl para formar una sal de cloruro de amina; y hacer reaccionar la sal de cloruro de amina con

$K[B(C_6F_5)_4]$  para formar una sal de tetrakis(pentafluorofenil)borato de amonio, donde la amina secundaria no es de origen animal y el aldehído tiene siete o más átomos de carbono; donde la sal de tetrakis(pentafluorofenil)borato de amonio se caracteriza por una solubilidad a 25°C en hexano, ciclohexano o metilciclohexano de al menos un 20 por ciento en peso; y donde la amina terciaria tiene un peso molecular de al menos 450 g/mol.

## 5 Breve descripción de los dibujos

Con el fin de ilustrar la invención, se muestra en los dibujos una forma que es ejemplar; entendiéndose, sin embargo, que esta invención no se limita a las disposiciones e instrumentos precisos mostrados.

Fig. 1 es un espectro de  $H^1$ -NMR de ARMEEN 2C;

Fig. 2 es un espectro de  $H^1$ -NMR de ARMEEN 2C heptilado preparado en relación con el Ejemplo 1 de la invención;

10 Fig. 3 es un espectro de  $H^1$ -NMR de ARMEEN 2C tratado con 1-bromobutano (Método de alquilación comparativa 1);

Fig. 4 es un espectro de  $H^1$ -NMR de ARMEEN 2C tratado con 1-bromobutano en presencia de la Base de Hunig (Método de alquilación comparativa 2);

15 Fig. 5 es un espectro de  $H^1$ -NMR de ARMEEN 2C tratado mediante alquilación catalítica con catalizador de iridio (Método de alquilación comparativa 3);

Fig. 6 es un espectro de  $H^1$ -NMR de ARMEEN 2C tratado mediante alquilación reductora sin agente deshidratante (Método de alquilación comparativa 4).

## Descripción detallada de la invención

20 La presente invención es un método para preparar un activador de catalizador, a saber, una sal de tetrakis(pentafluorofenil)borato de amonio, una composición de catalizador que contiene el activador, y un método de polimerización que usa dicha composición de catalizador.

Como se usa aquí, el término altamente soluble se refiere a la solubilidad en disolventes alifáticos, incluyendo monómeros de  $\alpha$ -olefinas condensados.

25 Como se usa aquí, de origen no animal significa no producidos a partir de cualquier componente del cuerpo animal, incluyendo por ejemplo, sebo vacuno. Productos de origen no animal incluyen, a modo de ejemplo, productos derivados de fuentes vegetales y/o gas y/o petróleo de formaciones geológicas.

30 El método para preparar la sal de tetrakis(pentafluorofenil)borato de amonio comprende: hacer reaccionar una amina secundaria con un aldehído para formar un ión iminio; hidrogenar el ión iminio por reacción con un agente reductor para formar una amina terciaria; hacer reaccionar la amina terciaria con HCl para formar una sal de cloruro de amina; y hacer reaccionar la sal de cloruro de amina con  $K[B(C_6F_5)_4]$  para formar una sal de tetrakis(pentafluorofenil)borato de amonio, donde la amina secundaria no es de origen animal y el aldehído tiene siete o más átomos de carbono;

35 donde la sal de tetrakis(pentafluorofenil)borato de amonio se caracteriza por una solubilidad a 25°C en hexano, ciclohexano o metilciclohexano de al menos un 20 por ciento en peso; y donde la amina terciaria tiene un peso molecular de al menos 450 g/mol.

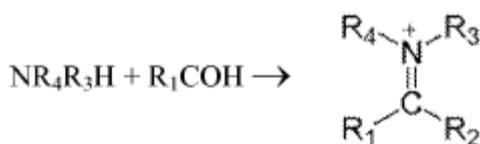
40 Aminas secundarias útiles en realizaciones de la invención incluyen cualquier amina secundaria que no sea de origen animal. En ciertas realizaciones, la amina secundaria se selecciona de un grupo que consiste en dialquilaminas, que tienen la fórmula  $R_3R_4NH$ , donde  $R_3$  y  $R_4$  pueden ser grupos iguales o diferentes y donde cada uno de  $R_3$  y  $R_4$  se seleccionan de un grupo que consiste en alifáticos lineales, alifáticos ramificados. En ciertas realizaciones, los alifáticos comprenden desde 1 hasta 30 átomos de carbono. Todos los valores y subgrupos individuales de 1 a 30 átomos de carbono se incluyen y se describen aquí; por ejemplo, el número de átomos de carbono en cada uno de  $R_3$  y  $R_4$  puede estar desde un límite inferior de 1, 3, 5, 7, 9, 11, 13, 15, 17, 19, 21, 23, 25, 27 o 29 a un límite superior de 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20, 22, 24, 26, 28 o 30. Por ejemplo, el número de átomos de carbono en cada uno de  $R_3$  y  $R_4$  puede estar en el intervalo de 1 a 30, o alternativamente, de 5 a 25, o alternativamente, de 10 a 20, o alternativamente de 2 a 16, o alternativamente, de 15 a 30. En algunas realizaciones, el número de átomos de carbono de  $R_3$  y  $R_4$ , combinados, puede estar en el intervalo de 8 a 60. Todos los valores y subgrupos individuales de 8 a 60 átomos de carbono se incluyen y se describen aquí; por ejemplo los carbonos totales de  $R_3$  y  $R_4$  pueden estar desde un límite inferior de 8, 20, 30, 40 o 50 a un límite superior de 9, 19, 29, 38, 47, 55, o 60. Por ejemplo, el número combinado de átomos de carbono de  $R_3$  y  $R_4$  puede estar en el intervalo de 8 a 60, o alternativamente, de 15 a 50, o alternativamente, de 22 a 38. Las aminas secundarias comprenden grupos alifáticos lineales y/o ramificados.

50 En realizaciones particulares, la amina secundaria se selecciona de un grupo que consiste en dicocoalquilaminas, donde los grupos alquilos tienen de 8 a 22 átomos de carbono. Todos los valores y subgrupos individuales de 8 a 22

átomos de carbono se incluyen y se describen aquí; por ejemplo, el número de átomos de carbono en el grupo alquilo puede estar desde un límite inferior de 8, 10, 12, 14, 16, 18 o 20 átomos de carbono a un límite superior de 2, 11, 13, 15, 17, 19, 21 o 22 átomos de carbono. El número de átomos de carbono en el grupo alquilo puede estar en el intervalo de 8 a 22 átomos de carbono, o alternativamente, de 10 a 18 átomos de carbono, o alternativamente, de 8 a 15 átomos de carbono, o alternativamente, de 14 a 22 átomos de carbono, o alternativamente de 11 a 16 átomos de carbono, o alternativamente de 12 a 14 átomos de carbono. En una realización alternativa, la amina secundaria se selecciona de un grupo que consiste en di-octadecilamina, dicocoamina, metilbencilamina, y combinaciones de las mismas.

Aldehídos útiles en realizaciones de la invención incluyen cualquier aldehído que tenga siete o más átomos de carbono. Todos los valores individuales de siete o más átomos de carbono se describen e incluyen aquí; por ejemplo, el número de átomos de carbono en los aldehídos útiles para formar el activador de catalizador puede estar desde un límite inferior de 7, 8, 9, 10, 11, 12, o 13 átomos de carbono. Ejemplarmente los aldehídos incluyen heptaldehído, octaldehído, nonaldehído, decaldehído, dodecilaldehído, y combinaciones de los mismos.

La reacción entre la amina secundaria y el aldehído forma un ión iminio y agua y la reacción es reversible. En algunas realizaciones de la invención, la reacción se conduce hasta completarse mediante las condiciones que eliminan el agua de la mezcla de productos de ión iminio/agua. Tales condiciones pueden incluir temperaturas y/o presiones adecuadas. En realizaciones alternativas, la reacción entre el aldehído y la amina secundaria ocurre en presencia de un agente deshidratante. Se puede usar cualquier agente deshidratante que sea inerte al aldehído y la amina secundaria sin reaccionar y al producto de ión iminio. Ejemplarmente los agentes deshidratantes incluyen  $MgSO_4$ ,  $Na_2SO_4$ ,  $CaCl_2$ , tamices moleculares, alúmina activada, gel de sílice, y combinaciones de dos o más de las mismas. La reacción para formar el ión iminio se puede representar como sigue:



donde  $R_4$  y  $R_3$  están descritos anteriormente,  $R_2$  es un hidrógeno, y  $R_1$  es un alquilo que tiene siete o más átomos de carbono.

La reacción entre la amina secundaria y el aldehído tiene lugar en un disolvente en el que ambos la amina y el aldehído son solubles. Disolventes adecuados incluyen, por ejemplo, tetrahidrofurano (THF), 1,2-dicloroetano (DCE), acetonitrilo y combinaciones de los mismos.

El ión iminio reacciona después con un agente reductor para formar una amina terciaria. Se puede usar cualquier agente reductor capaz de donar un hidrógeno para formar la amina terciaria. Ejemplos de agentes reductores incluyen triacetoxiborohidruro de sodio,  $NaBH_4$ ,  $NaBH_3CN$ ,  $Zn(BH_4)_2$ ,  $((C_6H_5)_3P)_2Cu(BH_4)$ ,  $NR_4BH_4$ ,  $BH_3$ , y combinaciones de dos o más de los mismos.

La amina terciaria tiene un peso molecular de al menos 450 g/mol. Todos los valores individuales de 450 y mayores g/mol están incluidos y descritos aquí. Por ejemplo, la amina terciaria puede tener un peso molecular de al menos 450, 475, 500, 525, 550, o 575 g/mol. En una realización alternativa, la presente invención proporciona un método para preparar la sal de tetrakis(pentafluorofenil)borato de amonio de acuerdo con una cualquiera de las realizaciones anteriores, excepto que la amina terciaria tenga un peso molecular de 450 a 5.000 g/mol, o alternativamente, de 450 a 1.000 g/mol, o alternativamente, de 450 a 800 g/mol, o alternativamente, de 450 a 600 g/mol, o alternativamente, de 550 a 1.500 g/mol, o alternativamente de 500 a 3.000 g/mol.

La amina (s) terciaria formada por hidrogenación del ión iminio se hace reaccionar después con uno o más ácidos minerales, tales como HCl y HBr para formar una sal de cloruro de amina. La sal de cloruro de amina se hace reaccionar después con  $K[B(C_6F_5)_4]$ ,  $Li[B(C_6F_5)_4]$ , o combinaciones de los mismos para formar una sal de tetrakis(pentafluorofenil)borato de amonio.

En una realización alternativa, se proporciona un método para preparar una sal de tetrakis(pentafluorofenil)borato de amonio de acuerdo con una cualquiera de las realizaciones anteriores, excepto que la sal de tetrakis(pentafluorofenil)borato de amonio se produzca a un nivel de al menos un 80% en base a la cantidad de tetrakis(pentafluorofenil)borato de potasio. Todos los valores individuales de al menos un 80% están incluidos y descritos aquí. Por ejemplo, la conversión mínima de tetrakis(pentafluorofenil)borato de potasio en la sal de tetrakis(pentafluorofenil)borato de amonio puede estar desde un límite inferior de 80, 82, 84, o 86%.

En una realización alternativa, se proporciona un método para preparar una sal de tetrakis(pentafluorofenil)borato de amonio de acuerdo con una cualquiera de las realizaciones anteriores, excepto que la sal de tetrakis(pentafluorofenil)borato de amonio se seleccione de un grupo que consiste en tetrakis(pentafluorofenil)borato

de ciclohexildi(dodecil)amonio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de di(octadecil)metilamonio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de di(octadecil)(n-butil)amonio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de di(docosil)metilamonio, y combinaciones de los mismos.

5 En una realización alternativa, se proporciona un método para preparar una sal de tetrakis(pentafluorofenil)borato de amonio de acuerdo con una cualquiera de las realizaciones anteriores, excepto que la sal de tetrakis(pentafluorofenil)borato de amonio sea soluble en metilciclohexano a niveles superiores al 10% en peso. Todos los valores individuales de más del 10% en peso se incluyen y se describen aquí. Por ejemplo, la solubilidad de la sal de tetrakis(pentafluorofenil)borato de amonio en metilciclohexano puede ser mayor de 10, alternativamente, mayor de 25, o alternativamente mayor de 29, o alternativamente, mayor de 31% en peso en base al peso total de la sal de tetrakis(pentafluorofenil)borato de amonio y el metilciclohexano (MCH).  
10

En una realización alternativa, se proporciona un proceso de polimerización que comprende poner en contacto una o más  $\alpha$ -olefinas bajo condiciones de polimerización con una composición de catalizador de una cualquiera de las realizaciones anteriores.

15 En general, la polimerización puede llevarse a cabo en condiciones bien conocidas en la técnica anterior para reacciones de polimerización de tipo heterogéneo (es decir, Ziegler-Natta) u homogéneo (es decir, sitio único; Kaminsky-Sinn). Se puede emplear, si se desea, una suspensión, una solución, un lodo, una fase gaseosa o una presión elevada, o emplearlo en lotes o en forma continua u otras condiciones de proceso. Ejemplos de tales procesos de polimerización bien conocidos se describen en los documentos de Patente WO 88/02009, U.S. Nos. 5,084,534, 5,405,922, 4,588,790, 5,032,652, 4,543,399, 4,564,647, 4,522,987, y en otras partes. Temperaturas de polimerización preferidas son desde 0 a 250 grados centígrados. Presiones de polimerización preferidas son desde presión atmosférica a 3.000 atmósferas.  
20

Sin embargo, las ventajas de la invención se observan particularmente cuando el sistema presente de catálisis se usa en una polimerización en solución, más preferiblemente un proceso de polimerización en solución en continuo, en presencia de un disolvente líquido alifático o alicíclico. Por el término "polimerización en continuo" se entiende que al menos los productos de la polimerización son continuamente separados de la mezcla de reacción, tal como por ejemplo por desvolatilización de una parte de la mezcla de reacción. Preferiblemente uno o más reactivos son también añadidos de manera continua a la mezcla de polimerización durante la polimerización. Ejemplos de disolventes líquidos alifáticos y alicíclicos adecuados incluyen hidrocarburos de cadena lineal y ramificada tales como isobutano, butano, pentano, hexano, heptano, octano, y mezclas de los mismos; hidrocarburos alicíclicos tales como ciclohexano, cicloheptano, metilciclohexano, metilcicloheptano, y mezclas de los mismos; e hidrocarburos perfluorados tales como alcanos  $C_{4-10}$  perfluorados, y similares. Disolventes adecuados incluyen también hidrocarburos aromáticos (particularmente para uso con  $\alpha$ -olefinas aromáticas tales como estireno o estirenos sustituidos con alquilos en el anillo) incluyendo tolueno, etilbenceno o xileno, así como olefinas líquidas (que pueden actuar como monómeros o comonómeros) incluyendo etileno, propileno, butadieno, ciclopenteno, 1-hexeno, 3-metil-1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1,4-hexadieno, 1-octeno, 1-deceno, estireno, divinilbenceno, alilbenceno, viniltolueno (incluyendo todos los isómeros solos o en mezcla), y similares. También son adecuadas las mezclas de los anteriores.  
25  
30  
35

### Ejemplos

Los siguientes ejemplos ilustran la presente invención pero no pretenden limitar el alcance de la invención.

#### 40 Preparación del Ejemplo 1 de la invención

Preparación de la amina secundaria heptilada: se disolvieron 2g de ARMEEN 2C (5,13 mmol) en 30 ml de tetrahidrofurano (THF) en un matraz de 100 ml purgado con nitrógeno. Se añadieron al matraz 0,72 ml de heptaldehído (5,13 mmol). Se añadió también al matraz  $MgSO_4$  en una cantidad suficiente para llevar la reacción hasta su finalización por la absorción del subproducto agua. La mezcla se calentó a 60°C y se agitó durante 6 horas.  
45 Después la mezcla se filtró y el filtrado se colocó en un matraz limpio bajo nitrógeno. Se añadieron 1,68g de  $NaBH(OAc)_3$  y la mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 40 horas. Después se paró la mezcla con NaOH acuosa 3N. El producto se extrajo por extracción dos veces con éter. La fase orgánica se secó sobre  $MgSO_4$ . Después la fase orgánica seca se filtró. El disolvente se eliminó después de la fase orgánica por rotoevaporación obteniendo de este modo ARMEEN 2C heptilado. ARMEEN 2C es una dicocoalquilamina, en donde los grupos alquilo tienen de entre aproximadamente 12 a aproximadamente 14 átomos de carbono, que está comercialmente disponible en Akzo Nobel Surface Chemistry LLC (Chicago, Illinois, USA).  
50

Preparación de la sal de borato de amonio: 1,5g de ARMEEN 2C heptilado (3,08 mmol) se disolvieron en 30 ml de metilciclohexano (MCH) en un recipiente de 2 onzas. Se añadieron al recipiente mediante una jeringa 3,08 mmol de HCl acuoso 1N y se agitó durante 45 minutos. 2,212g de tetrakis(pentafluorofenil)borato de potasio (3,08 mmol) y 20 ml de agua se añadieron después al recipiente. Esta mezcla se agitó después a temperatura ambiente (aproximadamente 21°C) durante 2 horas. La mezcla se transfirió después a un embudo de separación y se extrajo dos veces con NaCl acuoso saturado. La fase orgánica se colocó después en un rotavapor para eliminar el disolvente. Se recuperaron 3,2g de un aceite viscoso amarillento. 1g del aceite viscoso amarillento se separó para el  
55

ensayo de solubilidad. El resto del aceite viscoso amarillento se disolvió en 40 ml de tolueno, se secó con  $\text{MgSO}_4$  durante la noche, se filtró, se transfirió a un bote y se roció con nitrógeno a fondo para finalmente colocarlo en una caja seca. La concentración se midió después mediante un método gravimétrico siendo 5,94% en peso (0,044 mmol/ml).

- 5 El mismo procedimiento se usó para preparar los Ejemplos comparativos 1 y 2 y el Ejemplo 2 de la invención, usando diferentes aldehídos, como se muestra en la Tabla 1. La figura 1 ilustra primero el espectro de  $\text{H}^1$ -NMR de ARMEEN 2C. La Fig. 2 ilustra el espectro de  $\text{H}^1$ -NMR de ARMEEN 2C heptilado. Estos espectros muestran un claro desplazamiento de los picos de los  $\alpha\text{-CH}_2$  de alrededor de 2,6 ppm a 2,42-2,5 ppm, lo que indica la alquilación exitosa del ARMEEN 2C.

10 Tabla 1

	Aldehído ( $\text{CH}_2\text{R}^1$ )	Rendimiento de la amina secundaria alquilada (ARMEEN 2C) ( $\text{R}_2\text{NCH}_2\text{R}^1$ ) Rendimiento, %	Complejo de borato	% de solubilidad en MCH
Ejemplo comparativo 1	Formaldehído	87,9	77,2	3,02
Ejemplo comparativo 2	Butilaldehído	96,4	79,1	1,25
Ejemplo 1 de la invención	Heptilaldehído	97,5	88,9	>27
Ejemplo 1 de la invención	Dodecilaldehído	84,9	86,2	>27

También se examinaron métodos alternativos, comparativos, de alquilación.

- 15 Método comparativo de alquilación 1: 5g de ARMEEN 2C (12,83 mmol) se disolvieron en 100 ml de THF en un matraz de 250 ml purgado con nitrógeno. 1,38 ml de 1-bromobutano (12,83 mmol) se añadieron gota a gota. La mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 24 horas. La mezcla se lavó después con agua destilada y se aisló la fase orgánica. El disolvente se eliminó de la fase orgánica por rotoevaporación.

La Fig. 3 ilustra el  $\text{H}^1$ -NMR de la fase orgánica resultante no mostrando cambio o desplazamiento de los picos de  $\alpha\text{-CH}_2$ , lo que indica una reacción sin éxito.

- 20 Método comparativo de alquilación 2: 2,0g de ARMEEN 2C (5,13 mmol) se disolvieron en 50 ml de THF en un matraz de fondo redondo de 100 ml bajo nitrógeno. 1,34 ml de N,N-diisopropiletilamina (Base de Hunig) (7,70 mmol) y 0,61 ml de 1-bromobutano (5,64 mmol) se añadieron y se agitaron a temperatura ambiente (aproximadamente 21°C) durante 24 horas. La mezcla de reacción se lavó con NaCl acuoso saturado. La fase orgánica se secó sobre  $\text{MgSO}_4$ , se filtró, y se evaporó a sequedad mediante el rotavapor.

- 25 La Fig. 4 ilustra el espectro de  $\text{H}^1$ -NMR del producto de la fase orgánica no mostrando cambio o desplazamiento de los picos de  $\alpha\text{-CH}_2$ , indicando por tanto una reacción sin éxito.

- 30 Método comparativo de alquilación 3: 0,762g de didecilamina (2,56 mmol) se disolvieron en 10 ml de 1,4-dioxano bajo atmósfera de nitrógeno. Se añadió una cantidad catalítica de  $\text{IrCl}_3$  (aproximadamente 4mg), seguido de 0,23 ml de butiraldehído (2,56 mmol) y 0,31 ml de polimetilhidrosiloxano (PMHS). La mezcla se agitó a 75°C durante 5 horas. La mezcla se paró después con una cantidad excesiva de éter húmedo, y se extrajo dos veces con éter y agua. La fase orgánica se secó sobre  $\text{MgSO}_4$ , se filtró y se evaporó a sequedad mediante el rotavapor.

La Fig. 5 ilustra el espectro de  $\text{H}^1$ -NMR del producto, que no muestra ningún cambio o desplazamiento de los picos de  $\alpha\text{-CH}_2$ , indicando por tanto una reacción sin éxito.

- 35 Método comparativo de alquilación 4: 2g de ARMEEN 2C (5,13 mmol) se disolvieron en 30 ml de THF en un matraz de 100 ml purgado con nitrógeno. 0,72 ml de heptaldehído (5,13 mmol) y una cantidad de  $\text{MgSO}_4$  suficiente para llevar la reacción hasta su terminación se añadieron al matraz. La mezcla se calentó a 60°C durante 6 horas. La mezcla se filtró después y el filtrado se colocó en un matraz limpio bajo nitrógeno. 1,68g de  $\text{NaBH}(\text{OAc})_3$  (8,0 mmol) se añadieron y la mezcla se agitó a temperatura ambiente (aproximadamente 21°C) durante 40 horas. La mezcla se paró con NaOH acuoso 3N. El producto de la fase orgánica se extrajo dos veces con éter. La fase orgánica se secó sobre  $\text{MgSO}_4$ , y se filtró. El disolvente se eliminó después por rotoevaporación.

La Fig. 6 ilustra el espectro de  $H^1$ -NMR del producto de la fase orgánica, que muestra nuevos picos a 2,42-2,50 ppm y unos picos más pequeños alrededor de 2,6 ppm. La presencia de los últimos picos indicaron una reacción incompleta.

**REIVINDICACIONES**

1. Un método para preparar una sal de tetrakis(pentafluorofenil)borato de amonio que comprende:  
hacer reaccionar una amina secundaria con un aldehído para formar un ión iminio;  
hidrogenar el ión iminio por reacción con un agente reductor para formar una amina terciaria;
- 5 hacer reaccionar la amina terciaria con uno o más ácidos minerales para formar una sal de cloruro de la amina; y  
hacer reaccionar la sal de cloruro de la amina con  $K[B(C_6F_5)_4]$ ,  $Li[B(C_6F_5)_4]$ , o una combinación de los mismos, para formar una sal de tetrakis(pentafluorofenil)borato de amonio,  
donde la amina secundaria no es de origen animal y el aldehído tiene siete o más átomos de carbono;
- 10 donde la sal de tetrakis(pentafluorofenil)borato de amonio se caracteriza por una solubilidad a 25°C, en hexano, ciclohexano o metilciclohexano de al menos un 10 por ciento en peso; y  
donde la amina terciaria tiene un peso molecular de al menos 450 g/mol.
2. El método de acuerdo con la reivindicación 1, donde la reacción de una amina secundaria con un aldehído ocurre bajo condiciones que conducen a la reacción a su finalización.
- 15 3. El método de acuerdo con la reivindicación 2, donde la reacción de una amina secundaria con un aldehído ocurre en presencia de un agente deshidratante seleccionado de un grupo que consiste en  $MgSO_4$ ,  $Na_2SO_4$ ,  $CaCl_2$ , tamiz molecular, alúmina activada, gel de sílice, y combinaciones de los mismos.
- 20 4. El método de acuerdo con la reivindicación 1, donde el agente reductor se selecciona de un grupo que consiste en triacetoxiborohidruro de sodio,  $NaBH_4$ ,  $NaBH_3CN$ ,  $Zn(BH_4)_2$ ,  $((C_6H_5)_3P)_2Cu(BH_4)$ ,  $NR_4BH_4$ ,  $BH_3$ , y combinaciones de los mismos.
5. El método de acuerdo con la reivindicación 1, donde el agente reductor es triacetoxiborohidruro de sodio.
6. El método de acuerdo con la reivindicación 1, donde el aldehído es  $C_7H_{14}O$ .
7. El método de acuerdo con la reivindicación 1, donde el aldehído es  $C_{12}H_{24}O$ .

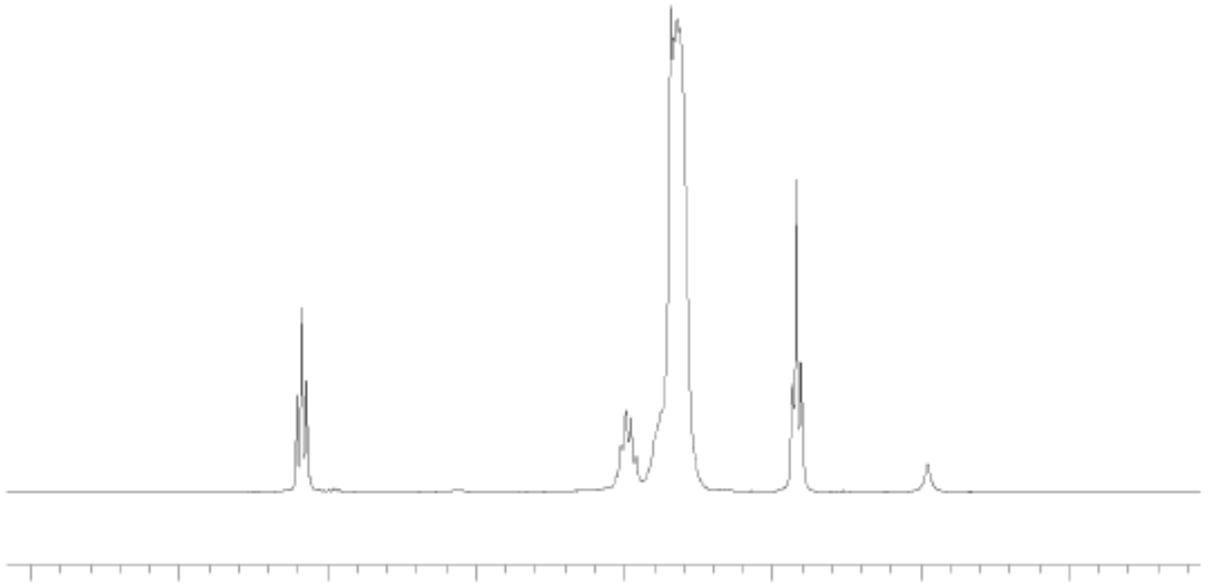


FIG. 1

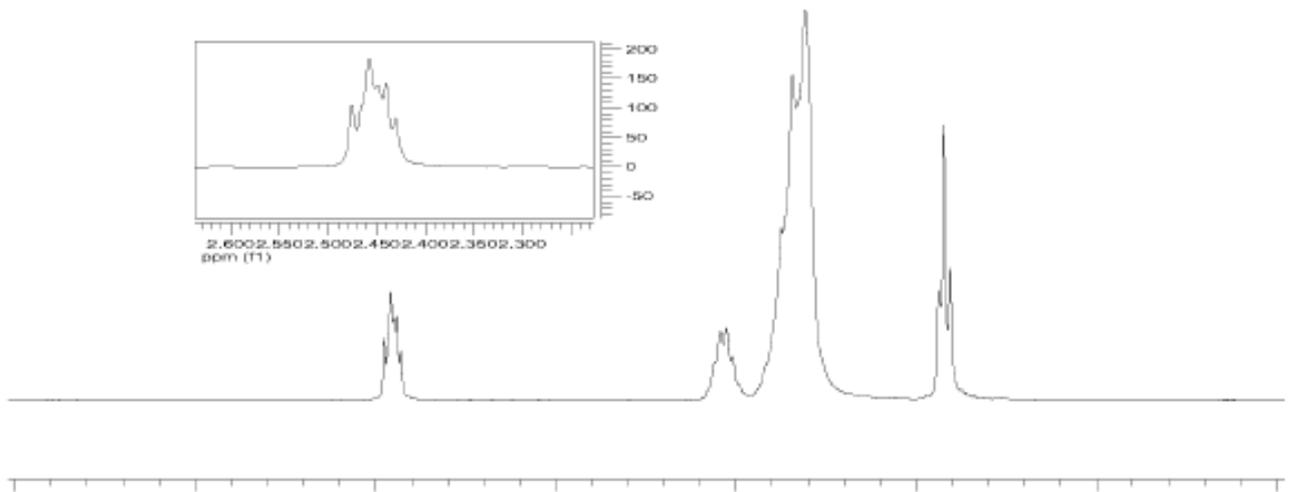
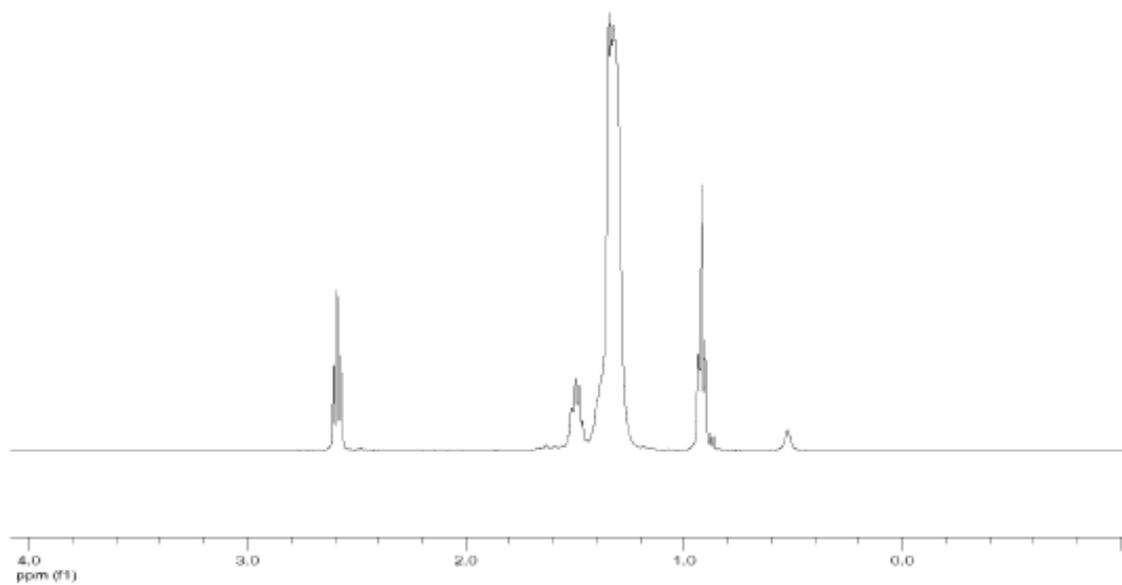
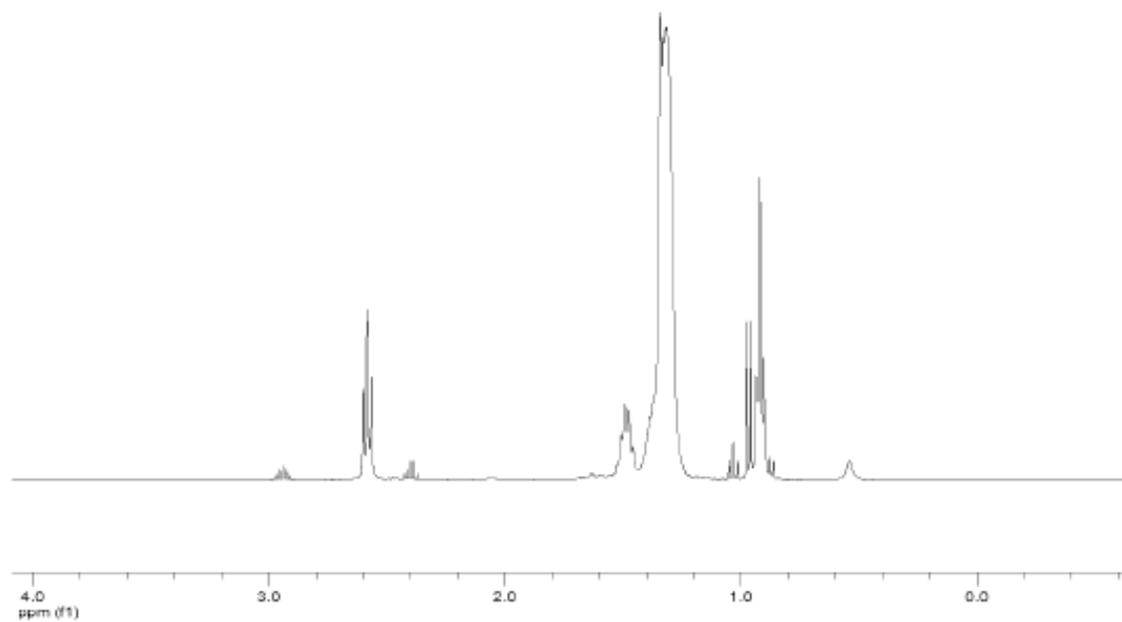


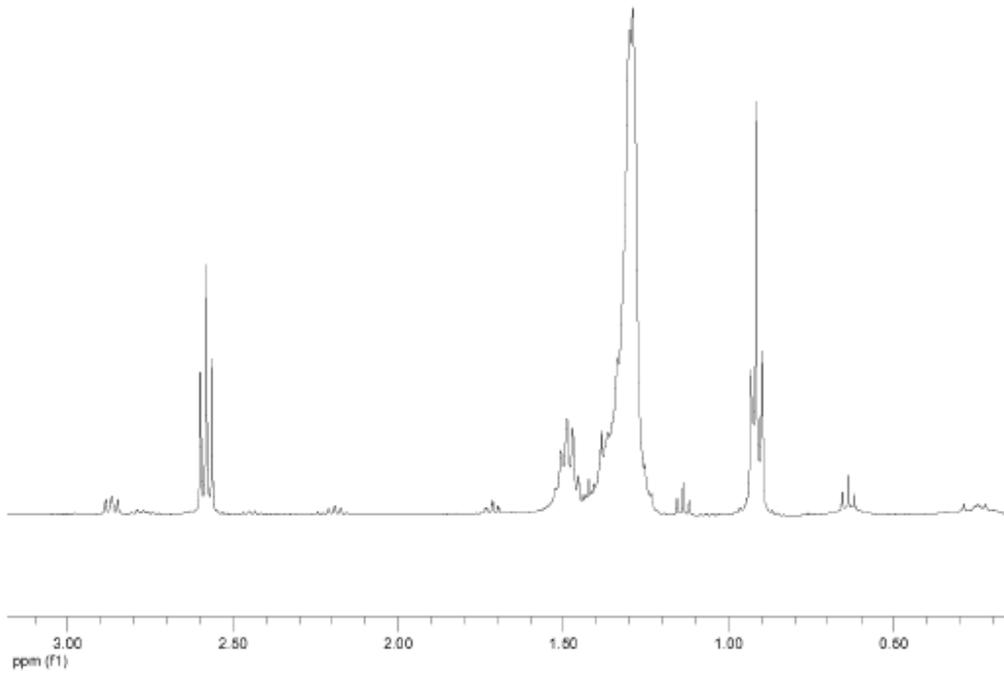
FIG. 2



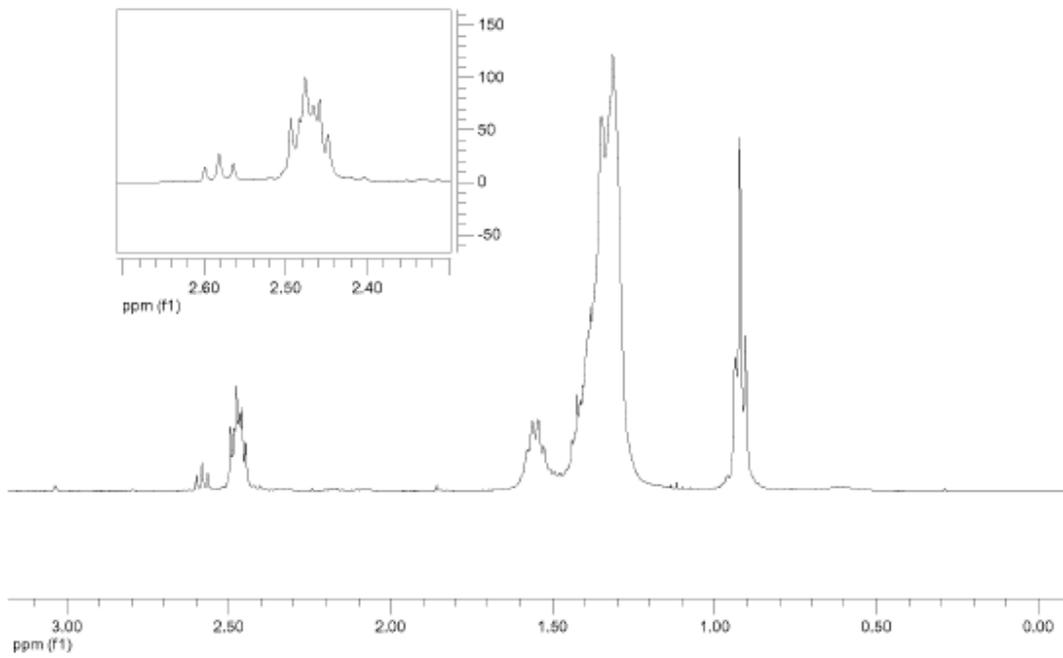
**FIG. 3**



**FIG. 4**



**FIG. 5**



**FIG. 6**