



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 294 519**

51 Int. Cl.:

C07F 7/00 (2006.01)

C07F 7/28 (2006.01)

C07F 19/00 (2006.01)

C07F 17/00 (2006.01)

C07F 15/04 (2006.01)

C08F 10/00 (2006.01)

C08F 4/642 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **04760797 .3**

86 Fecha de presentación : **07.04.2004**

87 Número de publicación de la solicitud: **1626976**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **22.02.2006**

54 Título: **Sistema catalizador para polimerización de olefinas.**

30 Prioridad: **13.05.2003 US 436741**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.04.2008

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.04.2008

73 Titular/es: **ExxonMobil Chemical Patents Inc.**
5200 Bayway Drive
Baytown, Texas 77520-2101, US

72 Inventor/es: **Hinkle, Paul, Veinbergs y**
Rix, Francis, Charles

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

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

Sistema catalizador para polimerización de olefinas.

5 **Campo de la invención**

Esta invención se refiere a nuevos compuestos de metal de transición que contienen fenóxido y a procedimientos para polimerizar u oligomerizar monómeros insaturados usando compuestos de metal de transición que contienen fenóxido y a polímeros formados a partir de estos.

10 **Antecedentes de la invención**

La presente invención se dirige a nuevos compuestos de metal de transición que contienen ligandos E-fenóxido bidentados y ligandos neutros formales que son útiles para la oligomerización y polimerización de olefinas. Los ligandos E-fenóxido bidentados forman anillos de metalociclo de 6 miembros cuando se unen a un metal de transición. Estos compuestos, y opcionalmente un activador, se pueden usar para oligomerizar o polimerizar monómeros insaturados tales como olefinas.

En la técnica se han descrito otros catalizadores de polimerización que usan ligandos bidentados basados en fenóxido que forman anillos de metalociclo de 6 miembros. Mitsui ha descrito complejos de metal de transición de actividad baja que contienen ligandos azo-fenóxido (patente europea EP-A1 0990664). En la bibliografía también se han descrito catalizadores de bajo peso molecular y baja actividad que usan un ligando azo-fenóxido basado en un anillo de naftilo (*Macromolecules*, 2002, 35, 6071). Dupont ha descrito catalizadores basados en estructuras de ce-to-amida (documento WO 98/30609). Estos muestran poca actividad y bajo peso molecular o poco control del peso molecular. Han descrito catalizadores de imina-fenóxido basados en níquel los investigadores tanto Grubbs (*Science* 2000, 287, 460; *Organometallics* 1998, 17, 3149; *J. Pol. Sci. A*, 2002, 40, 2842; documentos WO 98/42665; WO 2000/56786; WO 2000/56787; WO 2000/56781) como Dupont (documento WO 98/30609). Estos sistemas de imina-fenóxido se examinaron junto con los catalizadores de azo-fenóxido descritos aquí, y se mostró que los sistemas de imina-fenóxido dan polímeros de menor peso molecular.

30 Otras referencias de interés incluyen:

1. **Younkin, T.R.; Connor, E.F.; Henderson, J.I.; Friederich, S.K.; Grubbs, R.H.; Bansleben, D.A.** *Science* 2000, 287, 460

35 2. **Wang, C. Friederich, S.; Younkin, T.R.; Li, R.T.; Grubbs, R.H.; Bansleben, D.A.; Day, M.W.** *Organometallics* 1998, 17, 3149.

3. **Johnson, L.K.; Bennett, A.M.A.; Wang, L.; Parthasarathy, A.; Hauptman, E.; Simpson, R.D.; Feldman, J.; Coughlin, E.B.** documento WO 98/30609

40 4. **Bansleben, D.A.; Friederich, S.K.; Younkin, T.R.; Grubbs, R.H.; Wang, C.; Li, R.T.** documento WO 98/42664

5. **Bansleben, D.A.; Friederich, S.K.; Younkin, T.R.; Grubbs, R.H.; Wang, C.; Li, R.T.** documento WO 98/42665

45 6. **Bansleben, D.A.; Connor, E.F.; Grubbs, R.H.; Henderson, J.I.; Younkin, T.R.; Nadjadi, A.R.** documento WO 2000/56786

7. **Bansleben, D.A.; Connor, E.F.; Grubbs, R.H.; Henderson, J.I.; Younkin, T.R.; Nadjadi, A.R.** documento WO 2000/56787

50 8. **Bansleben, D.A.; Friedrich, S.K.; Grubbs, R.H.; Li, R.T.; Connor, E.F.; Roberts, W.P.** documento WO 2000/56781

9. **Hicks, F.; Brookhart, M.** *Organometallics* 2001, 20, 3217

55 10. **Connor, E.F.; Younkin, T.R.; Henderson, J.I.; Hwang, S.; Grubbs, R.H.; Roberts, W.P.; Litzau, J.J., J. Pol. Sci. A**, 2002, 40, 2842

11. **Schroeder, D.L.; Keim, w.; Zuideveld, M.A.; Mecking, S,** *Macromolecules*, 2002, 35, 6071

60 12. **Matsui, S.; Nitabaru, M.; Tsuru, K.; Fujita, T.; Suzuki, Y.; Takagi, Y.; Tanaka, H.** documento EP 0 990 664 A1

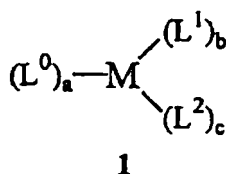
13. **Laali, K.; Szele, I.; Zollinger, H.,** *Helvetica Chimica Acta* 1983, 66, 1737

65 14. **Petrillo, G.; Novi, M.; Garbarino, G.; Filiberti, M.,** *Tetrahedron* 1989, 45, 7411

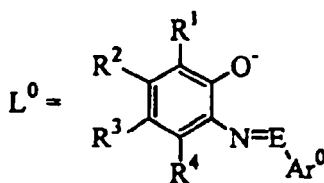
15. Documento EP 0 990 664 A1.

Compendio de la invención

Esta invención se refiere a un compuesto representado por la fórmula:



en la que M se selecciona de los grupos 3-11 de la tabla periódica;



L^1 representa un ligando aniónico formal, L^2 representa un ligando neutro formal, a es un número entero mayor que o igual que 1; b es un número entero mayor que o igual que 0; c es un número entero mayor que o igual que 1, E es nitrógeno, Ar^0 es areno, R^1 - R^4 se selecciona cada uno independientemente de hidrógeno, hidrocarbilo, hidrocarbilo sustituido o grupo funcional, con la condición, no obstante, de que R^3 y R^4 no formen un anillo de naftilo, N es nitrógeno y O es oxígeno.

Esta invención se refiere además a un procedimiento para oligomerizar y/o polimerizar monómeros insaturados usando las composiciones anteriores, opcionalmente combinadas con un activador.

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 es una representación gráfica de Mw (k, calculado usando patrón de poliestireno) frente a la presión de etileno.

La Figura 2 es una representación gráfica de Mw (k, calculado usando patrón de poliestireno) frente a los equivalentes de $B(C_6F_5)_3$ a 18,48 kg/cm². La gráfica indica que a 18,48 kg/cm² las posibilidades de Mw de los precatalizadores de azo son comparables o mejores que las de los correspondientes catalizadores de imina.

La Figura 3 es una comparación de Mw (k) frente al % en moles de octeno incorporado, a partir de los datos de la Tabla 3.

Descripción detallada de la invención

Esta invención se refiere a una nueva clase de compuestos catalíticos que se pueden combinar con uno o más activadores para oligomerizar o polimerizar cualquier monómero insaturado.

Para los propósitos de esta invención y las reivindicaciones de la misma, cuando se dice que un polímero comprende un monómero, el monómero presente en el polímero es la forma polimerizada del monómero. Para los propósitos de esta invención y las reivindicaciones de la misma, cuando se dice que un polímero comprende una olefina, la olefina presente en el polímero es la forma polimerizada de la olefina. En la descripción de esta memoria el compuesto catalítico de metal de transición se puede describir como un precursor de catalizador, un compuesto precatalítico, un complejo de metal de transición o un compuesto catalítico, y estas expresiones se usan de forma intercambiable. Un sistema catalítico es una combinación de un compuesto catalítico de metal de transición y un activador. Un activador también se puede denominar de forma intercambiable cocatalizador. Además, un reactor es cualquier o cualesquiera recipientes en los que se produce una reacción química.

Tal como se usa en esta memoria, el esquema de numeración para los grupos de la Tabla Periódica usado es como en CHEMICAL AND ENGINEERING NEWS, 63(5), 27 (1985).

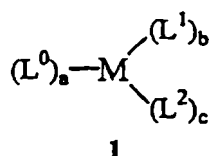
Además, para los propósitos de esta invención Me es metilo, Ph es fenilo, Et es etilo, Pr es propilo, iPr es isopropilo, n-Pr es propilo normal, Bu es butilo, iBu es isobutilo, tBu es butilo terciario, p-tBu es para-butilo terciario y TMS es trimetilsililo.

ES 2 294 519 T3

Esta invención se refiere además a procedimientos para preparar oligómeros y/o polímeros de monómeros insaturados, tales como monómeros polares y/o olefinas, que comprenden poner en contacto un compuesto de metal de transición (como se describe en esta memoria) y opcionalmente un activador, con los monómeros.

El compuesto metálico preferiblemente contiene al menos un ligando E-fenóxido (L^0) y al menos un ligando neutro formal (L^2). El resto de los ligandos en la esfera de coordinación del compuesto metálico normalmente son tales que el compuesto alcanza un recuento de electrones d de 14-18. El recuento de electrones d es la suma formal de los electrones d del metal más los que aportan los ligandos.

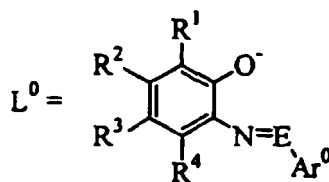
Los compuestos de metal y E-fenóxido preferidos se representan por la fórmula:



en la que:

M se selecciona de los grupos 3-11 de la tabla periódica, preferiblemente grupo 4 ó 10, más preferiblemente Ti o Ni;

L^0 representa un ligando E-fenóxido representado por la fórmula:



en la que:

E es nitrógeno;

Ar^0 es areno;

R^1 - R^4 se selecciona cada uno independientemente de hidrógeno, hidrocarbilo, hidrocarbilo sustituido o grupo funcional, con la condición de que R^3 y R^4 no formen un anillo de naftilo;

L^1 representa un ligando aniónico formal;

L^2 representa un ligando neutro formal;

a es un número entero mayor que o igual que 1, preferiblemente a = 1, 2, 3 ó 4, preferiblemente a = 1 ó 2;

b es un número entero mayor que o igual que 0, preferiblemente b es 0, 1, 2, 3, 4, 5 ó 6, más preferiblemente b = 0, 1 ó 2; y

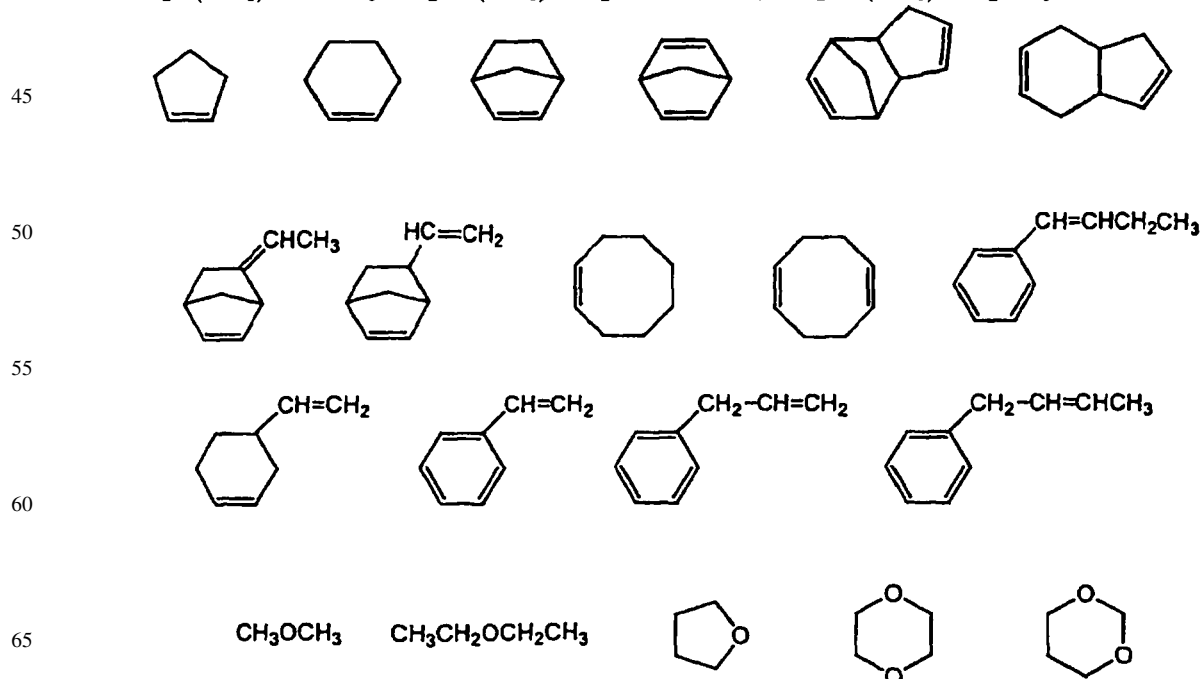
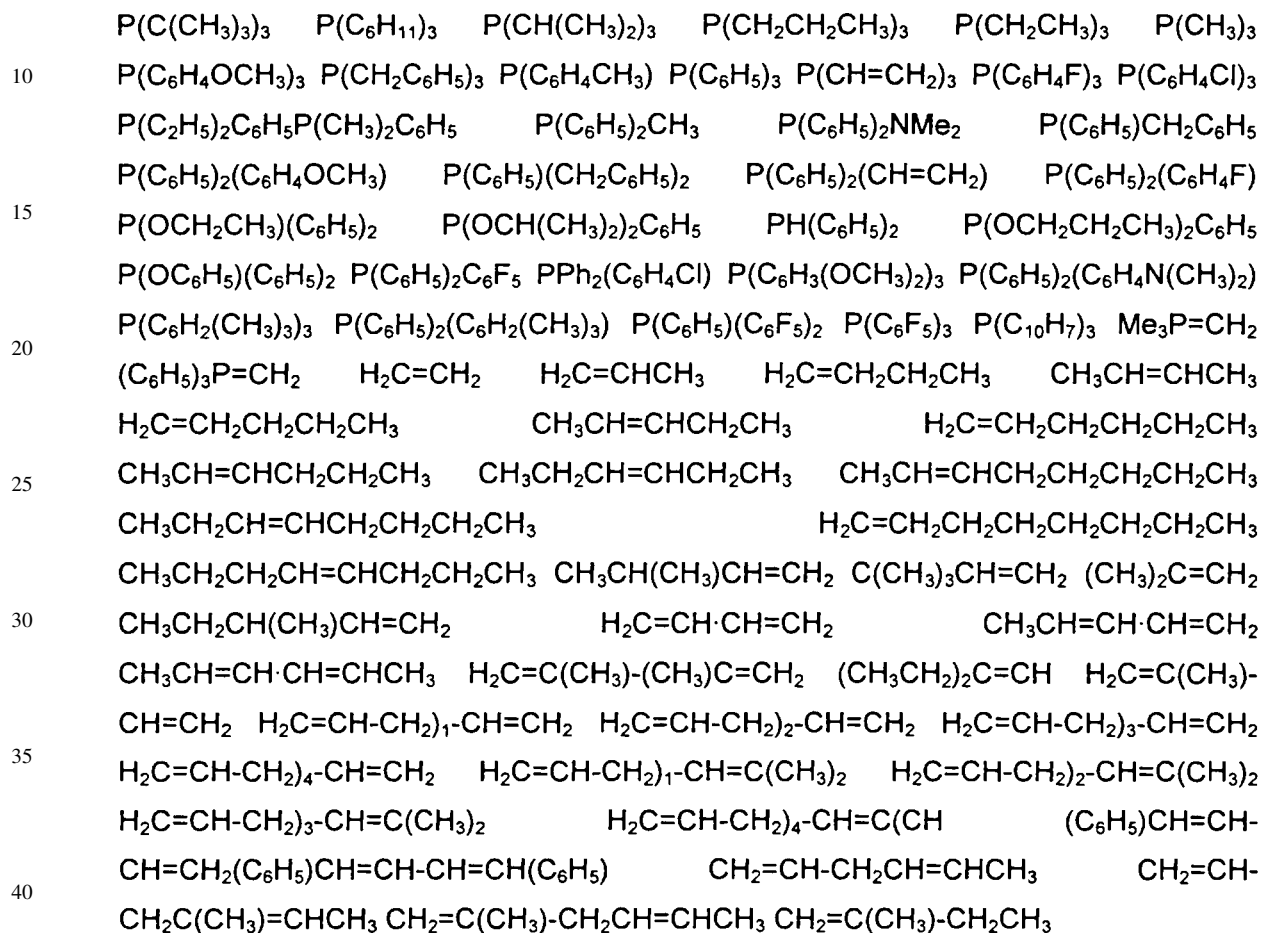
c es un número entero mayor que o igual que 1, preferiblemente c = 1, 2, 3 ó 4, más preferiblemente 1 ó 2.

El compuesto metálico puede ser neutro o una especie cargada con un contraión.

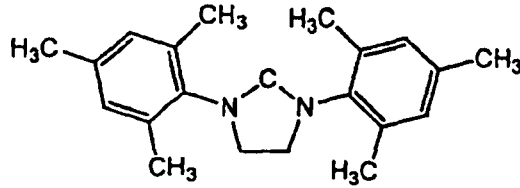
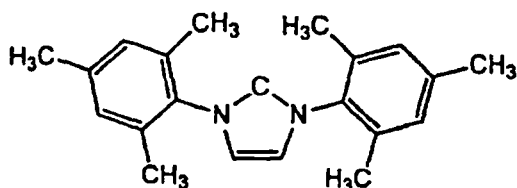
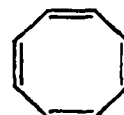
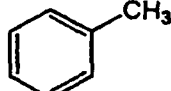
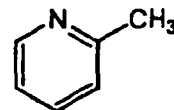
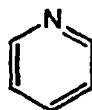
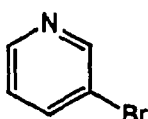
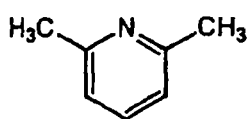
El compuesto metálico preferiblemente contiene al menos un ligando neutro formal coordinado al metal además de al nitrógeno o fósforo del ligando o ligandos E-fenóxido. Los ligandos neutros formales se definen como ligandos que son neutros con respecto a la carga cuando se quitan del metal formalmente en su estado electrónico de capa completa. Los ligandos neutros formales contienen al menos un par de electrones, enlace pi o enlace sigma que es capaz de unirse al metal de transición. Los ligandos neutros formales también pueden ser polidentados cuando más de un ligando neutro formal está conectado por un enlace o una unión por hidrocarbilo, hidrocarbilo sustituido o un grupo funcional. Un ligando neutro formal puede ser un sustituyente de otro compuesto metálico, sea igual o diferente, de modo que múltiples compuestos están unidos entre sí.

Los ligandos neutros formales pueden estar compuestos de combinaciones de hidrocarbilo, hidrocarbilo sustituido y grupos funcionales. Los ejemplos no limitantes de ligandos neutros formales son éteres, cetonas, ésteres, alcoholes, ácidos carboxílicos, aminas, iminas, azo, nitrilos, heterociclos, fosfinas, tioéteres, alquilos, alquenos, alquinos y arenos.

- 5 Para los propósitos de esta invención y sus reivindicaciones los “ligandos neutros formales zeta” se definen como ligandos neutros formales representados por las siguientes fórmulas



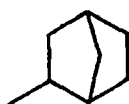
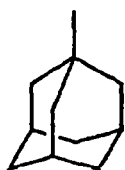
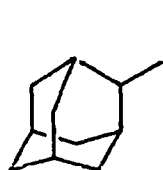
CH₃C(O)CH₃ CH₃C(O)OCH₃ NC-CH₃ NC-C₆H₅ NC-C₆F₅ NC-C₆H₃(CF₃)₂ N(CH₃)₂C₆H₅
N(CH₂CH₃)₂C₆H₅



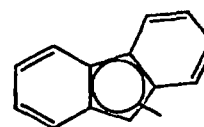
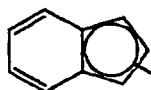
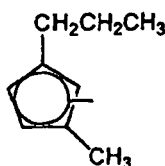
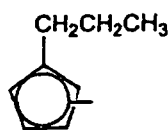
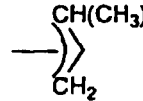
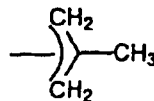
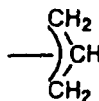
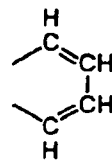
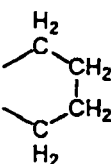
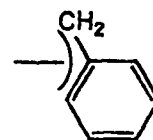
Los ligandos aniónicos formales se definen como ligandos que son aniónicos con respecto a la carga cuando se quitan formalmente del metal en su estado electrónico de capa completa. Los ligandos aniónicos formales incluyen hidruro, haluro, hidrocarbilo, hidrocarbilo sustituido o grupo funcional. Los ejemplos no limitantes de ligandos aniónicos formales incluyen hidruro, fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro, alquilo, arilo, alquenilo, alquinilo, alilo, bencilo, acilo, trimetilsililo. Los ligandos aniónicos formales también pueden ser polidentados cuando más de un ligando aniónico formal está conectado por un enlace o una unión por hidrocarbilo, hidrocarbilo sustituido o un grupo funcional. Un ligando aniónico formal puede ser un sustituyente de otro compuesto metálico, sea igual o diferente, de modo que múltiples compuestos están unidos entre sí.

Para los propósitos de esta invención y sus reivindicaciones los “ligandos aniónicos zeta formales” se definen como el grupo de ligandos aniónicos formales representados por las siguientes fórmulas:

-F -Cl -Br -I -CN -NO₂ -N(CH₃)₂ -N(CH₂CH₃)₂ -N(Si(CH₃)₃)₂ -N(CH₃)(Si(CH₃)₃)
-OC(O)CH₃ -OC(O)CF₃ -S(O)₂CH₃ -OS(O)₂CH₃ -OS(O)₂C₆H₄CH₃-OS(O)₂CF₃
-OS(O)₂C₆H₄NO₂ -OS(O)₂C₄F₉ -OS(O)₂C₆H₄Br -SC₆H₅ -N=N-C₆H₅ -OCH₃ -OCH₂CH₃
-OC(CH₃)₂H -O(CH₃)₃ -CF₃ -C(O)H -C(O)CH₃ -H -CH₃ -CH₂CH₃ -CH(CH₃)₂ -C(CH₃)₃
-CH=CH₂ -C≡CH -CH₂C₆H₅ -CH₂Si(CH₃)₃ -C₆H₅ -C₁₀H₇ -CH₂C(CH₃)₃ -CH₂CH₂C(CH₃)₃



-SiMe₃



ES 2 294 519 T3

Los ligandos aniónicos formales más preferidos incluyen:

-F, -Cl, -Br, -I, -N(CH₃)₂, -OCH₃, -H, -CH₃, -C₆H₅, -Alilo, -Bencilo, -CH₂Si(CH₃)₃.

Los ejemplos no limitantes preferidos del ligando aniónico formal que comprende un grupo funcional incluyen:

-F -Cl -Br -I -CN -NO₂ -N(CH₃)₂ -N(CH₂CH₃)₂ -N(Si(CH₃)₃)₂ -N(CH₃)(Si(CH₃)₃)
 -OC(O)CH₃ -OC(O)CF₃ -S(O)₂CH₃ -OS(O)₂CH₃ -OS(O)₂C₆H₄CH₃-OS(O)₂CF₃
 -OS(O)₂C₆H₄NO₂ -OS(O)₂C₄F₉ -OS(O)₂C₆H₄Br -SC₆H₅ -N=N-C₆H₅ -OCH₃ -OCH₂CH₃
 -OC(CH₃)₂H -O(CH₃)₃

Los ligandos aniónicos formales más preferidos que comprenden grupos funcionales incluyen:

-F, -Cl, -Br, -I, -N(CH₃)₂, -OCH₃.

Usando esta nomenclatura de ligandos aniónicos y neutros, los ligandos se pueden clasificar como combinaciones de ligandos aniónicos y neutros como cuando L¹ y L² están conectados por un enlace o una unión por hidrocarbilo, hidrocarbilo sustituido o un grupo funcional. Los ejemplos no limitantes preferidos de L¹ y L² que cumplen esta definición incluyen etilo, norbornilo, alilo, bencilo, CH₂CH₂C(O)Me, 1-(2-N(CH₃)₂C₆H₄), acetilacetato. Está bien reconocida la capacidad de los grupos hidrocarbilo, tales como etilo y norbornilo para coordinarse como un ligando aniónico formal (enlace sigma M-C) y un ligando neutro formal, por una interacción agóstica de 3 centros-2 electrones entre C, H y M.

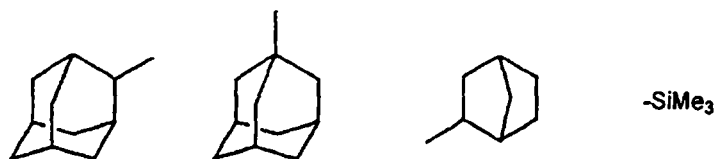
Los ligandos monodentados que pueden formar múltiples enlaces con el metal se pueden clasificar como combinaciones de ligandos aniónicos y neutros. Los ligandos que presentan este comportamiento son grupos funcionales que además de ser un ligando aniónico formal, tienen al menos un par de electrones o bien localizado o en una disposición de enlace con otro átomo o átomos, que también interaccionan con el metal.

Los ejemplos no limitantes de dichos ligandos son oxo, imido, carbeno y carbino. Los ejemplos no limitantes preferidos incluyen:

=O =CPh₂ =CH₂ =CHPh =CH(C₆H₂(CH₃)₃) ≡C-C₆H₂(CH₃)₃ ≡C-C₆H₃(CH(CH₃)₂)
 ≡N-C₆H₂(CH₃)₃ ≡N-C₆H₃(CH(CH₃)₂)

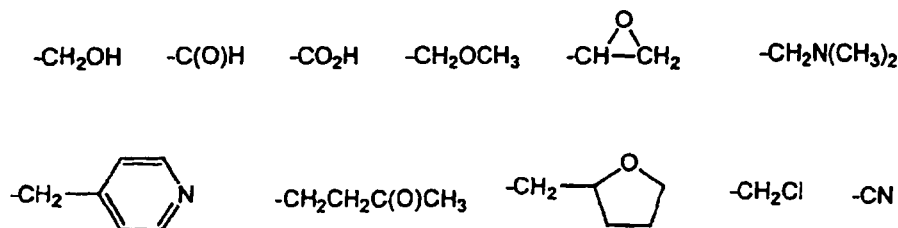
Los ejemplos no limitantes preferidos de grupos hidrocarbilo incluyen:

-H -CH₃ -CH₂CH₃ -CH(CH₃)₂ -C(CH₃)₃ -CH=CH₂ -C≡CH -CH₂C₆H₅ -CH₂Si(CH₃)₃
 -C₆H₅ -C₁₀H₇ -CH₂C(CH₃)₃ -CH₂CH₂C(CH₃)₃



Los radicales hidrocarbilo sustituidos (llamados también hidrocarbilos sustituidos) son radicales en los que al menos un átomo de hidrógeno del hidrocarbilo se ha sustituido por al menos un heteroátomo o grupo que contiene heteroátomo.

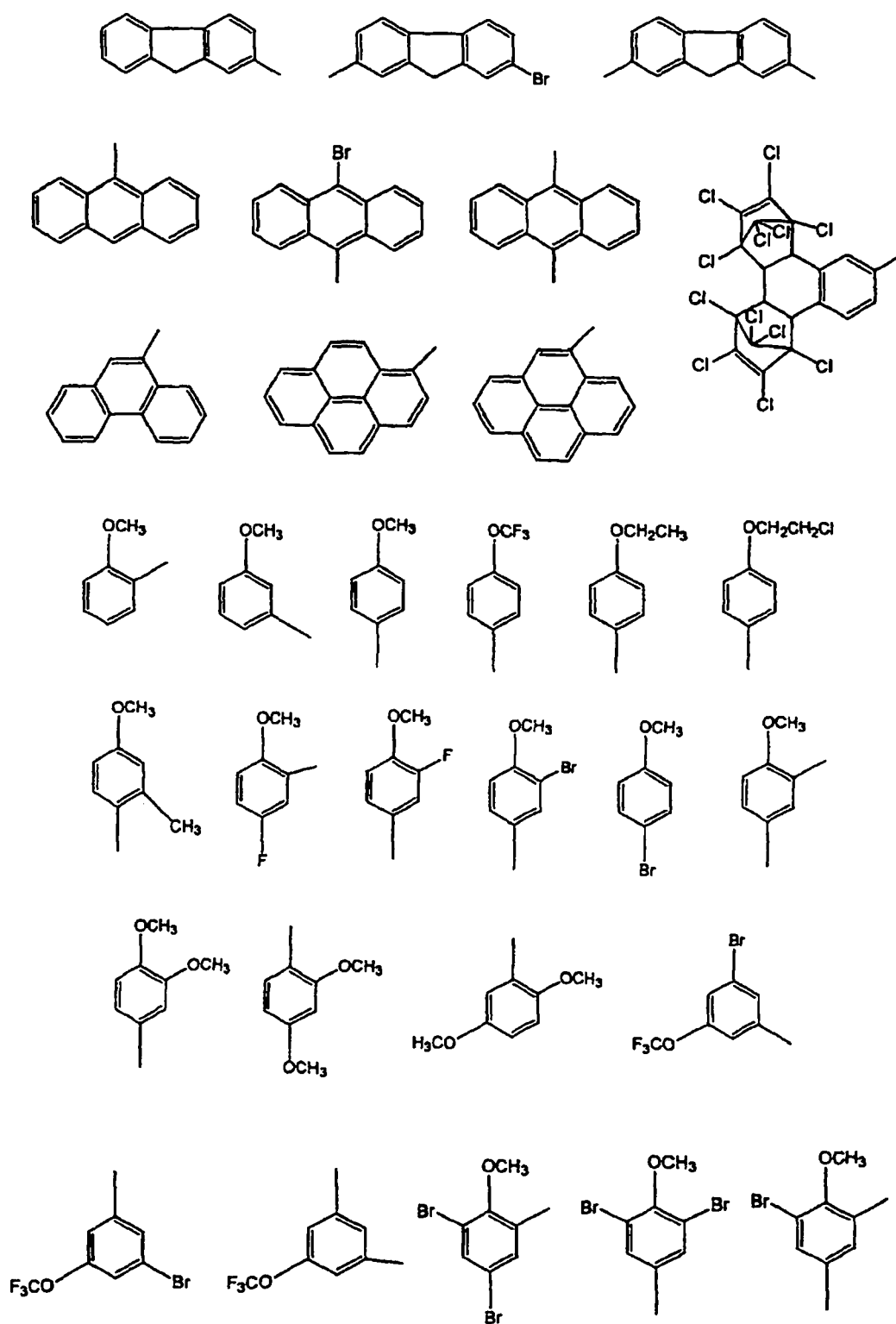
Los ejemplos no limitantes preferidos de hidrocarbilos sustituidos incluyen:

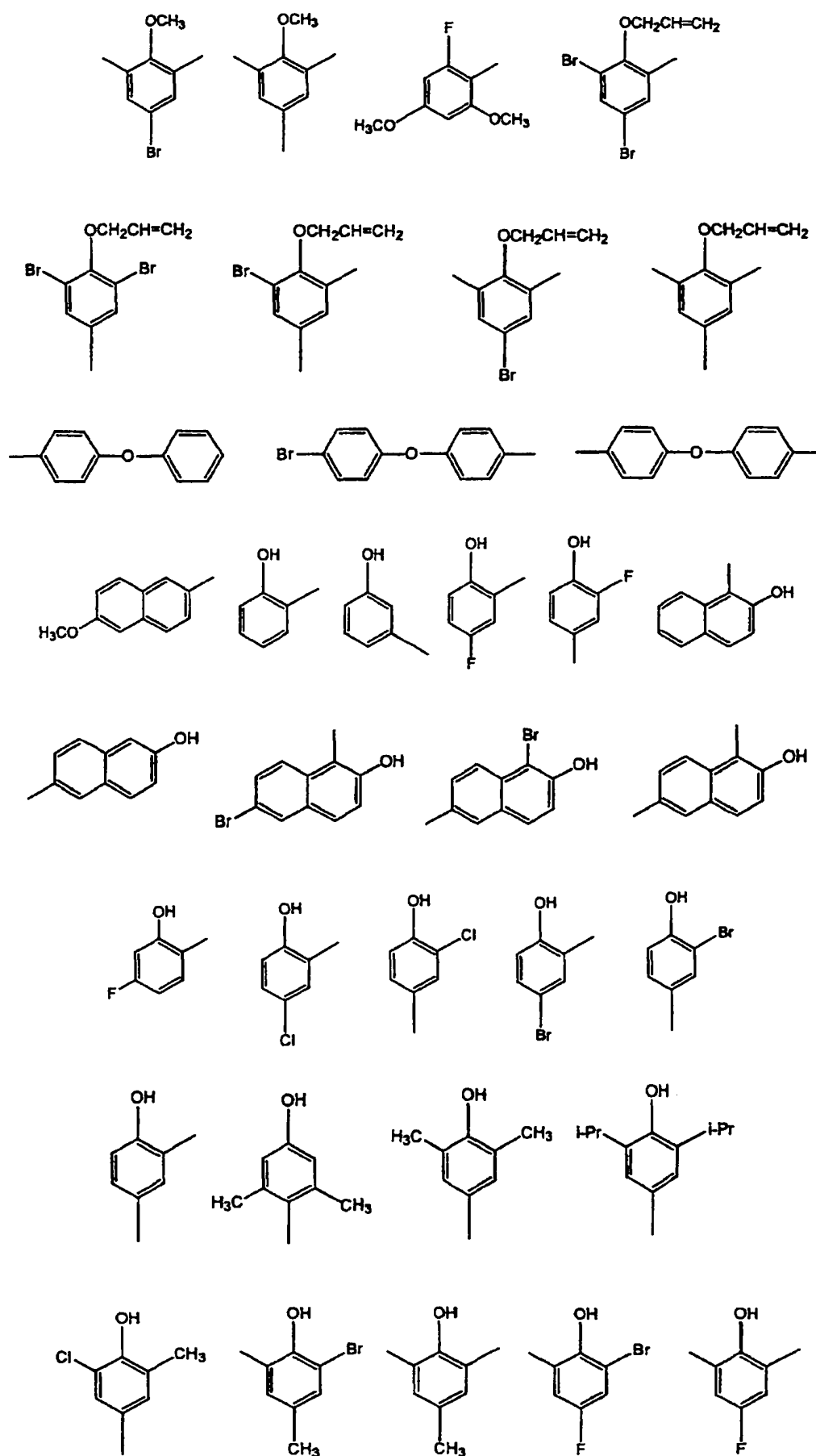


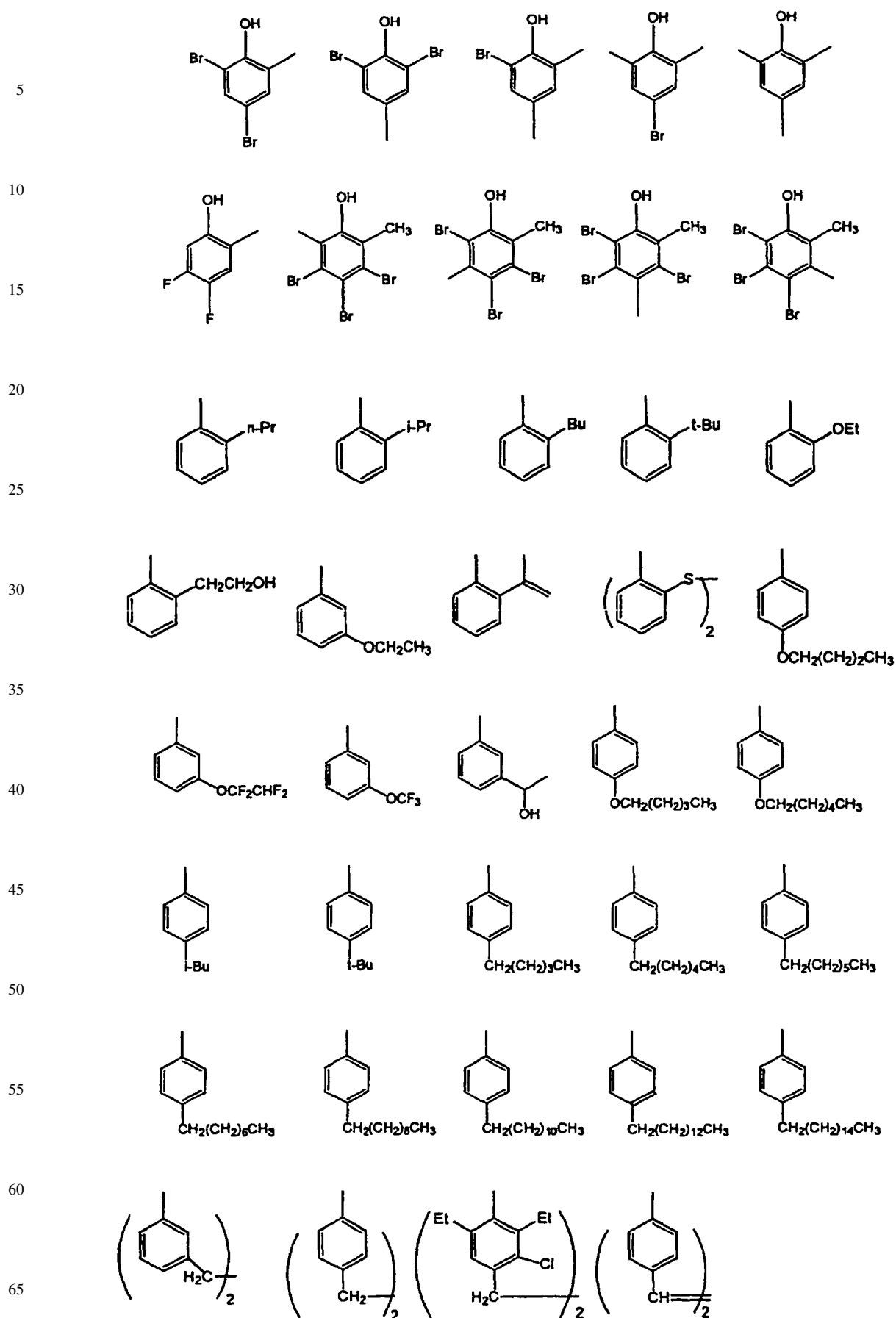
La expresión “radical hidrocarbilo” a veces se usa de forma intercambiable con “hidrocarbilo” a lo largo de este documento. Para los propósitos de esta descripción, “radical hidrocarbilo” abarca radicales que contienen átomos de carbono, hidrogeno y opcionalmente silicio, preferiblemente de 1 a 100 átomos de carbono, hidrógeno y opcionalmente silicio. Estos radicales pueden ser lineales, ramificados o cíclicos incluyendo policíclicos. Estos radicales pueden ser saturados, parcialmente insaturados o completamente insaturados, y cuando son cíclicos pueden ser aromáticos o no aromáticos.

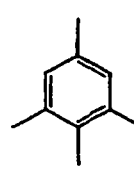
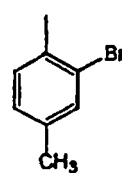
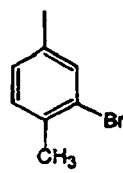
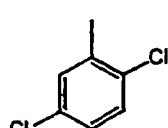
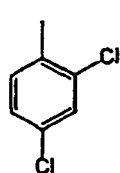
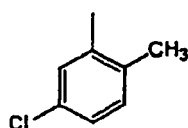
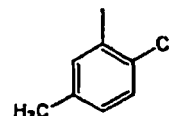
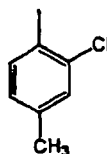
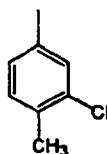
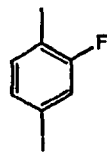
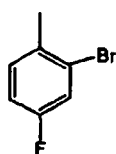
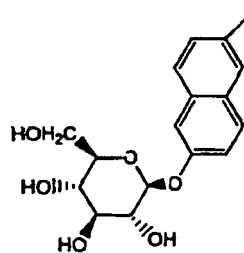
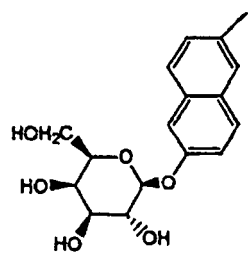
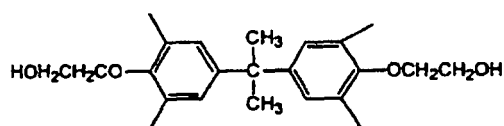
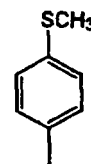
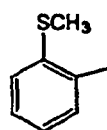
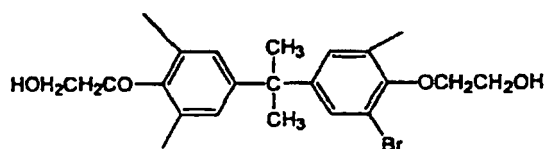
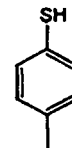
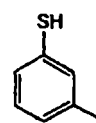
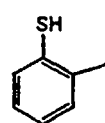
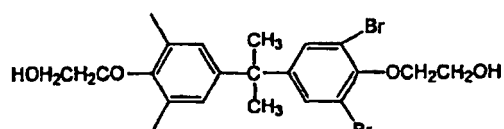
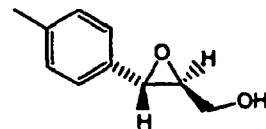
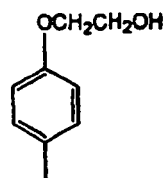
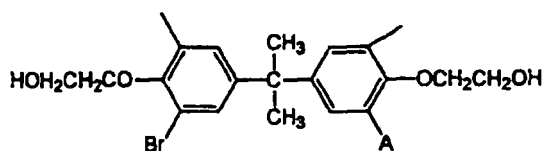
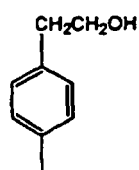
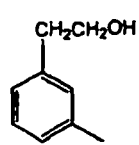
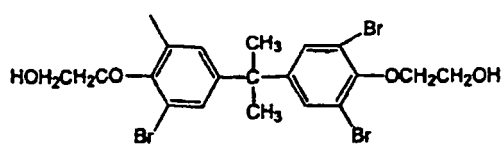
En algunas realizaciones, el radical hidrocarbilo se selecciona de metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, undecilo, dodecilo, tridecilo, tetradecilo, pentadecilo, hexadecilo, heptadecilo, octadecilo, nonadecilo, eicosilo, hencosilo, docosilo, tricosilo, tetracosilo, pentacosilo, hexacosilo, heptacosilo, octacosilo, nonacosilo, triacontilo, etenilo, propenilo, butenilo, pentenilo, hexenilo, heptenilo, octenilo, nonenilo, decenilo, undecenilo, dodecenilo, tridecenilo, tetradecenilo, pentadecenilo, hexadecenilo, heptadecenilo, octadecenilo, nonadecenilo, eicosenilo, hencosenilo, docosenilo, tricosenilo, tetracosenilo, pentacosenilo, hexacosenilo, heptacosenilo, octacosenilo, nonacosenilo, triacontenilo, propinilo, butinilo, pentinilo, hexinilo, heptinilo, octinilo, noninilo, decinilo, undecinilo, dodecinilo, tridecinilo, tetradecinilo, pentadecinilo, hexadecinilo, heptadecinilo, octadecinilo, nonadecinilo, eicosinilo, hencosinilo, docosinilo, tricosinilo, tetracosinilo, pentacosinilo, hexacosinilo, heptacosinilo, octacosinilo, nonacosinilo o isómeros triacontinilo. Para esta descripción, cuando un radical está listado indica ese tipo de radical y todos los demás radicales formados cuando ese tipo de radical se somete a las sustituciones definidas antes. Los radicales alquilo, alquenilo y alquinilo listados incluyen todos los isómeros incluyendo los isómeros cíclicos cuando sea adecuado, por ejemplo butilo incluye n-butilo, 2-metilpropilo, 1-metilpropilo, terc-butilo, y ciclobutilo (y ciclopropilos sustituidos análogos); pentilo incluye n-pentilo, ciclopentilo, 1-metilbutilo, 2-metilbutilo, 3-metilbutilo, 1-etilpropilo, y neopentilo (y ciclobutilos y ciclopropilos sustituidos análogos); butenilo incluye las formas E y Z de 1-butenilo, 2-butenilo, 3-butenilo, 1-metil-1-propenilo, 1-metil-2-propenilo, 2-metil-1-propenilo y 2-metil-2-propenilo (y ciclobutenilos y ciclopropenilos). El compuesto cíclico que tiene sustituciones incluye todas las formas isómeras, por ejemplo, metilfenilo incluiría orto-metilfenilo, meta-metilfenilo y para-metilfenilo; dimetilfenilo incluiría 2,3-dimetilfenilo, 2,4-dimetilfenilo, 2,5-dimetilfenilo, 2,6-difenilmetilo, 3,4-dimetilfenilo y 3,5-dimetilfenilo.

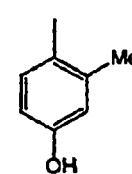
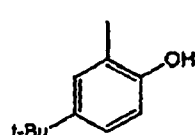
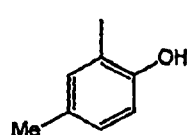
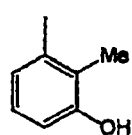
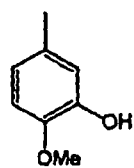
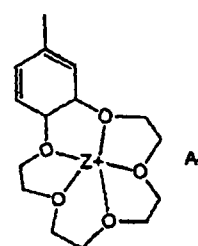
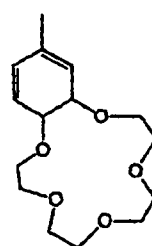
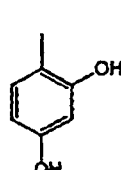
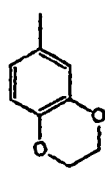
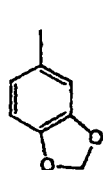
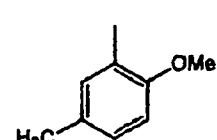
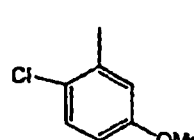
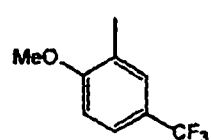
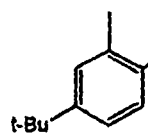
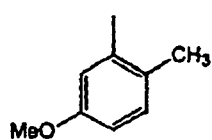
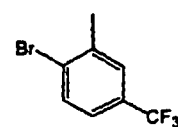
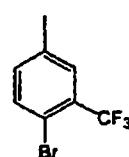
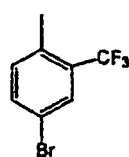
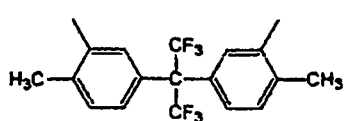
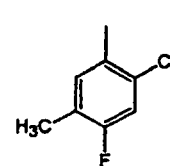
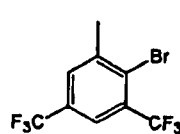
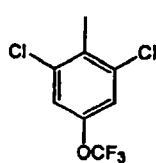
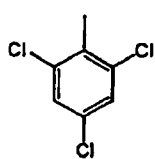
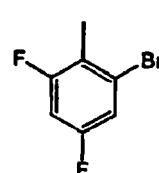
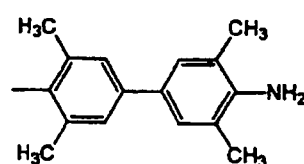
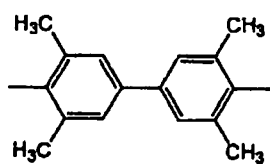
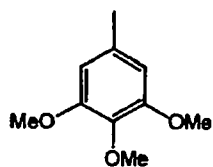
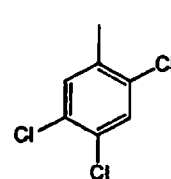
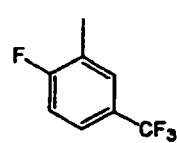
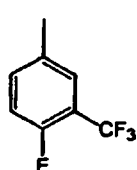
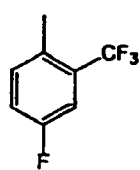
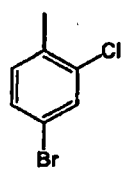
Un areno es un hidrocarburo aromático sustituido o no sustituido. Los arenos pueden ser conjuntos de anillos hidrocarbonados monocíclicos, policíclicos o sistemas de anillos condensados. Los arenos pueden ser heterociclos sustituidos o no sustituidos, poliheterociclos, conjuntos de anillos heterocíclicos o sistemas de anillos heterocíclicos condensados. (En las siguientes fórmulas Z^+ es un catión, preferiblemente un metal o compuesto de metal de los grupos 1, 2, 11 ó 12 y A^- es un anión). Para los propósitos de la esta invención y sus reivindicaciones la expresión “Arenos zeta” se definen como el grupo de los arenos representados por las siguientes fórmulas:

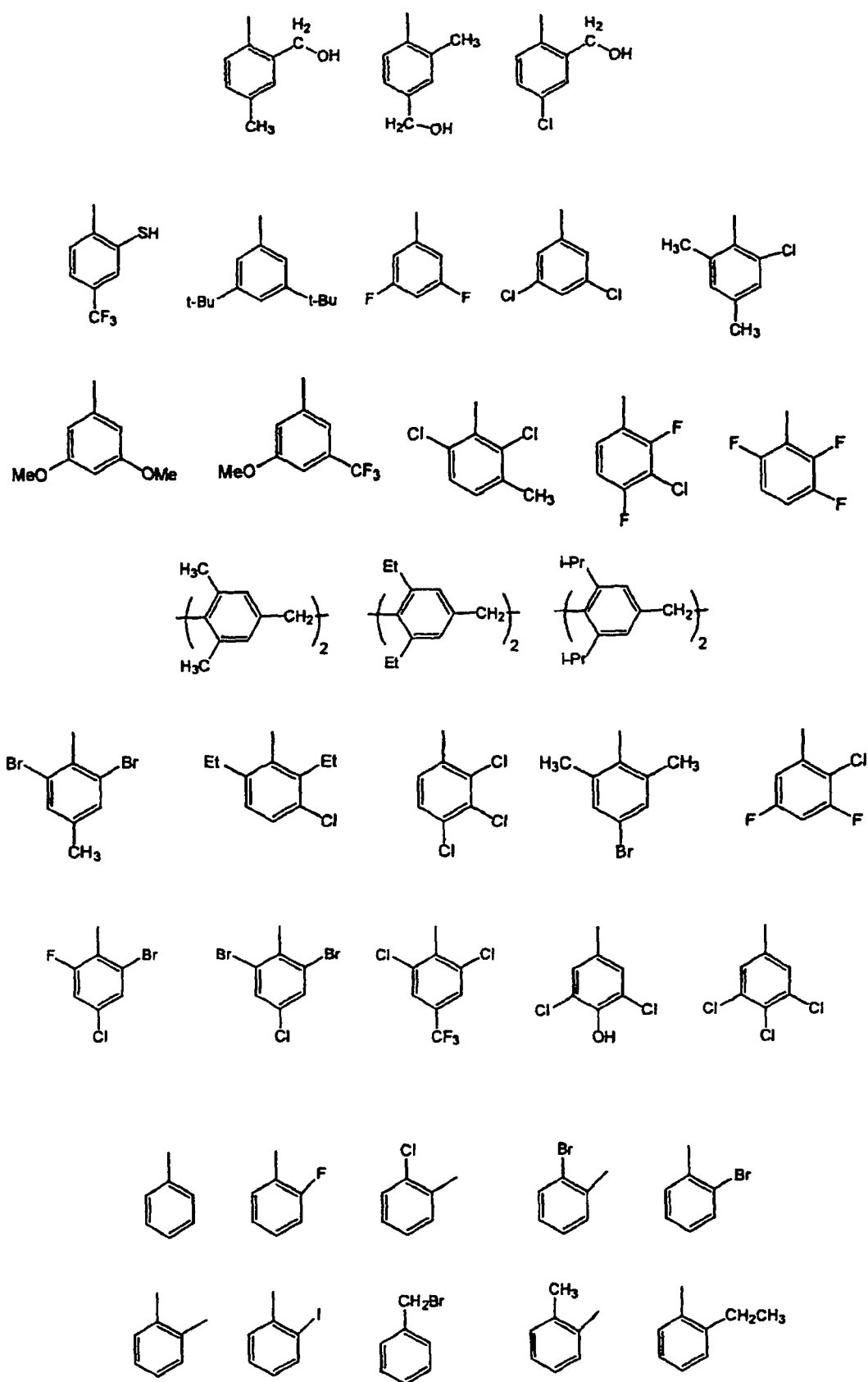




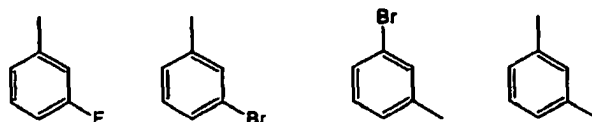




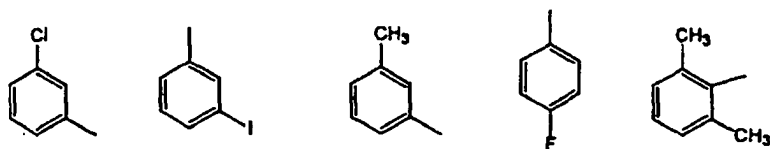




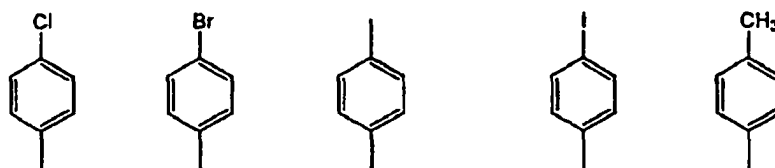
5



10

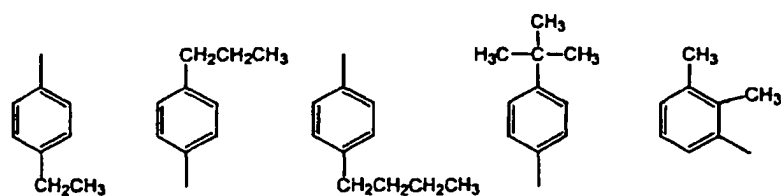


15



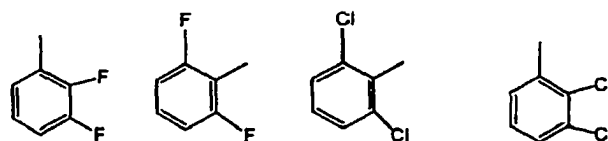
20

25

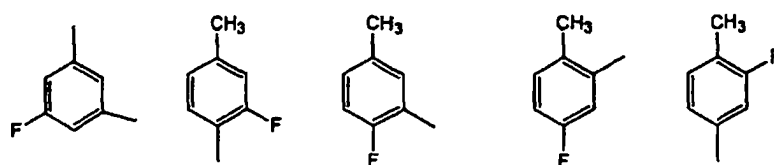


30

35

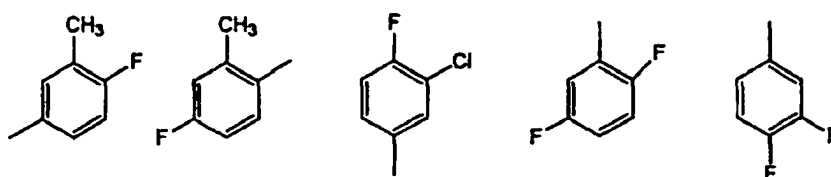


40

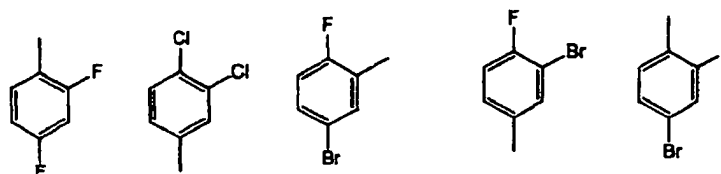


45

50

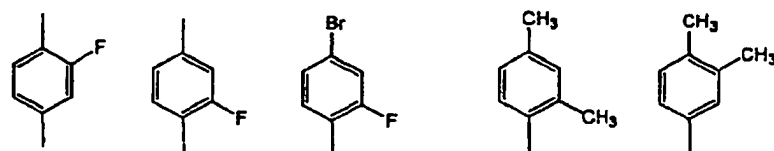


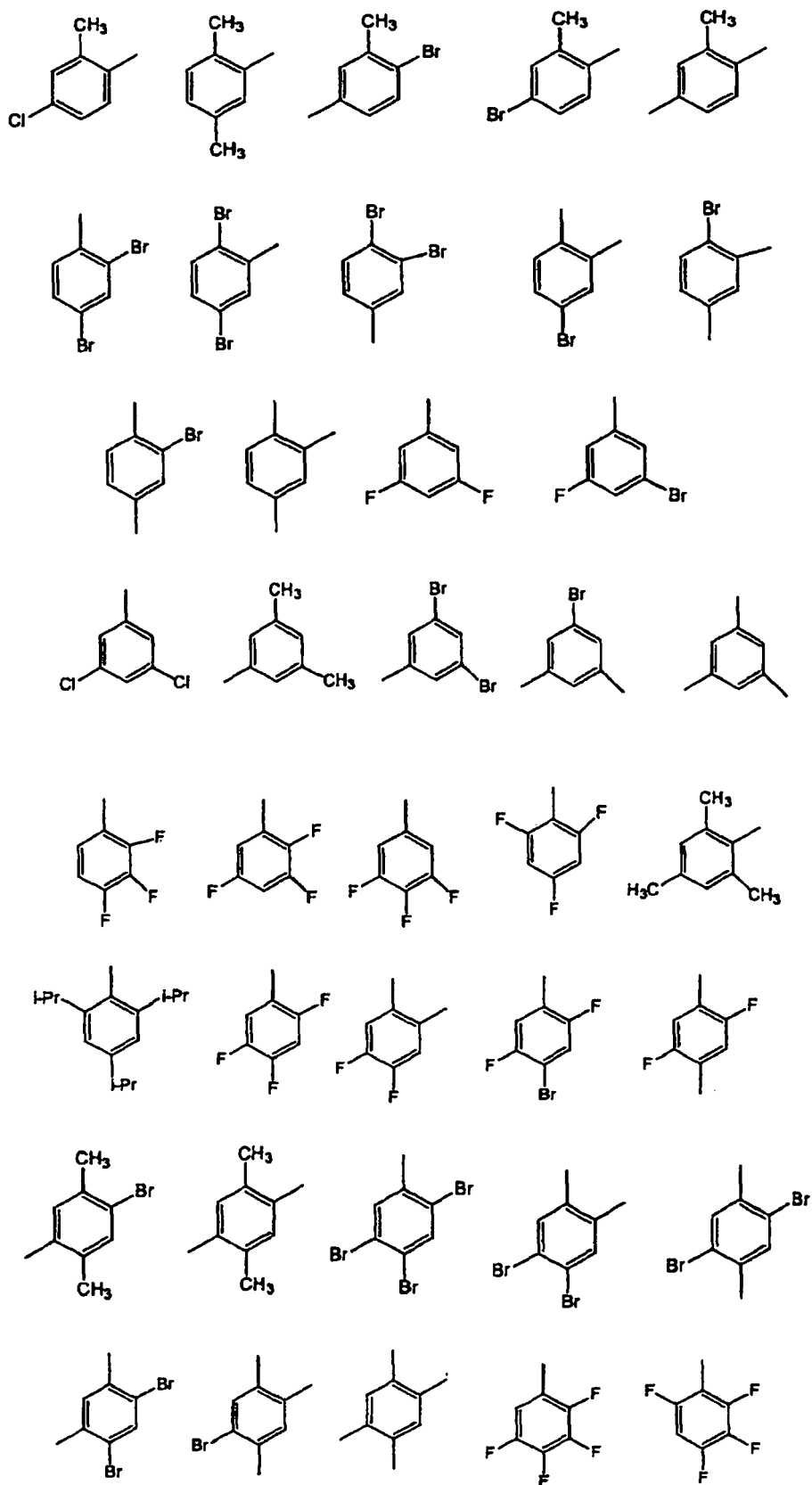
55

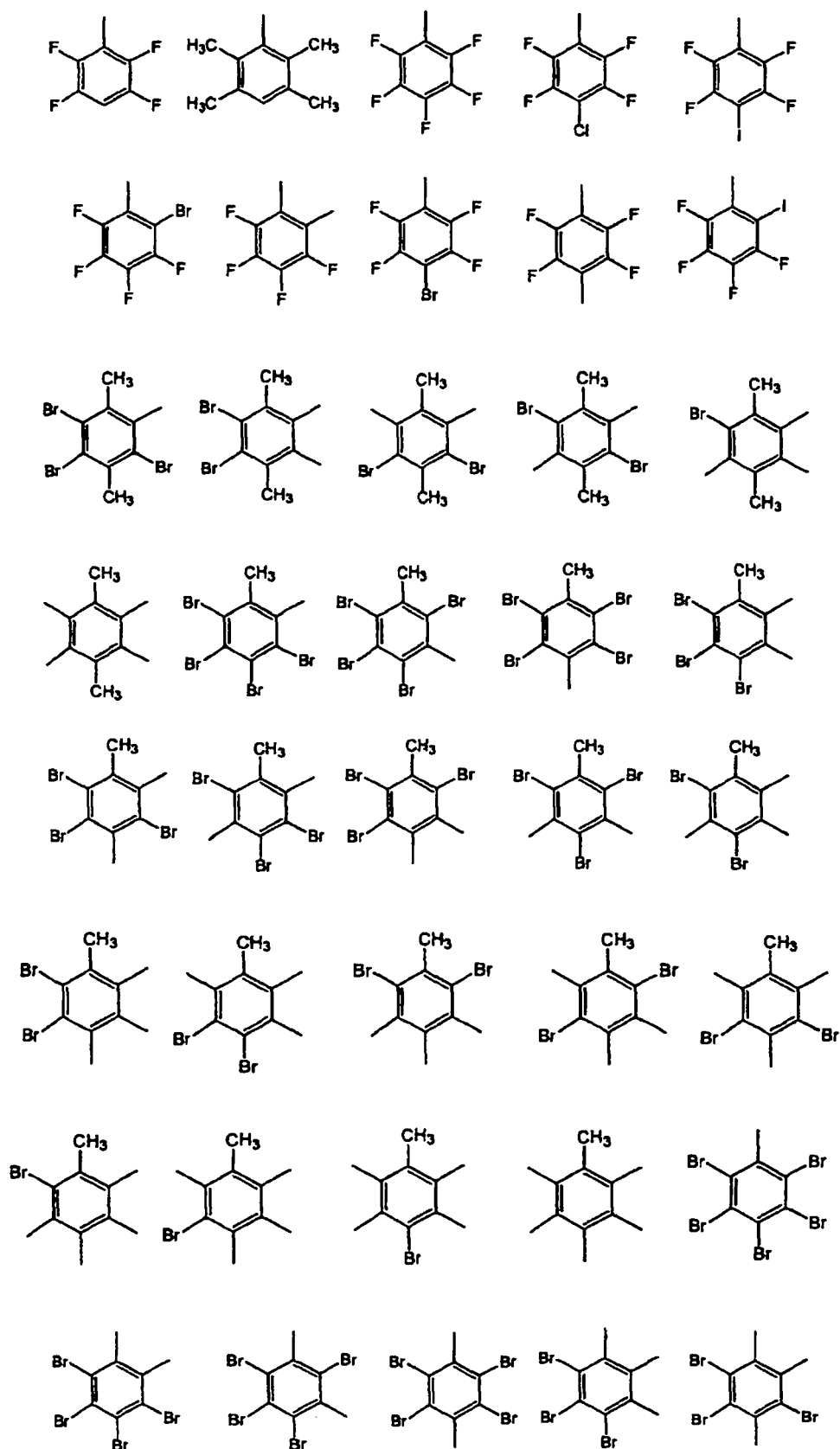


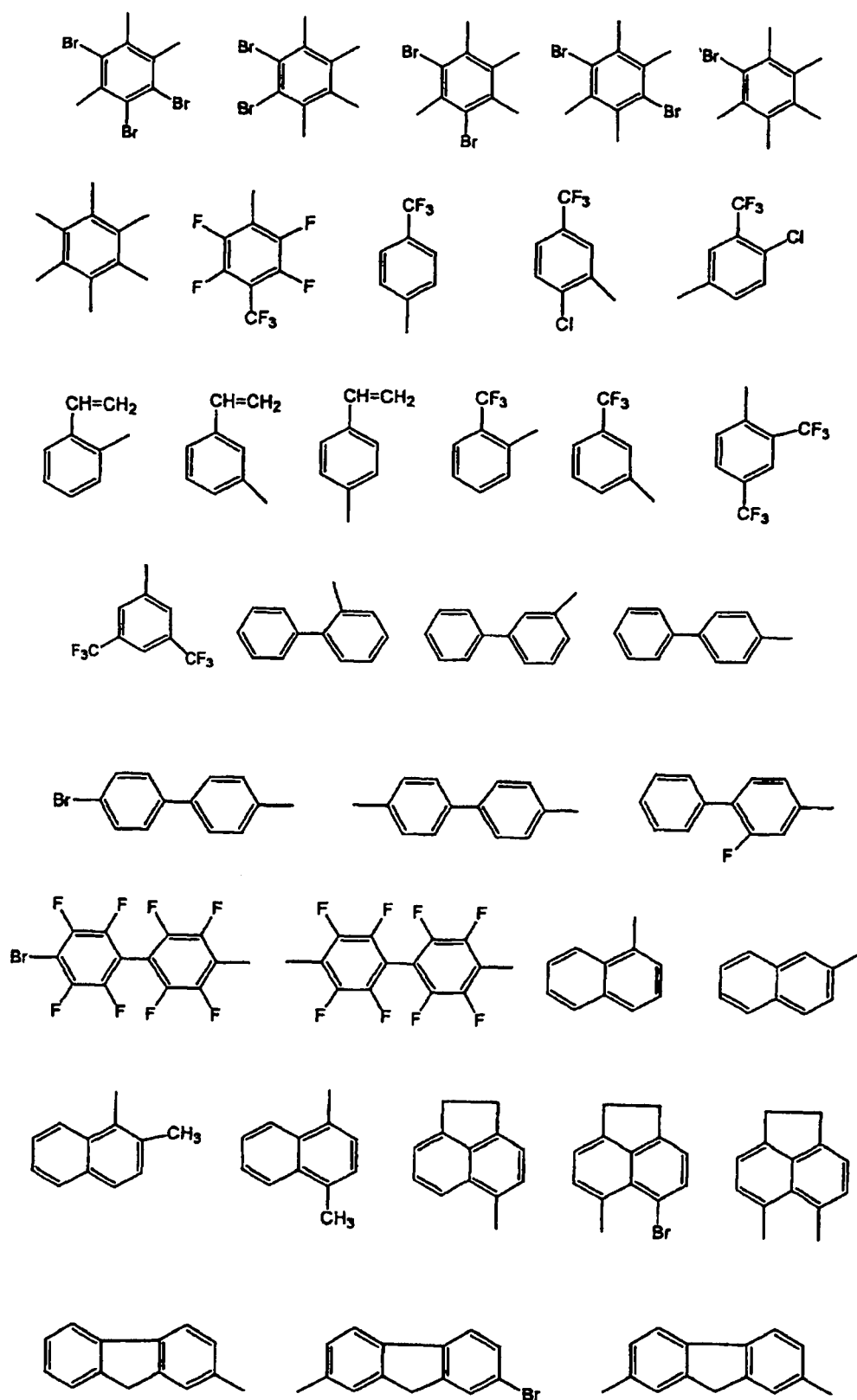
60

65

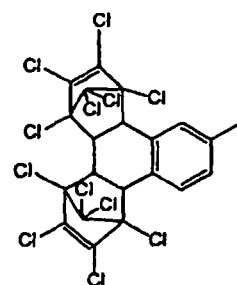
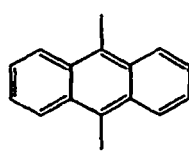
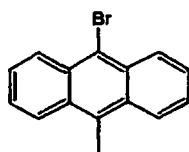
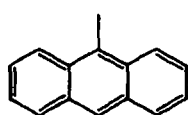




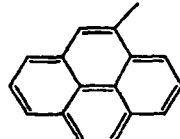
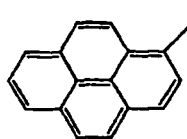
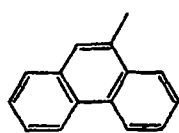




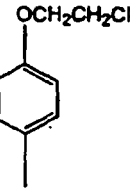
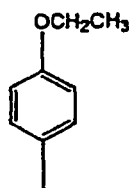
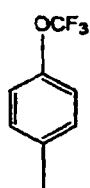
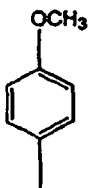
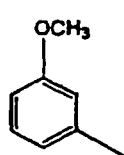
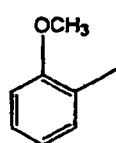
5



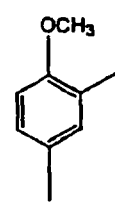
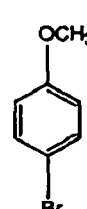
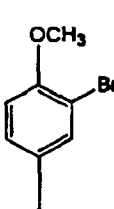
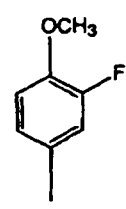
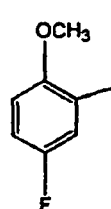
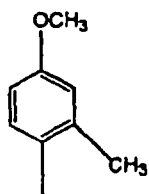
10



15

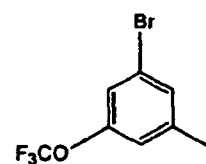
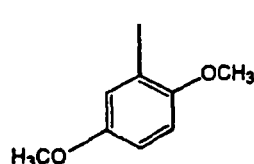
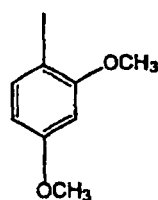
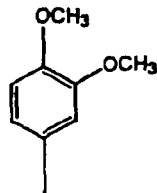


20



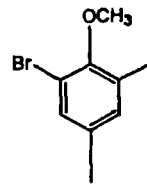
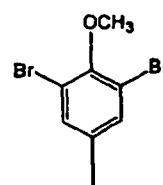
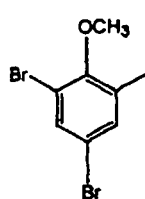
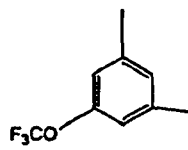
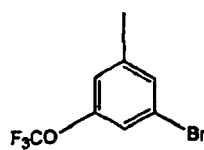
25

30



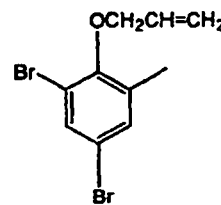
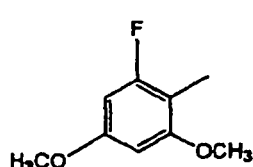
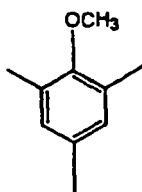
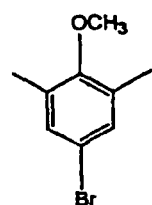
35

40



45

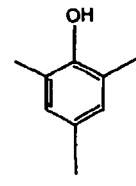
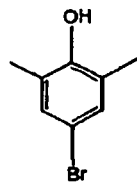
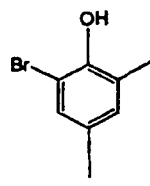
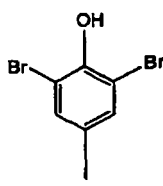
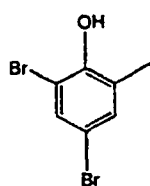
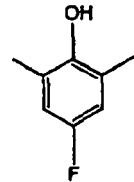
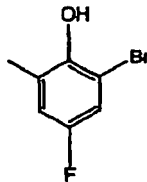
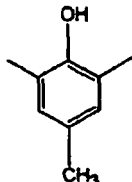
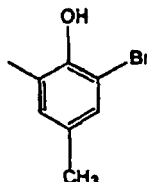
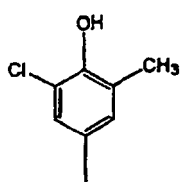
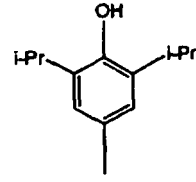
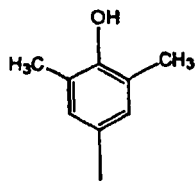
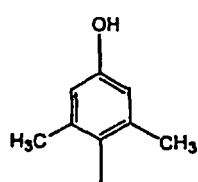
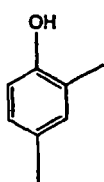
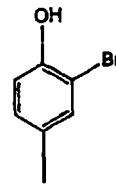
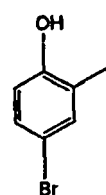
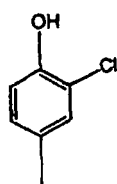
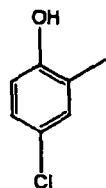
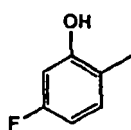
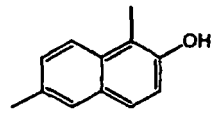
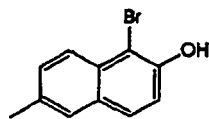
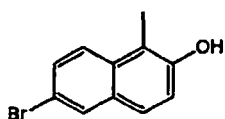
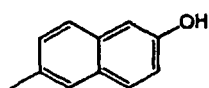
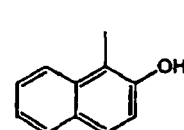
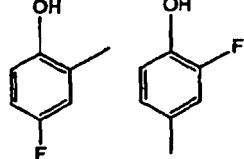
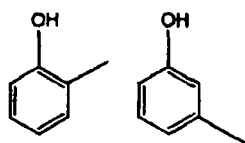
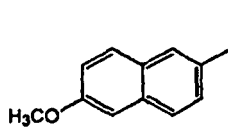
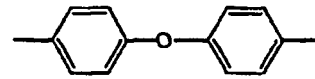
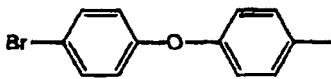
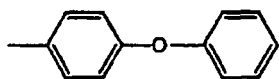
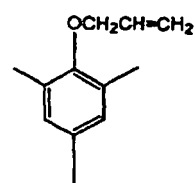
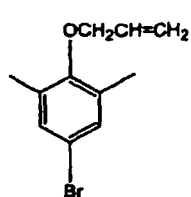
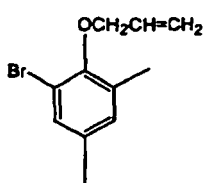
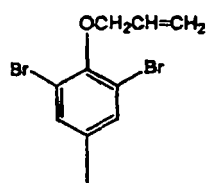
50



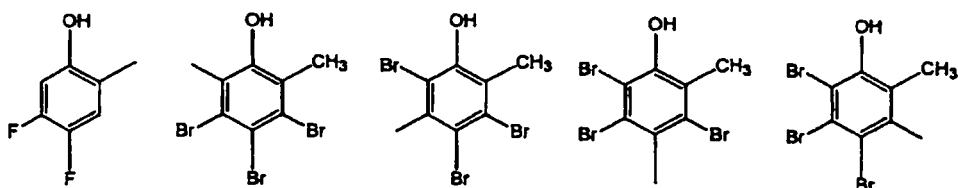
55

60

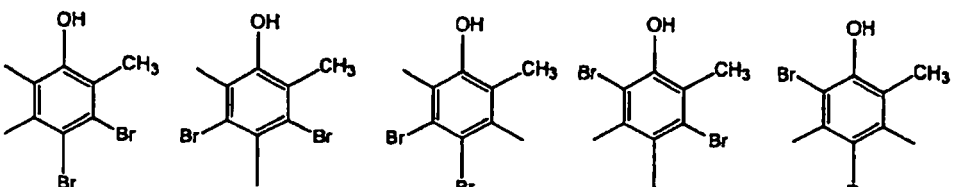
65



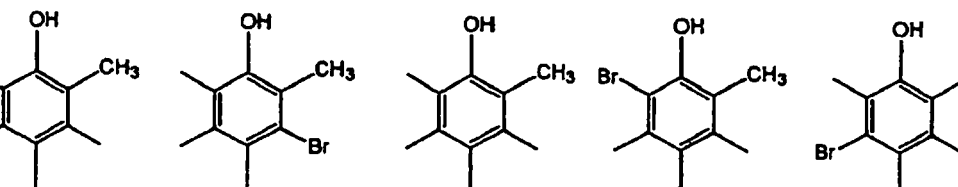
5



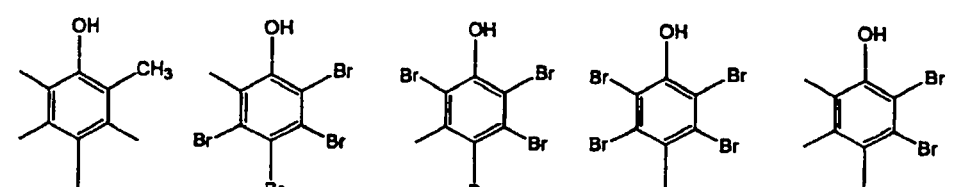
10



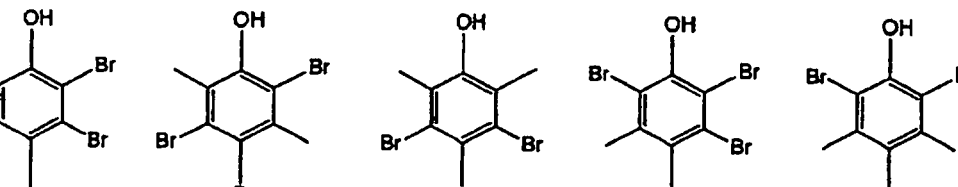
15



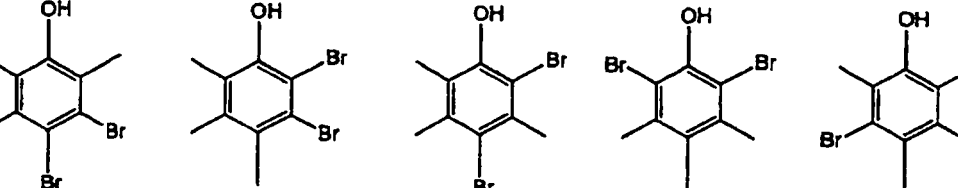
20



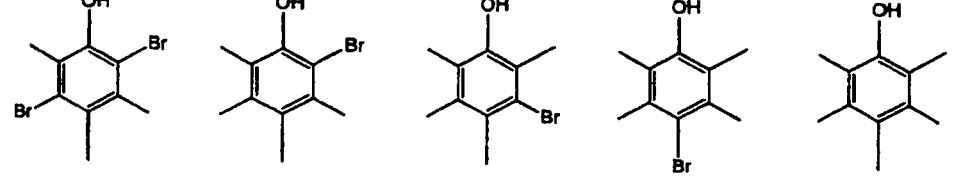
25



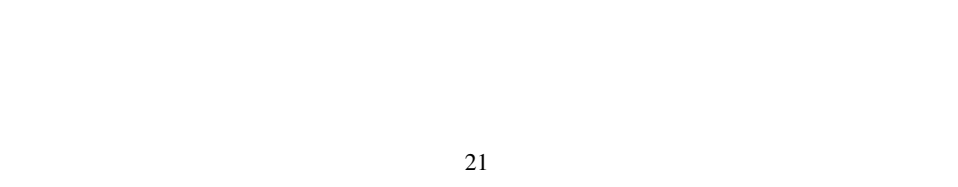
30



40



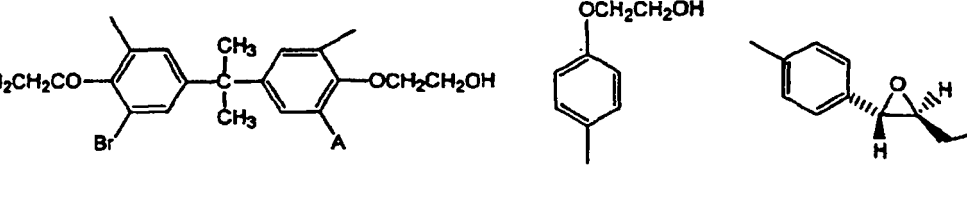
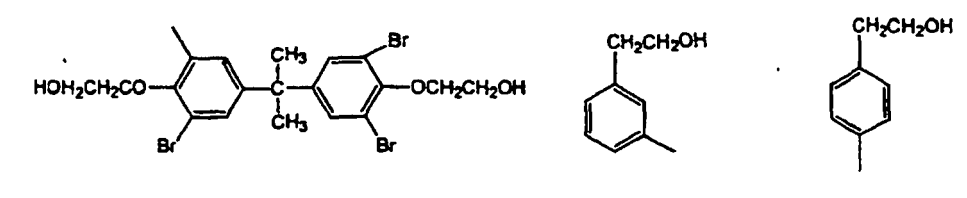
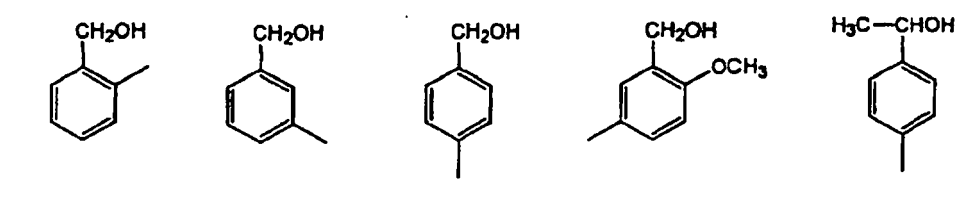
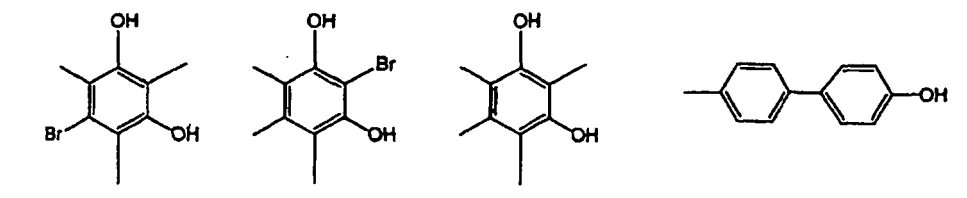
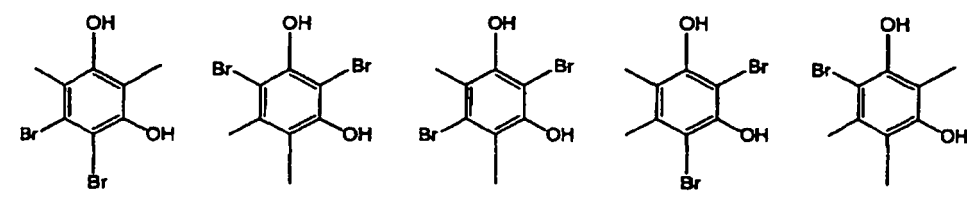
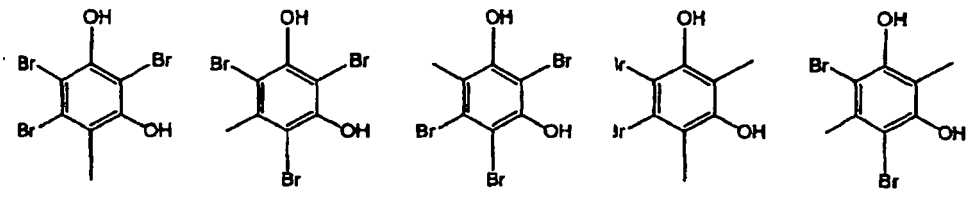
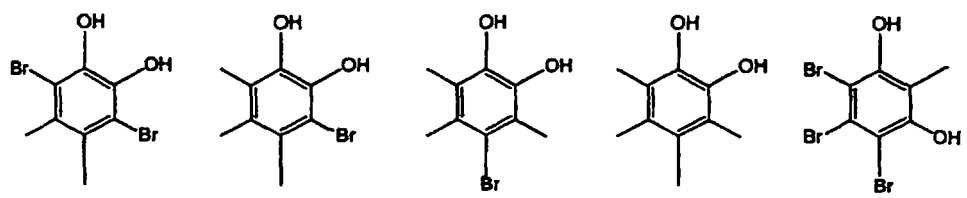
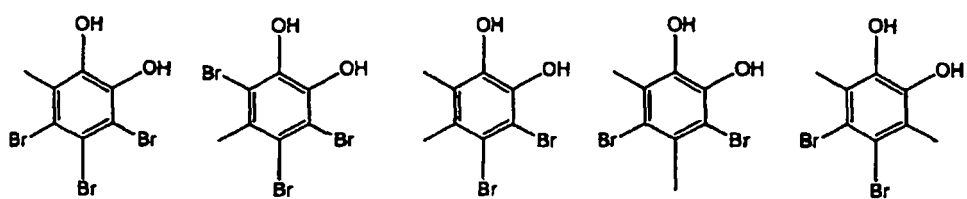
50

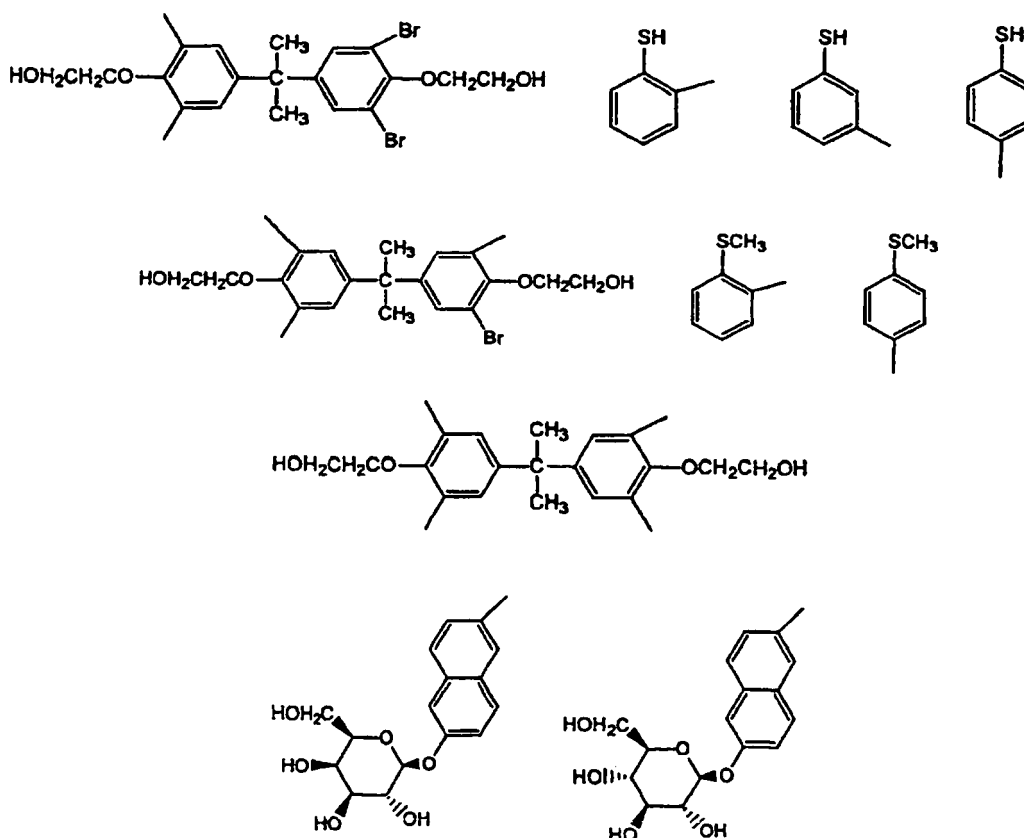


55

60

65

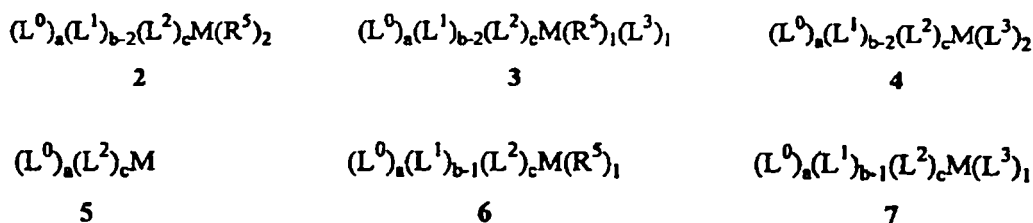




Los grupos funcionales son heteroátomos de los grupos 1-17 de la tabla periódica solos o conectados a otros elementos por interacciones covalentes o de otro tipo tales como iónicas, fuerzas de van der Waals o enlace de hidrógeno. Los ejemplos de grupos funcionales incluyen ácido carboxílico, haluro de ácido, éster carboxílico, sal carboxílica, anhídrido carboxílico, aldehído y sus análogos calcógenos (grupo 14), alcohol y fenol, éter, peróxido e hidroperóxido, amida carboxílica, hidrazida e imida, amidina y otros análogos nitrogenados de amidas, nitrilo, amina e imina, azo, nitró, otros compuestos nitrogenados, ácidos de azufre, ácidos de selenio, tioles, sulfuros, sulfóxidos, sulfonas, fosfinas, fosfatos, otros compuestos de fósforo, silanos, boranos, boratos, alanos, aluminatos. También se puede considerar que los grupos funcionales incluyen ampliamente soportes polímeros orgánicos o material de soporte inorgánico tal como alúmina y sílice.

La nomenclatura del recuento de electrones d, ligandos aniónicos, ligandos neutros y estados de oxidación usada aquí se describe ampliamente en los textos: Hegedus, L.S. *Transition Metals in the Synthesis of Complex Organic Molecules* 2nd Ed, University Science Press, 1999, Sausalito, CA. y Collman, J.P. *et al. Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*. University Science Press, 1987, Sausalito, CA.

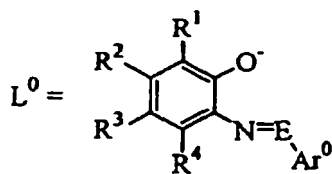
Los compuestos de metal y E-fenóxido preferidos incluyen los representados por las siguientes fórmulas.



en las que:

M se selecciona de los grupos 3-11 de la tabla periódica, preferiblemente el grupo 4 ó 10, más preferiblemente Ti o Ni.

L^0 representa un ligando E-fenóxido representado por la fórmula:



L^1 representa un ligando aniónico formal;

L^2 representa un ligando neutro formal;

L^3 representa un ligando aniónico formal que comprende un grupo funcional;

a es mayor que o igual que 1, preferiblemente a = 1, 2, 3 ó 4, preferiblemente a = 1 ó 2;

b es mayor que o igual que 0, preferiblemente b es 0, 1, 2, 3, 4, 5 ó 6, más preferiblemente

b = 0, 1 ó 2, con la condición de que b no es 0 ó 1 en la fórmula 2, 3 ó 4 y b no es 0 en la fórmula 6 ó 7;

c es mayor que o igual que 1, preferiblemente c = 1, 2, 3 ó 4, más preferiblemente 1 ó 2;

E es nitrógeno;

N es nitrógeno;

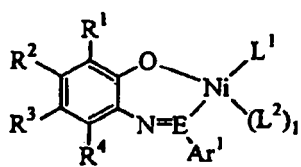
O es oxígeno;

Ar^0 es un areno;

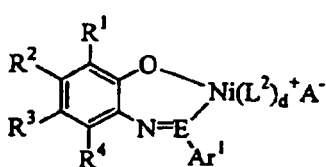
R^1 - R^4 se selecciona cada uno independientemente de hidrógeno, un hidrocarbilo, un hidrocarbilo sustituido o un grupo funcional, con la condición de que R^3 y R^4 no formen un anillo de naftilo; y

R^5 es un hidruro, un hidrocarbilo o un hidrocarbilo sustituido.

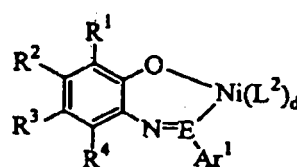
Los compuestos metálicos con E-fenóxido adicionales preferidos incluyen los representados por las siguientes fórmulas:



8



9



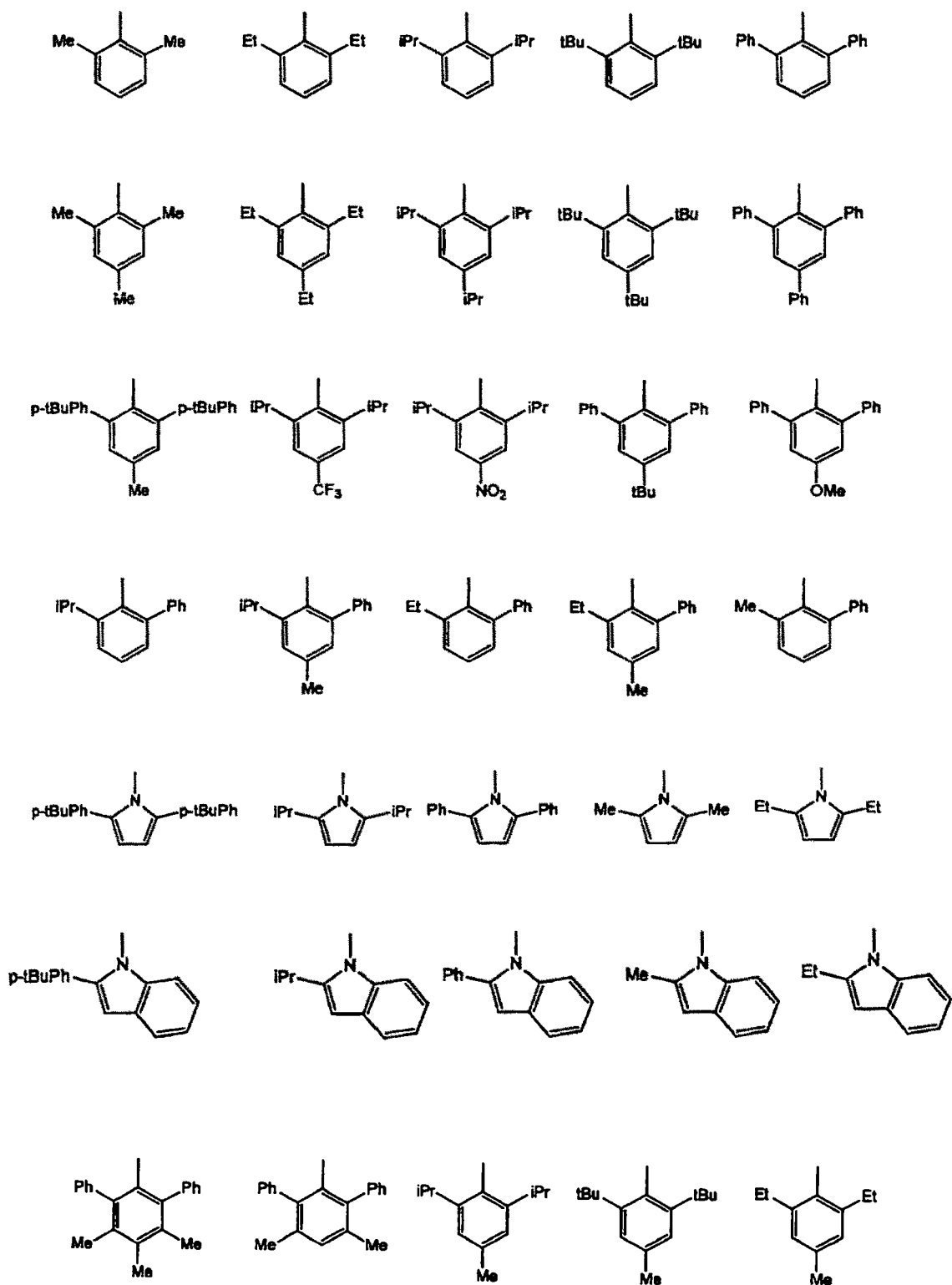
10

E es nitrógeno;

N es nitrógeno;

O es oxígeno;

Ar¹ es areno; preferiblemente uno o más de:



R¹-R⁴ se selecciona cada uno independientemente de hidrógeno, un hidrocarbilo, un hidrocarbilo sustituido o un grupo funcional, con la condición de que R³ y R⁴ no formen un anillo de naftilo;

L¹ representa un ligando aniónico formal;

L^2 representa un ligando neutro formal;

“d” es igual a 1, 2 ó 3, preferiblemente 2;

5 A^- es un anión que puede coordinarse o no al Ni o puede coordinarse débilmente al N; A^- puede ser un anión no coordinante, un hidrocarburo sustituido o un grupo funcional, preferiblemente A^- comprende uno o más haluros, carboxilatos, fosfatos, sulfatos, sulfonatos, boratos, aluminatos, alcóxidos, tioalcóxidos, hidrocarburos aniónicos sustituidos o complejos de metal aniónicos;

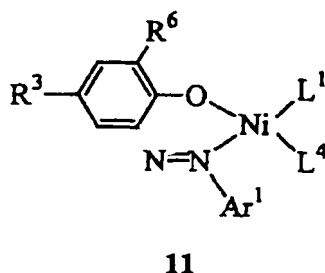
10 Z^+ es un catión, preferiblemente un metal o complejo de metal de los grupos 1, 2, 11 ó 12.

Preferiblemente el compuesto metálico contiene al menos un ligando neutro formal coordinado al metal además de al nitrógeno o fósforo del ligando o ligandos E-fenóxido.

15 Los compuestos de níquel contienen un ligando E-fenóxido y al menos un ligando neutro formal. El resto de los ligandos en la esfera de coordinación del compuesto metálico son tales que el compuesto alcanza un recuento de electrones d de 14-18. El compuesto de níquel puede ser neutro o una especie cargada con un contraión adecuado.

20 Los compuestos metálicos preferidos incluyen los que contienen un ligando azo-fenóxido, un ligando neutro formal y un ligando aniónico formal.

Los compuestos metálicos con azo-fenóxido adicionales preferidos se representan por la fórmula 11 y sus estereoisómeros:



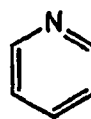
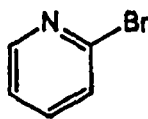
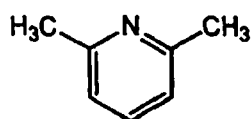
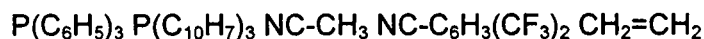
40 L^1 representa un ligando aniónico formal;

R^3 es hidrógeno, un hidrocarbilo, un hidrocarbilo sustituido o un grupo funcional;

45 R^6 es $C(R^7)_e$, $e = 2$ ó 3 , R^7 es un hidrocarburo, un hidrocarburo sustituido o un grupo funcional, dos grupos R^7 pueden ser parte de un anillo areno común cuando $e = 2$. Los ejemplos no limitantes preferidos de R^6 incluyen t-butilo, adamantilo, fenilo, naftilo, antracenilo.

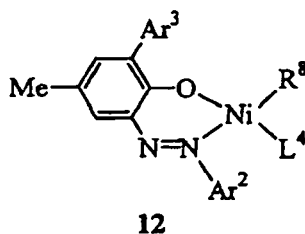
Ar^1 es un areno;

50 L^4 es un ligando neutro formal, coordinado al níquel además de al nitrógeno del ligando azo-fenóxido, basado en carbono, nitrógeno o fósforo, preferiblemente uno o más alcanos, alquinos, nitrilos, piridinas, aril-fosfinas e iluros de fósforo. Los ejemplos no limitantes preferidos de L^4 incluyen:



65

Los compuestos azo-fenóxido particularmente preferidos se representan por la fórmula 12:



en la que:

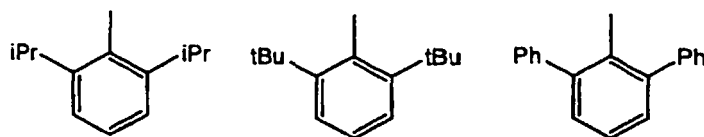
L⁴ representa un ligando neutro formal basado en carbono, nitrógeno o fósforo, preferiblemente uno o más alquenos, alquinos, nitrilos, piridinas, aril-fosfinas y/o iluros de fósforo;

R⁸ representa un ligando aniónico formal que puede ser hidrógeno o un hidrocarburo, preferiblemente un hidruro, metilo, etilo, trimetilsililmetilo, trimetilsililo, fenilo, naftilo, alilo, bencilo;

Ar² es un grupo fenilo sustituido en las posiciones 2 y 6 por hidrocarburos 2°, hidrocarburos 2° sustituidos, hidrocarburos 3°, hidrocarburos 3° sustituidos o arenos;

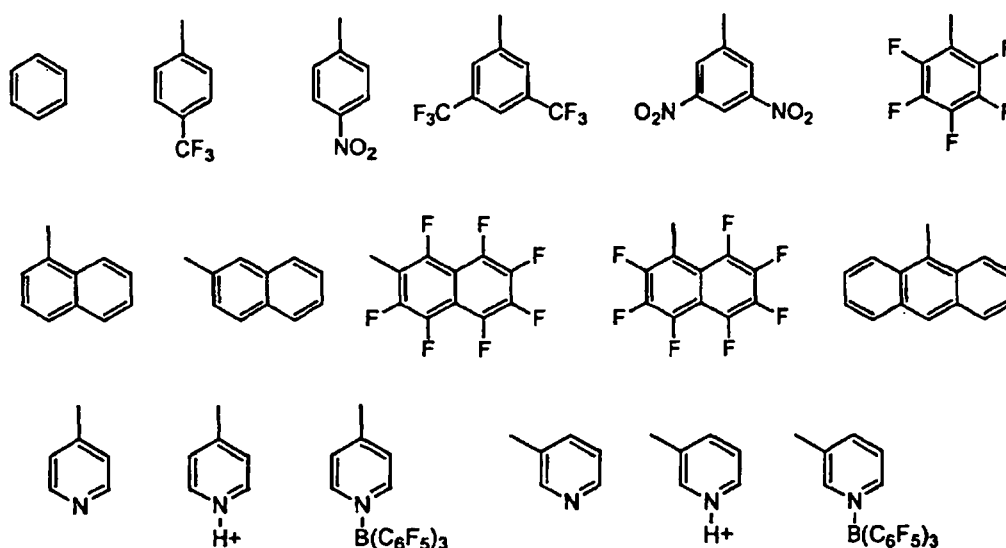
Me es metilo.

Los ejemplos no limitantes preferidos de Ar² incluyen:



Para los propósitos de esta invención, cuando se usan los términos 2° y 3°, se da a entender que el hidrocarburo es 2° o 3° antes de la sustitución en el anillo de areno. Por ejemplo, en las estructuras anteriores el iPr es 2° y el tBu es 3°.

Ar³ es un areno. Los ejemplos no limitantes preferidos de Ar³ incluyen:



En otra realización preferida los compuestos catalíticos descritos en la presente memoria se pueden usar combinados con otros catalizadores de polimerización y/u oligomerización. En una realización preferida los presentes compuestos catalíticos se usan combinados con compuestos catalíticos descritos en cualquiera de las siguientes referencias:

1. **Younkin, T.R.; Connor, E.F.; Henderson, J.I.; Friederich, S.K.; Grubbs, R.H.; Bansleben, D.A.** *Science* 2000, 287, 460

2. **Wang, C. Friederich, S.; Younkin, T.R.; Li, R.T.; Grubbs, R.H.; Bansleben, D.A.; Day, M.W.** *Organometallics* 1998, 17, 3149.

3. **Johnson, L.K.; Bennett, A.M.A.; Wang, L.; Parthasarathy, A.; Hauptman, E.; Simpson, R.D.; Feldman, J.; Coughlin, E.B.** documento WO 98/30609

4. **Bansleben, D.A.; Friederich, S.K.; Younkin, T.R.; Grubbs, R.H.; Wang, C.; Li, R.T.** documento WO 98/42664

5. **Bansleben, D.A.; Friederich, S.K.; Younkin, T.R.; Grubbs, R.H.; Wang, C.; Li, R.T.** documento WO 98/42665

6. **Bansleben, D.A.; Connor, E.F.; Grubbs, R.H.; Henderson, J.I.; Younkin, T.R.; Nadjadi, A.R.** documento WO 2000/56786

7. **Bansleben, D.A.; Connor, E.F.; Grubbs, R.H.; Henderson, J.I.; Younkin, T.R.; Nadjadi, A.R.** documento WO 2000/56787

8. **Bansleben, D.A.; Friedrich, S.K.; Grubbs, R.H.; Li, R.T.; Connor, E.F.; Roberts, W.P.** documento WO 2000/56781

9. **Hicks, F.; Brookhart, M.** *Organometallics* 2001, 20, 3217

10. **Connor, E.F.; Younkin, T.R.; Henderson, J.I.; Hwang, S.; Grubbs, R.H.; Roberts, W.P.; Litzau, J.J., J. Pol. Sci. A.** 2002, 40, 2842

11. **Schroeder, D.L.; Keim, w.; Zuideveld, M.A.; Mecking, S.** *Macromolecules*, 2002, 35, 6071

12. **Matsui, S.; Nitabaru, M.; Tsuru, K.; Fujita, T.; Suzuki, Y.; Takagi, Y.; Tanaka, H.** documento EP 0 990 664 A1

13. **Laali, K.; Szele, I.; Zollinger, H., Helvetica Chimica Acta** 1983, 66, 1737

14. **Petrillo, G.; Novi, M.; Garbarino, G.; Filiberti, M., Tetrahedron** 1989, 45, 7411

15. Documento WO 98/30609

16. **Grubbs** (*Science* 2000; 287, 460; *Organometallics* 1998, 17, 3149; *J. Pol. Sci. A.* 2002, 40, 2842)

17. Documento WO 98/42665

18. Documento WO 2000/56786

19. Documento WO 2000/56787

20. Documento WO 2000/56781

21. Documento WO 98/30609.

Activadores y métodos de activación para compuestos catalíticos

Un activador se define como cualquier combinación de reactivos que aumenta la velocidad a la que un compuesto metálico, que contiene al menos un ligando E-fenóxido y un ligando neutro formal, oligomeriza o polimeriza monómeros insaturados, tales como olefinas. Un activador también puede afectar al peso molecular, grado de ramificación, contenido de comonomero u otras propiedades del oligómero o polímero. Los compuestos E-fenóxidos de acuerdo con la invención se pueden activar para la catálisis de la oligomerización y/o polimerización de cualquier forma suficiente para permitir la oligomerización por coordinación o catiónica y/o polimerización por coordinación o catiónica.

Hablando en general, los catalizadores de oligomerización y/o polimerización de olefinas satisfactorios contienen un ligando aniónico formal, tal como hidruro o hidrocarbilo, con un sitio de coordinación (cis) adyacente accesible para un monómero insaturado. La coordinación de un monómero insaturado al sitio de coordinación cis permite una reacción de inserción migratoria para formar un metal-alquilo. La repetición de este proceso produce el crecimiento de

la cadena. Por lo tanto un activador es cualquier combinación de reactivos que facilita la formación de un compuesto de metal de transición que contiene, además de al menos un ligando E-fenóxido, olefina coordinada cis e hidruro o hidrocarbilo.

- 5 Cuando el compuesto E-fenóxido contiene al menos un ligando hidruro o hidrocarbilo, la activación se puede lograr por eliminación de los ligandos aniónicos o neutros formales con mayor afinidad de unión que el monómero insaturado. Este proceso de eliminación, llamado también abstracción, puede tener una velocidad cinética que sea o no primer orden con respecto al activador. Los activadores que eliminan ligandos aniónicos formales se denominan activa-
10 dores ionizantes. Los activadores que eliminan ligandos neutros formales se denominan activadores no ionizantes. Los activadores normalmente son ácidos de Lewis fuertes que pueden tener la función de activador ionizante o no ionizante.

- 15 Cuando el compuesto E-fenóxido no contiene al menos un ligando hidruro o hidrocarbilo, entonces la activación puede ser un proceso de una etapa o múltiples etapas. Una etapa en este procedimiento incluye coordinar un hidruro o grupo hidrocarbilo al compuesto metálico. Una etapa de activación separada es eliminar los ligandos aniónicos o neutros formales con mayor afinidad de unión que el monómero insaturado. Estas etapas de activación pueden ocurrir en serie o en paralelo. Estas etapas pueden ocurrir en presencia de la olefina. Estas etapas pueden ocurrir antes de la exposición a la olefina. Es posible más de una secuencia de etapas de activación para lograr la activación.

- 20 El activador también puede actuar para coordinar un hidruro o grupo hidrocarbilo al compuesto metálico, que contiene al menos un ligando E-fenóxido y un ligando neutro formal. Cuando el compuesto E-fenóxido no contiene al menos un ligando hidruro o hidrocarbilo pero contiene al menos un ligando de grupo funcional, la activación se puede realizar por sustitución del grupo funcional con un hidruro, grupo hidrocarbilo o hidrocarbilo sustituido. Esta sustitución se puede realizar con reactivos de hidruro o alquilo adecuados de los grupos de elementos 1, 2, 12, 13 como se conoce en la técnica. Para lograr la activación, puede ser necesario eliminar también los ligandos aniónicos o
25 neutros formales con mayor afinidad de unión que el monómero insaturado.

Los activadores alumoxano y alquil-aluminio son capaces de activación por alquilación y abstracción.

- 30 El activador también puede actuar para coordinar un hidruro o grupo hidrocarbilo al compuesto de metal, que contiene al menos un ligando E-fenóxido y un ligando neutro formal. Si el compuesto E-fenóxido no contiene ligandos aniónicos formales, entonces se puede coordinar un hidruro, hidrocarbilo o hidrocarbilo sustituido a un metal usando reactivos electrófilos de transferencia de protón o alquilo representados por $H^+(LB)_nA^-$, $(R^9)^+(LB)_nA^-$. R^9 es un hidrocarbilo o un hidrocarbilo sustituido; LB es una base de Lewis, $n = 0, 1$ ó 2 . Los ejemplos no limitantes de bases de Lewis preferidas son éter dietílico, éter dimetilico, etanol, metanol, agua, acetonitrilo, N,N-dimetilanilina. A- es un anión preferiblemente un hidrocarbilo sustituido, un grupo funcional o un anión que no se coordina. Los ejemplos no limitantes de A^- incluyen haluros, carboxilatos, fosfatos, sulfatos, sulfonatos, boratos, aluminatos, alcóxidos, tioalcóxidos, hidrocarburos aniónicos sustituidos, complejos metálicos aniónicos.

A. Activadores de alumoxano y alquil-aluminio

- 40 En una realización, se usan uno o más alumoxanos como activador en la composición catalítica de la invención. Los alumoxanos, llamados a veces aluminosanos en la técnica, en general son compuestos oligómeros que contienen subunidades de $-Al(R)-O-$, en las que R es un grupo alquilo. Los ejemplos de alumoxanos incluyen metilalumoxano (MAO), metilalumoxano modificado (MMAO), etilalumoxano e isobutilalumoxano. Los alquilalumoxanos y alquila-
45 lumoxanos modificados son adecuados como activadores de catalizador cuando el ligando que se puede abstraer es un haluro. También se pueden usar mezclas de diferentes alumoxanos y alumoxanos modificados. Para descripciones más detalladas véase las patentes de EE.UU. 4.665.208, 4.952.540, 5.041.584, 5.091.352, 5.206.199, 5.204.419, 4.874.734, 4.924.018, 4.908.463, 4.968.827, 5.329.032, 5.248.801, 5.235.081, 5.157.137, 5.103.031 y EP 0 561 476 A1, EP 0 279 586 B1, EP 0 516 476 A, EP 0 594 218 A1 y WO 94/10180.

- 50 Cuando el activador es un alumoxano (modificado o no modificado), algunas realizaciones seleccionan la cantidad máxima de activador con un exceso molar de 5000 veces de Al/M frente al precursor de catalizador (por sitio catalítico del metal). La relación molar mínima de activador a precursor de catalizador normalmente es 1:1.

- 55 Los alumoxanos se pueden producir por hidrólisis del respectivo compuesto de trialquilaluminio. Los MMAO se pueden producir por hidrólisis de trimetilaluminio y un trialquilaluminio superior tal como triisobutilaluminio. Los MMAO normalmente son más solubles en disolventes alifáticos y más estables durante el almacenamiento. Hay una variedad de métodos para preparar alumoxano y alumoxanos modificados, y se describen ejemplos no limitantes de ellos en las patentes de EE.UU. n° 4.665.208, 4.952.540, 5.091.352, 5.206.199, 5.204.419, 4.874.734, 4.924.018, 4.908.463, 4.968.827, 5.308.815, 5.329.032, 5.248.801, 5.235.081, 5.157.137, 5.103.031, 5.391.793, 5.391.529, 5.693.838, 5.731.253, 5.731.451, 5.744.656, 5.847.177, 5.854.166, 5.856.256 y 5.939.346 y publicaciones europeas EP-A-0 561 476, EP-B1-0 279 586, EP-A-0 594-218 y EP-B1-0 586 665, y publicaciones PCT WO 94/10180 y WO 99/15534, todas las cuales se incorporan en su totalidad en esta memoria por referencia. Puede ser preferible usar un metilalumoxano transparente a la vista. Un alumoxano turbio o gelificado se puede filtrar para producir una solu-
60 ción transparente o el alumoxano transparente se puede decantar de la solución turbia. Otro alumoxano preferido es un cocatalizador de metilalumoxano modificado (MMAO) de tipo 3A preferido (disponible en el comercio en Akzo Chemicals, Inc. con el nombre comercial *Modified Methylalumoxane type 3A*, cubierto por el número de patente US 5.041.584).

ES 2 294 519 T3

Los compuestos de alquilaluminio u organoaluminio que se pueden usar como activadores (o depuradores) incluyen trimetilaluminio, trietilaluminio, triisobutilaluminio, tri-n-hexilaluminio, tri-n-octilaluminio y similares.

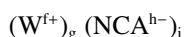
B. Activadores ionizantes

Está dentro del alcance de esta invención el uso de un activador ionizante o estequiométrico, neutro o iónico, tal como terakis(pentafluorofenil)borato de tri(n-butil)amonio, un precursor metaloide de trisperfluorofenilborano o un precursor metaloide de trisperfluoronaftilborano, aniones heteroborano polihalogenados (documento WO 98/43983), ácido bórico (patente de EE.UU. n° 5.942.459) o combinaciones de los mismos. También está dentro del alcance de esta invención el uso de activadores neutros o iónicos solos o combinados con activadores de alumoxano o alumoxano modificado.

Los ejemplos de activadores estequiométricos neutros incluyen boro, telurio, aluminio, galio e indio trisustituidos o mezclas de los mismos. Los tres grupos sustituyentes se selecciona cada uno independientemente de alquilo, alqueni-
los, halógeno, alquilo sustituidos, arilos, arilhaluros, alcoxi y haluros. Preferiblemente, los tres grupos se seleccionan independientemente de halógeno, compuestos arilos mono o multicíclicos (incluyendo sustituidos con halógenos), al-
quilo y alqueni-
lo y mezclas de los mismos, y se prefieren los grupos alqueni-
lo que tienen 1 a 20 átomos de carbono, grupos alcoxi que tienen 1 a 20 átomos de carbono y grupos arilo
que tienen 3 a 20 átomos de carbono (incluyendo arilos sustituidos). Más preferiblemente, los tres grupos son alquilo
que tienen 1 a 4 grupos carbono, fenilo, naftilo o mezclas de los mismos. Incluso más preferiblemente, los tres grupos
son grupos arilo halogenados, preferiblemente fluorados. Lo más preferiblemente, el activador estequiométrico neutro
es trisperfluorofenilborano o trisperfluoronaftilborano.

Los compuestos activadores estequiométricos iónicos pueden contener un protón activo o algún otro catión aso-
ciado pero no coordinado o coordinado sólo débilmente al ion remanente del compuesto ionizante. Dichos compues-
tos y similares se describen en las publicaciones europeas EP-A-0570982, EP-A-0520732, EP-A-0495375, EP-B1-
0500944, EP-A-0277003 y EP-A-0277004, y patentes de EE.UU. n° 5.153.157, 5.198.401, 5.066.741, 5.206.197,
5.241.025, 5.384.299 y 5.502.124 y solicitud de patente de EE.UU. n° de serie 08/285.380, presentada el 3 de agosto,
1994, todas las cuales se incorporan en su totalidad en esta memoria por referencia.

Los activadores preferidos incluyen un componente catiónico y uno aniónico, y se pueden representar por la si-
guiente fórmula:



W^{f+} es un componente catiónico que tiene la carga $f+$

NCA^{h-} es un anión no coordinante que tiene la carga $h-$

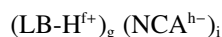
f es un número entero de 1 a 3.

h es un número entero de 1 a 3.

g y h están restringidos por la relación: $(g) \times (f) = (h) \times (i)$.

El componente catiónico, (W^{f+}) puede incluir ácidos de Bronsted tales como protones o bases de Lewis protonadas
o ácidos de Lewis reducibles capaces de protonar o abstraer un resto, tales como un alquilo o arilo, de un metaloceno
análogo o precursor de catalizador que contiene metal de transición del grupo 15, que da como resultado una especie
de metal de transición catiónica.

En una realización preferida, los activadores incluyen un componente catiónico y uno aniónico, y se pueden repre-
sentar por la siguiente fórmula:



en la que:

LB es una base de Lewis neutra;

H es hidrógeno;

NCA^{h-} es un anión no coordinante que tiene la carga $h-$

f es un número entero de 1 a 3,

h es un número entero de 1 a 3,

g y h están restringidos por la relación: $(g) \times (f) = (h) \times (i)$.

ES 2 294 519 T3

El catión activador (W^{f+}) puede ser un ácido de Bronsted, ($LB-H^{f+}$), capaz de donar un protón al precursor catalítico de metal de transición dando como resultado un catión de metal de transición que incluye amonios, oxonios, fosfonios, sililios y mezclas de los mismos, preferiblemente amonios de metilamina, anilina, dimetilamina, dietilamina, N-metilanilina, difenilamina, trimetilamina, trietilamina, N,N-dimetilanilina, metildifenilamina, piridina, p-bromo-N,N-dimetilanilina, p-nitro-N,N-dimetilanilina, fosfonios de trietilfosfina, trifenilfosfina y difenilfosfina, oxonios de éteres tales como éter dimetilico, éter dietílico, tetrahidrofurano y dioxano, sulfonios de tioéteres, tales como tioéteres dietílicos y tetrahidrotiofeno y mezclas de los mismos.

El catión activador (W^{f+}) también puede ser un resto que abstrae tal como plata, carbonio, tropilio, carbenios, ferrocenios y mezclas, preferiblemente carbonios y ferrocenios. Lo más preferiblemente (W^{f+}) es trifenil-carbonio o N,N-dimetilanilinio.

El componente aniónico (NCA^{h-}) incluye los que tienen la fórmula $[T^{j+}Q_k]^{h-}$ en la que j es un número entero de 1 a 3; k es un número entero de 2 a 6; k - j = h; T es un elemento seleccionado del Grupo 13 ó 15 de la tabla periódica de los elementos, preferiblemente boro o aluminio, y Q es independientemente un hidruro, dialquilamido con o sin puente, haluro, alcóxido, arilóxido, hidrocarbilo, hidrocarbilo sustituido, halógenocarbilo, halógenocarbilo sustituido y radicales hidrocarbilo sustituidos con halógeno, y dicho Q tiene hasta 20 átomos de carbono con la condición de que Q sea un haluro no más de una vez. Preferiblemente, cada Q es un grupo hidrocarbilo fluorado que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, más preferiblemente cada Q es un grupo arilo fluorado y lo más preferiblemente cada Q es un grupo arilo pentafluorado. Los ejemplos de (NCA^{h-}) también incluyen los compuestos de diboro como se describen en la patente de EE.UU. n.º 5.447.895, que se incorpora en su totalidad en esta memoria por referencia.

En la técnica se conocen aniones adecuados adicionales y serán adecuados para usar con los catalizadores de la invención. Véase en particular, las patentes de EE.UU. 5.278.119 y los artículos de revisión de S. H. Strauss, "The Search for Larger and More Weakly Coordinating Anions", *Chem. Rev.*, 93, 927-942 (1993) y C. A. Reed, "Carboranes: A New Class of Weakly Coordinating Anions for Strong Electrophiles, Oxidants and Superacids", *Acc. Chem. Res.*, 31, 133-139 (1998).

Los ejemplos ilustrativos pero no limitantes de los compuestos de boro que se pueden usar como un cocatalizador activador en la preparación de los catalizadores mejorados de esta invención son sales de amonio trisustituidas tales como:

tetrafenilborato de trimetilamonio,

tetrafenilborato de trietilamonio,

tetrafenilborato de tripropilamonio,

tetrafenilborato de tri(n-butil)amonio,

tetrafenilborato de tri(t-butil)amonio,

tetrafenilborato de N,N-dimetilanilinio,

tetrafenilborato de N,N-dietilanilinio,

tetrafenilborato de N,N-dimetil-(2,4,6-trimetilanilinio),

tetrakis(pentafluorofenil)borato de trimetilamonio,

tetrakis(pentafluorofenil)borato de trietilamonio,

tetrakis(pentafluorofenil)borato de tripropilamonio,

tetrakis(pentafluorofenil)borato de tri(n-butil)amonio,

tetrakis(pentafluorofenil)borato de tri(sec-butil)amonio,

tetrakis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio,

tetrakis(pentafluorofenil)borato de N,N-dietilanilinio,

tetrakis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetil-(2,4,6-trimetilanilinio),

tetrakis-(2,3,4,6-tetrafluorofenil)borato de trimetilamonio,

tetrakis-(2,3,4,6-tetrafluorofenil)borato de trietilamonio,

tetrakis-(2,3,4,6-tetrafluorofenil)borato de tripropilamonio,

tetrakis-(2,3,4,6-tetrafluorofenil)borato de tri(n-butil)amonio,

5 tetrakis-(2,3,4,6-tetrafluorofenil)borato de dimetil(t-butil)amonio,

tetrakis-(2,3,4,6-tetrafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio,

tetrakis-(2,3,4,6-tetrafluorofenil)borato de N,N-dietilanilinio, y

10 tetrakis-(2,3,4,6-tetrafluorofenil)borato de N,N-dimetil-(2,4,6-trimetilanilinio);

sales de dialquilamonio tales como: tetrakis(pentafluorofenil)borato de di-(i-propil)amonio y tetrakis(pentafluorofenil)borato de dicitlohexilamonio; y sales de fosfonio trisustituidas tales como: tetrakis(pentafluorofenil)borato de trifenilfosfonio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de tri(o-tolil)fosfonio y tetrakis(pentafluorofenil)borato de tri(2,6-dimetilfenil)fosfonio.

Lo más preferiblemente, el activador estequiométrico iónico es el tetra(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio y/o tetra(pentafluorofenil)borato de trifenilcarbenio.

En una realización, también se contemplan los métodos de activación que usan compuestos iónicos ionizantes que no contienen un protón activo pero son capaces de producir un catión catalítico de metaloceno análogo y su anión no coordinante, y se describen en los documentos EP-A-0426637, EP-A-0573403 y patente de EE.UU. 5.387.568, los cuales se incorporan todos en esta memoria por referencia.

La expresión “anión no coordinante” (NCA) significa un anión que, o bien no se coordina con dicho catión, o bien se coordina sólo débilmente con dicho catión, permaneciendo de este modo suficientemente lábil para ser desplazado por una base de Lewis neutra. Aniones no coordinantes “compatibles” son aquellos que no se degradan a la neutralidad cuando el complejo formado inicialmente se descompone. Los aniones no coordinantes útiles de acuerdo con esta invención son los que son compatibles, estabilizan el catión metálico en el sentido de equilibrar su carga iónica, aunque mantienen suficiente labilidad para permitir el desplazamiento por un monómero etilénico o acetilénicamente insaturado durante la polimerización. Estos tipos de cocatalizadores a veces usan triisobutil-aluminio o triocil-aluminio como depurador.

El procedimiento de la invención también puede usar compuestos cocatalizadores o compuestos activadores que inicialmente son ácidos de Lewis neutros pero que forman un complejo metálico catiónico y un anión no coordinante, o un complejo de ion híbrido, tras reacción con los compuestos de la invención. Por ejemplo, el tris(pentafluorofenil)-boro o aluminio actúan para abstraer un ligando hidrocarbilo o hidruro para dar un complejo metálico catiónico de la invención y estabilizar el anión no coordinante, véanse los documentos EP-A-0427697 y EP-A-0520732 para ilustraciones de los compuestos metalocenos del Grupo 4 análogos. Véanse también los métodos y compuestos del documento EP-A-0495375. Para la formación de complejos de ion híbrido usando compuestos del Grupo 4 análogos, véanse las patentes de EE.UU. 5.624.878; 5.486.632; y 5.527.929.

En la técnica se conocen ácidos de Lewis neutros adicionales y son adecuados para abstraer ligandos aniónicos formales. Véase en particular el artículo de revisión de E. Y.-X. Chen y T.J. Marks, “Cocatalysts for Metal-Catalyzed Olefin Polymerization: Activators, Activation Processes, and Structure-Activity Relationships”, *Chem. Rev.*, 100, 1391-1434 (2000).

Cuando el complejo E-fenóxido no contiene al menos un ligando hidruro o hidrocarbilo pero contiene al menos un ligando de grupo funcional, tal como ligandos cloruro, amido o alcoxi, y los ligandos de grupo funcional no son capaces de abstracción ionizante discreta con los compuestos precursores aniónicos ionizantes, estos ligandos de grupo funcional se pueden convertir por reacciones de alquilación conocidas con compuestos organometálicos tales como hidruros de litio o aluminio o alquiles, alquilalumoxanos, reactivos de Grignard, etc. Véanse los documentos EP-A-0500944, EP-A1-0570982 y EP-A1-0612768 para procedimientos análogos que describen la reacción de compuestos de alquilaluminio con compuestos de metaloceno sustituidos con dihaluro análogos antes o con la adición de los compuestos precursores de anión no coordinante activador.

Cuando los cationes de precursores de anión no coordinante son ácidos de Bronsted tales como protones o bases de Lewis protonadas (excluyendo el agua) o ácidos de Lewis reducibles tales como cationes ferroceno o de plata, o cationes de metales alcalinos o alcalinotérreos tales como sodio, magnesio o litio, la relación molar de precursor de catalizador a activador puede ser cualquier relación. También se pueden usar combinaciones de compuestos activadores descritos para la activación. Por ejemplo, el tris(pentafluorofenil)boro se puede usar como metilalumoxano.

65 C. Activadores no ionizantes

Los activadores normalmente son ácidos de Lewis fuertes que pueden tener la función de activador ionizante o no ionizante. Los activadores previamente descritos como activadores ionizantes también se pueden usar como activadores no ionizantes.

La abstracción de ligandos neutros formales se puede lograr con ácidos de Lewis que presentan una afinidad por los ligandos neutros formales. Estos ácidos de Lewis normalmente son insaturados o débilmente coordinados. Los ejemplos de activadores no ionizantes incluyen $R^{10}(R^{11})_3$, en el que R^{10} es un elemento del grupo 13 y R^{11} es un hidrógeno, un hidrocarbilo, un hidrocarbilo sustituido o un grupo funcional. Normalmente, R^{11} es un areno o un areno perfluorado. Los activadores no ionizantes también incluyen compuestos de metal de transición débilmente coordinados tales como complejos de olefina de valencia baja.

Los ejemplos no limitantes de activadores no ionizantes incluyen BMe_3 , BEt_3 , $B(iBu)_3$, BPh_3 , $B(C_6F_5)_3$, $AlMe_3$, $AlEt_3$, $Al(iBu)_3$, $AlPh_3$, $B(C_6F_5)_3$, alumoxano, $CuCl$, $Ni(1,5\text{-ciclooctadieno})_2$.

En la técnica se conocen ácidos de Lewis neutros adicionales y serán adecuados para abstraer ligandos neutros formales. Véase en particular el artículo de revisión de E. Y.-X. Chen y T.J. Marks, "Cocatalysts for Metal-Catalyzed Olefin Polymerization: Activators, Activation Processes, and Structure-Activity Relationships", Chem. Rev., 100, 1391-1434 (2000).

Los ejemplos preferidos de activadores no ionizantes incluyen $R^{10}(R^{11})_3$, en el que R^{10} es un elemento del grupo 13 y R^{11} es un hidrógeno, un hidrocarbilo, un hidrocarbilo sustituido o un grupo funcional. Normalmente, R^{11} es un areno o un areno perfluorado.

Los activadores no ionizantes más preferidos incluyen $B(R^{12})_3$, en el que R^{12} es un areno o un areno perfluorado. Los activadores no ionizantes incluso más preferidos incluyen $B(C_6H_5)_3$ y $B(C_6F_5)_3$. Un activador no ionizante particularmente preferido es $B(C_6F_5)_3$. Los activadores más preferidos son activadores ionizantes y no ionizantes basados en perfluoroarilborano y perfluoroarilboratos tales como $PhNMe_2H^+ B(C_6F_5)_4^-$, $(C_6H_5)_3C^+ B(C_6F_5)_4^-$ y $B(C_6F_5)_3$.

Parece que los activadores de alumoxano y alquil-aluminio pueden actuar para reducir el peso molecular. Sin querer ligarse por la teoría, se cree, no obstante, que en algunas realizaciones el alumoxano o alquil-aluminio pueden afectar al peso molecular o incluso pueden aumentarlo.

En general los compuestos metálicos y el activador combinados se combinan en una relación de aproximadamente 1000:1 a aproximadamente 0,5:1. En una realización preferida los compuestos metálicos y el activador están combinados en una relación de aproximadamente 300:1 a aproximadamente 1:1, preferiblemente de aproximadamente 150:1 a aproximadamente 1:1, para boranos, boratos, aluminatos, etc. la relación es preferiblemente de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 10:1 y para compuestos de alquil-aluminio (tales como cloruro de dietilaluminio combinado con agua) la relación es preferiblemente de aproximadamente 0,5:1 a aproximadamente 10:1.

En una realización preferida la relación del primer catalizador al segundo catalizador o adicional es de 5:95 a 95:5, preferiblemente de 25:75 a 75:25, incluso más preferiblemente de 40:60 a 60:40.

En otra realización las composiciones catalíticas de esta invención incluyen un material de soporte o vehículo. Por ejemplo, el uno o más componentes catalíticos y/o el uno o más activadores pueden estar depositados sobre, en contacto con, vaporizados con, unidos a, o incorporados dentro, adsorbidos o absorbidos en, o sobre uno o más soportes o vehículos.

El material de soporte es cualquiera de los materiales de soporte convencionales. Preferiblemente, el material de soporte es un material de soporte poroso, por ejemplo, talco, óxidos inorgánicos y cloruros inorgánicos. Otros materiales de soporte incluyen materiales de soporte resinosos tales como poliestireno, soportes orgánicos funcionalizados o reticulados, tales como poliolefinas de poliestireno-divinilbenceno o compuestos polímeros, zeolitas, arcillas o cualquier otro material de soporte orgánico o inorgánico y similares, o mezclas de los mismos.

Los materiales de soporte preferidos son óxidos inorgánicos que incluyen los óxidos de metales del grupo 2, 3, 4, 5, 13 ó 14. Los soportes preferidos incluyen sílice, que puede estar deshidratada o no, sílice de pirólisis, alúmina (documento WO 99/60033), sílice-alúmina y mezclas de los mismos. Otros soportes útiles incluyen magnesita, titanita, zirconia, cloruro de magnesio (patente de EE.UU. n.º 5.965.477), montmorillonita (patente europea EP-B1 0511665), filosilicato, zeolitas, talco, arcillas (patente de EE.UU. n.º 6.034.187) y similares. También se pueden usar combinaciones de estos materiales de soporte, por ejemplo, sílice-cromo, sílice-alúmina, sílice-titanita y similares. Los materiales de soporte adicionales pueden incluir los polímeros acrílicos porosos descritos en el documento EP 0767184 B1, el cual se incorpora en esta memoria por referencia. Otros materiales de soporte incluyen nanocompuestos como se describen en el documento PCT WO 99/47598, aerogeles como se describen en el documento WO 99/48605, esferulitas como se describen en la patente de EE.UU. n.º 5.972.510 y perlas polímeras como se describen en el documento WO 99/50311, los cuales se incorporan todos en esta memoria por referencia.

Se prefiere que el material de soporte, más preferiblemente un óxido inorgánico, tenga una superficie específica en el intervalo de aproximadamente 10 a aproximadamente 700 m²/g, un volumen de poros en el intervalo de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 4,0 cc/g y un tamaño medio de partículas en el intervalo de aproximadamente 5 a aproximadamente 500 µm. Más preferiblemente, la superficie específica del material de soporte está en el intervalo de aproximadamente 50 a aproximadamente 500 m²/g, volumen de poros de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 3,5 cc/g y tamaño medio de partículas de aproximadamente 10 a aproximadamente 200 µm. Más preferiblemente, la superficie específica del material de soporte está en el intervalo de aproximadamente 100 a aproximadamente 400

m²/g, volumen de poros de aproximadamente 0,8 a aproximadamente 3,0 cc/g y el tamaño medio de partículas es de aproximadamente 5 a aproximadamente 100 μ m. El tamaño medio de poros del vehículo de la invención normalmente está en el intervalo de 10 a 1000 Å, preferiblemente 50 a aproximadamente 500 Å, y lo más preferiblemente 75 a aproximadamente 350 Å.

5

Monómeros

En una realización preferida los compuestos catalíticos de esta invención se usan para polimerizar u oligomerizar cualquier monómero o monómeros insaturados. Los monómeros preferidos incluyen olefinas C₂ a C₁₀₀, preferiblemente olefinas C₂ a C₆₀, preferiblemente olefinas C₂ a C₄₀, preferiblemente olefinas C₂ a C₂₀, preferiblemente olefinas C₂ a C₁₂. En algunas realizaciones los monómeros preferidos incluyen alfa-olefinas lineales, ramificadas o cíclicas, preferiblemente alfa-olefinas C₂ a C₁₀₀, preferiblemente alfa-olefinas C₂ a C₆₀, preferiblemente alfa-olefinas C₂ a C₄₀, preferiblemente alfa-olefinas C₂ a C₂₀, preferiblemente alfa-olefinas C₂ a C₁₂. Los monómeros olefínicos preferidos pueden ser uno o más de etileno, propileno, buteno, penteno, hexeno, hepteno, octeno, noneno, deceno, dodeceno, 4-metil-penteno-1, 3-metil penteno-1, 3,5,5-trimetil-hexeno-1, y 5-etil-1-noneno.

15

En otra realización, el polímero producido en esta memoria es un copolímero de una o más alfa-olefinas proquirales C₃ a C₃₀ lineales o ramificadas, u olefinas que contienen anillo C₅ a C₃₀ o combinaciones de las mismas capaces de polimerizar con catalizadores estereoespecíficos y no estereoespecíficos. Proquiral, como se usa en esta memoria, se refiere a monómeros que favorecen la formación de polímero isotáctico o sindiotáctico cuando se hacen polimerizar usando catalizador(es) estereoespecífico(s).

20

Los monómeros preferidos también pueden incluir monómeros que contienen grupo aromático, que contienen hasta 30 átomos de carbono. Los monómeros que contienen grupo aromático adecuados comprenden al menos una estructura aromática, preferiblemente de una a tres, más preferiblemente un resto fenilo, indenilo, fluorenilo o naftilo. El monómero que contiene grupo aromático además comprende al menos un doble enlace polimerizable de modo que después de la polimerización, la estructura aromática colgará de la cadena principal de polímero. El monómero que contiene grupo aromático puede estar además sustituido con uno o más grupos hidrocarbilo incluyendo pero no limitado a grupos alquilo C₁ a C₁₀. Además dos sustituciones adyacentes se pueden juntar para formar una estructura anular. Los monómeros que contienen grupo aromático preferidos contienen al menos una estructura aromática unida a un resto olefínico polimerizable. Los monómeros aromáticos particularmente preferidos incluyen estireno, alfametil-estireno, para-alkil-estireno, viniltoluenos, vinilnaftaleno, alilbenceno e indeno, en especial estireno, para-metil-estireno, 4-fenil-1-buteno y alil-benceno.

25

30

También se prefieren los monómeros que contienen grupo cíclico no aromático. Estos monómeros pueden contener hasta 30 átomos de carbono. Los monómeros que contienen grupo cíclico no aromático adecuados preferiblemente tienen al menos un grupo olefínico polimerizable que cuelga de la estructura cíclica o es parte de la estructura cíclica. La estructura cíclica puede estar además sustituida con uno o más grupos hidrocarbilo tales como, pero no limitado a grupos alquilo C₁ a C₁₀. Los monómeros que contienen grupo cíclico no aromático preferidos incluyen vinilciclohexano, vinilciclohexeno, vinilnorborneno, etiliden-norborneno, ciclopentadieno, ciclopenteno, ciclohexeno, ciclobuteno, viniladamantano y similares.

35

40

Los monómeros diolefínicos preferidos útiles en esta invención incluyen cualquier estructura hidrocarbonada, preferiblemente C₄ a C₃₀, que tenga al menos dos enlaces insaturados, en los que al menos uno, normalmente dos de los enlaces insaturados son incorporados fácilmente a un polímero por un catalizador(es) estereoespecífico(s) o no estereoespecífico(s). Se prefiere además que los monómeros diolefínicos se seleccionen de monómeros alfa, omega-dienos (es decir, monómeros divinilo). Más preferiblemente, los monómeros diolefínicos son monómeros de divinilo lineales, más preferiblemente los que contienen de 4 a 30 átomos de carbono. Los ejemplos de dienos preferidos incluyen butadieno, pentadieno, hexadieno, heptadieno, octadieno, nonadieno, decadieno, undecadieno, dodecadieno, tridecadieno, tetradecadieno, pentadecadieno, hexadecadieno, heptadecadieno, octadecadieno, nonadecadieno, icosadieno, hencosadieno, docosadieno, tricosadieno, tetracosadieno, pentacosadieno, hexacosadieno, heptacosadieno, octacosadieno, nonacosadieno, triacontadieno, los dienos particularmente preferidos incluyen 1,6-heptadieno, 1,7-octadieno, 1,8-nonadieno, 1,9-decadieno, 1,10-undecadieno, 1,11-dodecadieno, 1,12-tridecadieno, 1,13-tetradecadieno, y polibutadienos de bajo peso molécula (Mw menor que 1000 g/mol). Los dienos cíclicos preferidos incluyen ciclopentadieno, vinilnorborneno, norbornadieno, etiliden-norborneno, divinilbenceno, dicitricopentadieno o diolefinas que contienen anillos superiores con o sin sustituyentes en distintas posiciones del anillo.

50

55

Los ejemplos no limitantes de monómeros insaturados polares preferidos útiles en esta invención incluyen 6-nitro-1-hexeno, N-metilalilamina, N-alilciclopentilamina, N-alil-hexilamina, metil-vinil-cetona, etil-vinil-cetona, 5-hexen-2-ona, 2-acetil-5-norborneno, 7-sin-metoximetil-5-norbornen-2-ona, acroleína, 2,2-dimetil-4-pentenal, aldehído undecilénico, 2,4-dimetil-2,6-heptadienal, ácido acrílico, ácido vinilacético, ácido 4-pentenoico, ácido 2,2-dimetil-4-pentenoico, ácido 6-heptenoico, ácido trans-2,4-pentadienoico, ácido 2,6-heptadienoico, nona-fluoro-1-hexeno, alcohol alílico, 7-octen-1,2-diol, 2-metil-3-buten-1-ol, 5-norborneno-2-carbonitrilo, 5-norborneno-2-carboxaldehído, ácido 5-norborneno-2-carboxílico, ácido cis-5-norborneno-endo-2,3-dicarboxílico, 5-norborneno-2,2-dimetanol, anhídrido cis-5-norborneno-endo-2,3-dicarboxílico, 5-norborneno-2-endo-3-endo-dimetanol, 5-norborneno-2-endo-3-exo-dimetanol, 5-norborneno-2-metanol, 5-norborneno-2-ol, acetato de 5-norbornen-2-ilo, 1-[2-(5-norbornen-2-il)etil]-3,5,7,9,11,13,15-heptaciclopentilpentaciclo-[9.5.1.1^{3,9}.1^{5,15}.1^{7,13}]octasiloxano, 2-benzoil-5-norborneno, alil-1,1,2,2,-

60

65

ES 2 294 519 T3

tetrafluoroetil-éter, dimetilacetal de la acroleína, butadieno-monóxido, 1,2-epoxi-7-octeno, 1,2-epoxi-9-deceno, 1,2-epoxi-5-hexeno, 2-metil-2-viniloxirano, alil-glicidil-éter, 2,5-dihidrofurano, etilencetal de la 2-ciclopenten-1-ona, di-sulfuro de alilo, acrilato de etilo, acrilato de metilo.

5 Para los propósitos de esta descripción, el término oligómero se refiere a composiciones que tienen 2-75 unidades mero y el término polímero se refiere a composiciones que tienen 76 o más unidades mero. Un mero se define como una unidad de un oligómero o polímero que originalmente correspondía a la o las olefinas usadas en la reacción de oligomerización o polimerización. Por ejemplo, el mero del polietileno sería el etileno.

10 En una realización de esta memoria, el procedimiento descrito en esta memoria se usa para producir un oligómero de cualquiera de los monómeros listados más arriba. Los oligómeros preferidos incluyen oligómeros de cualesquiera olefinas C_2 a C_{20} , preferiblemente alfa-olefinas C_2 a C_{12} , lo más preferiblemente se preparan oligómeros que comprenden etileno, propileno y/o buteno. Una materia prima preferida para el procedimiento de oligomerización es la alfa-olefina, etileno. Pero también se pueden usar otras alfa-olefinas, incluyendo pero no limitado a propileno y 1-buteno,
15 solas o combinadas con etileno. Las alfa-olefinas preferidas incluyen cualquier alfa-olefina C_2 a C_{40} , preferiblemente cualquier alfa-olefina C_2 a C_{20} , preferiblemente cualquier alfa-olefina C_2 a C_{12} , preferiblemente etileno, propileno y buteno, lo más preferiblemente etileno. Se pueden usar dienos en los procedimientos descritos en esta memoria, preferiblemente se usan alfa,omega-dienos solos o combinados con mono-alfa-olefinas.

20 En una realización preferida, el procedimiento descrito en esta memoria se puede usar para producir homopolímeros o copolímeros. (Para los propósitos de esta invención y las reivindicaciones de la misma, un copolímero puede comprender dos, tres, cuatro o más unidades de monómeros diferentes.) Los polímeros preferidos producidos en esta memoria incluyen homopolímeros o copolímeros de cualquiera de los monómeros anteriores. En una realización preferida, el polímero es un homopolímero de cualquier alfa-olefina C_2 a C_{12} . Preferiblemente, el polímero es un
25 homopolímero de etileno o un homopolímero de propileno. En otra realización, el polímero es un copolímero que comprende etileno y uno o más de cualquiera de los monómeros listados antes. En otra realización, el polímero es un copolímero que comprende propileno y uno o más de cualquiera de los monómeros listados antes. En otra realización preferida, los copolímeros comprenden uno o más comonómeros de diolefina, preferiblemente una o más diolefinas C_2 a C_{40} .

30 En otra realización preferida, el polímero producido en esta memoria es un copolímero de etileno y uno o más monómeros C_3 a C_{20} lineales, ramificados o cíclicos, preferiblemente una o más alfa-olefinas C_3 a C_{12} lineales, ramificadas o cíclicas. Preferiblemente, el polímero producido en esta memoria es un copolímero de etileno y uno o más de propileno, buteno, penteno, hexeno, hepteno, octeno, noneno, deceno, dodeceno, 4-metil-penteno-1, 3-metil-penteno-1, y 3,5,5-trimetil-hexeno-1.
35

En otra realización preferida, el polímero producido en esta invención es un copolímero de propileno y uno o más monómeros C_2 o C_4 a C_{20} lineales, ramificados o cíclicos, preferiblemente una o más alfa-olefinas C_2 o C_4 a C_{12} lineales, ramificadas o cíclicas. Preferiblemente, el polímero producido en esta memoria es un copolímero de propileno
40 y uno o más de etileno, buteno, penteno, hexeno, hepteno, octeno, noneno, deceno, dodeceno, 4-metil-penteno-1, 3-metil-penteno-1, y 3,5,5-trimetil-hexeno-1.

En una realización preferida, los copolímeros descritos en esta memoria comprenden al menos 50% en moles de un primer monómero y hasta 50% en moles de otros monómeros.

45 En otra realización, el polímero comprende:

un primer monómero presente de 40 a 95% en moles, preferiblemente de 50 a 90% en moles, preferiblemente de 60 a 80% en moles, y

50 un comonómero presente de 5 a 60% en moles, preferiblemente de 10 a 40% en moles, más preferiblemente de 20 a 40% en moles, y

un termonómero presente de 0 a 10% en moles, más preferiblemente de 0,5 a 5% en moles, más preferiblemente de 1 a 3% en moles.
55

En una realización preferida, el primer monómero comprende uno o más de cualquier alfa-olefina C_3 a C_8 lineal, ramificada o cíclica, incluyendo propileno, buteno (y todos sus isómeros), penteno (y todos sus isómeros), hexeno (y todos sus isómeros), hepteno (y todos sus isómeros) y octeno (y todos sus isómeros). Los monómeros preferidos
60 incluyen propileno, 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno, ciclohexeno, cicloocteno, hexadieno, ciclohexadieno y similares.

En una realización preferida, el comonómero comprende uno o más de cualquier alfa-olefina C_2 a C_{40} lineal, ramificada o cíclica, alfa-olefinas (con la condición de que si hay etileno presente, esté presente en 5% en moles o menos) incluyendo etileno, propileno, buteno, penteno, hexeno, hepteno y octeno, noneno, deceno, undeceno, dodeceno, hexadeceno, butadieno, hexadieno, heptadieno, pentadieno, octadieno, nonadieno, decadieno, dodecadeceno, estireno, 3,5,5-trimetilhexeno-1, 3-metilpenteno-1, 4-metilpenteno-1, ciclohexadieno y ciclohexeno.
65

En una realización preferida, el termonómero comprende uno o más de cualquier alfa-olefina C_2 a C_{40} lineal, ramificada o cíclica, alfa-olefinas (con la condición de que si hay etileno presente, esté presente en 5% en moles o menos) incluyendo etileno, propileno, buteno, penteno, hexeno, hepteno y octeno, noneno, deceno, undeceno, dodeceno, hexadeceno, butadieno, hexadieno, heptadieno, pentadieno, octadieno, nonadieno, decadieno, dodecadieno, estireno, 3,5,5-trimetilhexeno-1, 3-metilpenteno-1, 4-metilpenteno-1, ciclopentadieno y ciclohexeno.

En una realización preferida, los polímeros descritos antes comprenden además uno o más dienos de hasta 10% en peso, preferiblemente de 0,00001 a 1,0% en peso, preferiblemente de 0,002 a 0,5% en peso, incluso más preferiblemente de 0,003 a 0,2% en peso, basado en el peso total de la composición. En algunas realizaciones, se añaden 500 ppm o menos de dieno a la polimerización, preferiblemente 400 ppm o menos, preferiblemente 300 ppm o menos. En otras realizaciones, se añaden al menos 50 ppm de dieno a la polimerización o 100 ppm o más, o 150 ppm o más.

Procedimientos de oligomerización

Las composiciones catalíticas descritas antes se pueden usar para oligomerizar o polimerizar cualquier monómero insaturado, no obstante se usan preferiblemente para oligomerizar olefinas, normalmente alfa-olefinas. En el presente procedimiento de oligomerización, la temperatura del procedimiento puede ser de -100°C a 300°C , -20°C a 200°C , o 0°C a 150°C . Algunas realizaciones seleccionan presiones de oligomerización (manométricas) de 0 kPa-35 MPa o 500 kPa-15 MPa. En una realización preferida, las condiciones que favorecen la producción de oligómero incluyen usar alquil-aluminios (como activador o depurador, etc.) y/o seleccionar un compuesto catalítico de níquel en el que Ar^1 y/o Ar^2 comprenden fenilo y/o mesitilo. Una materia prima preferida para el procedimiento de oligomerización es la alfa-olefina, etileno. Pero también se pueden usar otras alfa-olefinas, incluyendo pero no limitado a propileno y 1-buteno, solas o combinadas con etileno. Las alfa-olefinas preferidas incluyen cualquier alfa-olefina C_2 a C_{40} , preferiblemente cualquier alfa-olefina C_2 a C_{20} , preferiblemente cualquier alfa-olefina C_2 a C_{12} , preferiblemente etileno, propileno y buteno, lo más preferiblemente etileno. Se pueden usar dienos en los procedimientos descritos en esta memoria, preferiblemente se usan alfa,omega-dienos solos o combinados con mono-alfa-olefinas.

Los procedimientos de oligomerización preferidos se pueden llevar a cabo en presencia de diferentes líquidos, en particular líquidos orgánicos apróticos. Preferiblemente, el sistema catalítico homogéneo, el etileno, las alfa-olefinas y el producto, son solubles en estos líquidos. También se puede usar un sistema catalítico soportado (heterogéneo), pero formará una suspensión más que una solución. Los líquidos adecuados para sistemas catalíticos tanto homo como heterogéneos, incluyen alcanos, alquenos, cicloalcanos, seleccionados de hidrocarburos halogenados, hidrocarburos aromáticos, y en algunos casos hidrofluorocarbonos. Los disolventes útiles incluyen específicamente hexano, tolueno, ciclohexano y benceno.

La presente invención también se puede usar para obtener mezclas de alfa-olefinas que contienen números convenientes de átomos de carbono. El factor K de la teoría de Schulz-Flory (véase, por ejemplo, B. Elvers, *et al.*, Ed. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A13, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1989, p. 243-247 and 275-276) sirve como medida de los pesos moleculares de estas α -olefinas. Según esta teoría, $K = n(\text{olefina } C_{n+2})/n(\text{olefina } C_n)$, donde $n(\text{olefina } C_n)$ es el número de moles de olefina que contienen n átomos de carbono, y $n(\text{olefina } C_{n+2})$ es el número de moles de olefina que contienen $n+2$ átomos de carbono, o en otras palabras el siguiente oligómero superior de olefina C_n . A partir de esto, se puede determinar las fracciones de peso (masa) de las diferentes olefinas en el producto resultante. La capacidad de variar estos factores proporciona la capacidad de elegir las olefinas deseadas.

Las alfa-olefinas hechas en la invención se pueden polimerizar además con otras olefinas para formar más oligómeros o incluso formar homopolímeros y copolímeros de las alfa-olefinas producidas. Estos polímeros se pueden hacer por una serie de métodos conocidos, tales como polimerización de tipo Ziegler-Natta, polimerización catalizada por metaloceno, y otros métodos, véase, por ejemplo, el documento WO 96/23010, véase, por ejemplo, *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl., vol. 34, p. 1143-1170 (1995); solicitud de patente europea, 416.815; y patente de EE.UU. n° 5.198.401 para información sobre catalizadores de tipo metaloceno, y J. Boor Jr., *Ziegler-Natta Catalysts and Polymerizations*, Academic Press, New York, 1979, y G. Allen, *et al.*, Ed., *Comprehensive Polymer Science*, Vol. 4, Pergamon Press, Oxford, 1989, pp. 1-108, 409-412 y 533-584, para información sobre catalizadores de tipo Ziegler-Natta, y H. Mark, *et al.*, Ed., *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Vol. 6, John Wiley & Sons, New York, 1992, p. 383-522, para información sobre polietileno.

Los procedimientos de oligomerización preferidos incluyen la oligomerización de etileno a alfa-olefinas C_4 - C_{26} lineales.

Los oligómeros producidos en esta memoria se pueden usar como materia prima para poliolefinas. Se pueden usar como una mezcla de olefinas solas, como una mezcla de olefinas añadidas a otras olefinas, o se pueden separar en fracciones y después usar solas o combinadas con otras olefinas para formar poliolefinas. Además, las alfa-olefinas producidas en esta memoria se pueden convertir en alcoholes por procedimientos conocidos, siendo útiles estos alcoholes para una variedad de aplicaciones tales como productos intermedios para detergentes o plastificantes. Los procedimientos típicos para la conversión de alfa-olefinas en alcoholes incluyen, pero no se limitan a los procedimientos oxo seguidos de hidrogenación, o por un procedimiento oxo de una sola etapa modificado (el procedimiento Shell modificado), véase, por ejemplo B. Elvers, *et al.*, Ed., Ullmann's Encyclopedia of Chemical Technology, 5th Ed., Vol. A18, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1991, p. 321-327.

Procedimientos de polimerización

Normalmente, uno o más compuestos E-fenóxido, uno o más activadores y uno o más monómeros se ponen en contacto para producir polímero. Los componentes se pueden poner en contacto en un procedimiento de polimerización en solución, en masa, en fase gaseosa o en suspensión o una combinación de los mismos, preferiblemente un procedimiento de polimerización en fase de solución o fase en masa.

En general, los compuestos E-fenóxido y el activador combinados se combinan en relaciones de aproximadamente 1:10.000 a aproximadamente 1:1, en otras realizaciones los compuestos E-fenóxido y el activador combinados se combinan en relaciones de 1:1 a 100:1. Cuando se usan activadores de alumoxano o alquil-aluminio, la relación molar de precatalizador a activador combinados es de 1:5000 a 10:1, alternativamente de 1:1000 a 10:1; alternativamente, 1:500 a 2:1; o 1:300 a 1:1. Cuando se utilizan activadores ionizantes, la proporción molar de precatalizador a activador combinados es de 10:1 a 1:10; 5:1 a 1:5; 2:1 a 1:2; o 1,2:1 a 1:1. Se pueden usar numerosos activadores, incluyendo el empleo de mezclas de alumoxanos o alquil-aluminios con activadores ionizantes.

En la presente invención se pueden usar uno o más reactores en serie o en paralelo. El componente catalítico y el activador se pueden suministrar en forma de una solución o suspensión por separado al reactor, activada en línea justo antes del reactor, o preactivado y bombeado en forma de una solución o suspensión activada al reactor. Una operación preferida es dos soluciones activadas en línea. Las polimerizaciones se llevan a cabo en una sola operación en un reactor, en la que el monómero, comonómeros, catalizador/activador, depurador y modificadores opcionales se añaden de forma continua a un solo reactor, o en una operación en reactores en series, en la que los componentes anteriores se añaden a cada uno de los dos o más reactores conectados en serie. Los componentes catalíticos se pueden añadir al primer reactor en las series. El componente catalítico también se puede añadir a ambos reactores, añadiéndose un componente en el primer reactor y el otro componente en los otros reactores.

Se pueden preparar los elastómeros de etileno-alfa-olefina (incluyendo etileno-olefina cíclica y etileno-alfa-olefina-diolefina) de alto peso molecular y baja cristalinidad utilizando los catalizadores de la invención en procedimientos en solución tradicionales o introduciendo etileno gaseoso en una suspensión utilizando la alfa-olefina o la olefina cíclica o sus mezclas con otros monómeros, polimerizables o no polimerizables, como un diluyente de polimerización en el que se suspende la suspensión de catalizador. Las presiones de etileno típicas estarán entre 69 y 6895 kPa y la temperatura del diluyente de polimerización estará normalmente entre -10 y 160°C. El procedimiento se puede llevar a cabo en un reactor de tanque agitado o un reactor tubular, o hacer funcionar más de un reactor en serie o en paralelo. Véase la descripción general de la patente de EE.UU. 5.001.205 para las condiciones del procedimiento general. Se incorporan como referencias todos los documentos para la descripción de los procedimientos de polimerización, activadores iónicos y compuestos depuradores útiles.

Polimerización en fase gaseosa

En general, en un procedimiento de lecho gaseoso fluidizado usado para producir polímeros, una corriente gaseosa que contiene uno o más monómeros se cicla continuamente por un lecho fluidizado en presencia de un catalizador en condiciones reactivas. La corriente gaseosa se extrae del lecho fluidizado y se recicla al reactor. Simultáneamente, el producto polímero se extrae del reactor y se añade monómero reciente para sustituir el monómero polimerizado. (Véase, por ejemplo, las patentes de EE.UU. 4.543.399, 4.588.790, 5.028.670, 5.317.036, 5.352.749, 5.405.922, 5.436.304, 5.453.471, 5.462.999, 5.616.661 y 5.668.228 todas las cuales se incorporan en su totalidad en esta memoria por referencia.)

La presión del reactor en un procedimiento en fase gaseosa varía de aproximadamente 69 kPa a aproximadamente 3448 kPa, preferiblemente de aproximadamente 690 kPa a aproximadamente 3448 kPa, preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 1379 kPa a aproximadamente 2759 kPa, más preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 1724 kPa a aproximadamente 2414 kPa.

La temperatura del reactor en el procedimiento en fase gaseosa puede variar de aproximadamente 30°C a aproximadamente 120°C, preferiblemente de aproximadamente 60°C a aproximadamente 115°C, más preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 70°C a 110°C, y lo más preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 70°C a aproximadamente 95°C. En otra realización, cuando se desea polietileno de alta densidad, entonces la temperatura del reactor normalmente es entre 70 y 105°C.

La productividad del catalizador o sistema catalítico en un sistema en fase gaseosa está influida por la presión parcial del monómero principal. El porcentaje en moles preferido del monómero principal, etileno o propileno, preferiblemente etileno, es de aproximadamente 25 a 90 por ciento en moles y la presión parcial del comonómero está en el intervalo de aproximadamente 138 kPa a aproximadamente 517 kPa, preferiblemente de aproximadamente 517 kPa a aproximadamente 2069 kPa, que son condiciones típicas en un procedimiento de polimerización en fase gaseosa. También en algunos sistemas la presencia de comonómero puede aumentar la productividad.

En una realización preferida, el reactor usado en la presente invención es capaz de producir de más de 227 Kg/h de polímero por hora a aproximadamente 90.900 Kg/h o más, preferiblemente más de 455 Kg/h, más preferiblemente más de 4540 Kg/h, incluso más preferiblemente más de 11.300 Kg/h, todavía más preferiblemente más de 15.900 Kg/h,

incluso todavía más preferiblemente más de 22.700 Kg/h y preferiblemente más de 29.000 Kg/h a más de 45.500 Kg/h, y lo más preferiblemente sobre 45.500 Kg/h.

Otros procedimientos en fase gaseosa contemplados por el procedimiento de la invención incluyen los descritos en las patentes de EE.UU. nº 5.627.242, 5.665.818 y 5.677.375, y publicaciones europeas EP-A-0794200, EP-A-0802202 y EP-B-634421 todas las cuales se incorporan en su totalidad en esta memoria por referencia.

En otra realización preferida, el sistema catalítico está en forma líquida y se introduce en el reactor en fase gaseosa en una zona pobre en partículas de resina. Para información de como introducir un sistema catalítico líquido en una polimerización de lecho fluidizado en una zona pobre en partículas, por favor véase el documento US 5.693.727, que se incorpora en esta memoria por referencia.

Polimerización en fase de suspensión

Un procedimiento de polimerización en suspensión en general opera en un intervalo entre 1 y aproximadamente 50 atmósfera de presión (103 kPa a 5068 kPa) o incluso mayor, y temperaturas en el intervalo de 0°C a aproximadamente 120°C. En una polimerización en suspensión, se forma una suspensión de polímero sólido en partículas en un medio diluyente líquido de polimerización, al que se añaden el monómero y comonómeros junto con el catalizador. La suspensión que incluye el diluyente se saca intermitente o continuamente del reactor en el que los componentes volátiles se separan del polímero y se reciclan al reactor, opcionalmente después de destilación. El diluyente líquido usado en el medio de polimerización normalmente es un alcano que tiene de 3 a 7 átomos de carbono, preferiblemente un alcano ramificado. El medio usado debería ser líquido en las condiciones de polimerización y relativamente inerte. Cuando se usa un medio de propano, el procedimiento debería operar por encima de la temperatura y presión críticas del diluyente de reacción. Preferiblemente, se usa un medio de hexano o isobutano.

En una realización, una técnica de polimerización preferida de la invención se refiere a una polimerización en forma de partículas, o un procedimiento en suspensión en el que la temperatura se mantiene por debajo de la temperatura a la que el polímero entra en solución. Dicha técnica se conoce bien en la técnica, y se describe por ejemplo, en la patente de EE.UU. nº 3.248.179 la cual se incorpora en su totalidad en esta memoria por referencia. La temperatura preferida en el procedimiento en forma de partículas está en el intervalo de aproximadamente 85°C a aproximadamente 110°C. Dos métodos de polimerización preferidos para el procedimiento de suspensión son los que usan un reactor de bucle y los que usan una pluralidad de reactores agitados en serie, paralelo o combinaciones de los mismos. Los ejemplos no limitantes de procedimientos en suspensión incluyen procedimientos en tanque agitado o en bucle continuo. Además, se describen otros ejemplos de procedimientos en suspensión en la patente de EE.UU. nº 4.613.484, la cual se incorpora en su totalidad en esta memoria por referencia.

En otra realización, el procedimiento de suspensión se lleva a cabo de forma continua en un reactor de bucle. El catalizador, en forma de una suspensión en isobutano o en forma de un polvo fluido seco, se inyecta regularmente en el bucle del reactor, el cual se llena por sí mismo con suspensión en circulación de partículas de polímero en crecimiento en un diluyente de isobutano que contiene monómero y comonómero. Opcionalmente, se puede añadir hidrógeno como un control del peso molecular. El reactor se mantiene a una presión de 3620 kPa a 4309 kPa y a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 60°C a aproximadamente 104°C dependiendo de las características de fusión del polímero deseadas. El calor de reacción se elimina por la pared del bucle puesto que la mayor parte del reactor está en forma de un tubo con doble camisa. La suspensión se deja que salga del reactor a intervalos regulares o de forma continua a un recipiente ultrarrápido de presión baja calentado, al secador rotatorio y a una columna de purgado con nitrógeno en forma secuencial para eliminar el diluyente isobutano y todo el monómero y comonómeros que no han reaccionado. El polvo hidrocarbonado libre resultante después se combina para usar en diferentes aplicaciones.

En otra realización, el reactor usado en el procedimiento en suspensión de la invención puede producir y el procedimiento de la invención produce más de 907 Kg de polímero por hora, más preferiblemente más de 2268 Kg/h, y lo más preferiblemente más de 4540 Kg/h. En otra realización, el reactor de suspensión usado en el procedimiento de la invención produce más de 6804 Kg de polímero por hora, preferiblemente más de 11.340 Kg/h a aproximadamente 45.500 Kg/h.

En otra realización, en el procedimiento en suspensión de la invención, la presión total del reactor está en el intervalo de 2758 kPa a 5516 kPa, preferiblemente 3103 kPa a aproximadamente 4827 kPa, más preferiblemente 3448 kPa a aproximadamente 4482 kPa, lo más preferiblemente de aproximadamente 3620 kPa a 4309 kPa.

Todavía en otra realización, en el procedimiento en suspensión de la invención la concentración del monómero predominante en el medio líquido del reactor está en el intervalo de aproximadamente 1 a 10 por ciento en peso, preferiblemente de aproximadamente 2 a aproximadamente 7 por ciento en peso, más preferiblemente de aproximadamente 2,5 a aproximadamente 6 por ciento en peso, lo más preferiblemente de aproximadamente 3 a aproximadamente 6 por ciento en peso.

Otro procedimiento de la invención es cuando el procedimiento, preferiblemente un procedimiento en suspensión o en fase gaseosa se opera en ausencia o esencialmente sin ningún depurador, tal como trietilaluminio, trimetilalu-

minio, triisobutilaluminio y tri-n-hexilaluminio y cloruro de dietilaluminio, dietil-cinc y similares. El procedimiento se describe en la publicación PCT WO 96/08520 y patente de EE.UU. n° 5.712.352, los cuales se incorporan en su totalidad en esta memoria por referencia.

- 5 En otra realización, el procedimiento se lleva a cabo con depuradores. Los depuradores típicos incluyen trimetilaluminio, tri-isobutilaluminio y un exceso de alumoxano o alumoxano modificado.

Polimerización homogénea, en masa o en fase de solución

10

Los catalizadores descritos en esta memoria se pueden usar de forma ventajosa en procedimientos en solución homogéneos. Generalmente, esto implica la polimerización en un reactor continuo en que el polímero formado y el monómero de partida y materiales catalíticos suministrados, se agitan para reducir o evitar gradientes de concentración. Los procedimientos adecuados operan por encima del punto de fusión de los polímeros a altas presiones, de 1 a 3000

15

bar (10-30.000 MPa), en los que el monómero actúa como diluyente o en polimerización en solución usando un disolvente.

El control de temperatura en el reactor se obtiene equilibrando el calor de la polimerización con el enfriamiento del reactor con camisas de reactor o serpentines de enfriamiento para enfriar los contenidos del reactor, autorrefrigeración, alimentación preenfriada, vaporización del medio líquido (diluyente, monómeros o disolventes) o combinaciones de los tres. También se pueden usar reactores adiabáticos con alimentaciones preenfriadas. La temperatura del reactor depende del catalizador usado. En general, la temperatura del reactor preferiblemente puede variar entre aproximadamente 0°C y aproximadamente 160°C, más preferiblemente de aproximadamente 10°C a aproximadamente 140°C, y lo más preferiblemente de aproximadamente 40°C a aproximadamente 120°C. En el funcionamiento en serie, la temperatura del segundo reactor preferiblemente es mayor que la temperatura del primer reactor. En el funcionamiento de reactores en paralelo, las temperaturas de los dos reactores son independientes. La presión puede variar de 1 mmHg a 2500 bar (25.000 MPa), preferiblemente de 0,1 bar a 1600 bar (1-16.000 MPa), lo más preferiblemente de 1,0 a 500 bar (10-5000MPa).

20

25

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

35

El procedimiento se puede llevar a cabo en un reactor de tanque agitado continuo, reactor discontinuo o reactor de flujo tubular, o más de un reactor operados en serie o paralelo. Estos reactores pueden tener o no enfriamiento interno y la alimentación de monómero puede estar o no refrigerada. Véase la descripción general de la patente de EE.UU. 5.001.205 para las condiciones del procedimiento general. Véase también la solicitud internacional WO 96/33227 y WO 97/22639.

40

Polímeros producidos

45

Los polímeros producidos en esta memoria, en particular los homopolímeros y copolímeros de etileno, pueden tener un peso molecular medio ponderado (Mw) de 25.000 a 500.000. Los polímeros producidos en esta memoria, en particular los homopolímeros y copolímeros de etileno, pueden tener una distribución de peso molecular (Mw/Mn) de hasta 5, más preferiblemente de hasta 4, más preferiblemente de 1,1 a 3, más preferiblemente de 1,1 a 2.

50

Cualquiera de los polímeros u oligómeros producidos en esta invención se puede funcionalizar después de polimerización u oligomerización. Los grupos funcionales preferidos incluyen ácido maleico y anhídrido maleico. Por funcionalizado se entiende que el polímero se ha puesto en contacto con un ácido o anhídrido insaturado. Los ácidos o anhídridos insaturados preferidos incluyen cualquier compuesto orgánico insaturado que contiene al menos un doble enlace y al menos un grupo carbonilo. Los ácidos representativos incluyen ácidos carboxílicos, anhídridos, ésteres y sus sales, tanto metálicas como no metálicas. Preferiblemente, el compuesto orgánico contiene una insaturación etilénica conjugada con un grupo carbonilo (-C=O). Los ejemplos incluyen ácidos maleico, fumárico, acrílico, metacrílico, itacónico, crotonico, alfa-metil-crotonico y cinámico, así como sus anhídridos, ésteres y sales derivados. Se prefiere en particular el anhídrido maleico. El ácido o anhídrido insaturado preferiblemente está presente de aproximadamente 0,1% en peso a aproximadamente 10% en peso, preferiblemente de aproximadamente 0,5% en peso a aproximadamente 7% en peso, incluso más preferiblemente de aproximadamente 1 a aproximadamente 4% en peso, basado en el peso de la resina hidrocarbonada y el ácido o anhídrido insaturado.

60

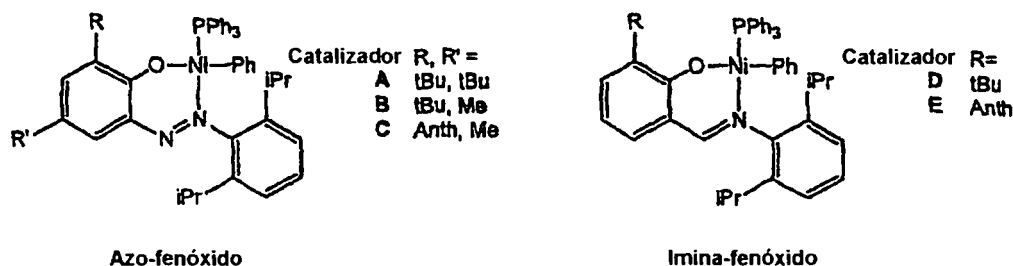
65

Ejemplos

En los siguientes ejemplos:

- 5 *Los pesos moleculares* (peso molecular medio ponderado (Mw) y peso molecular medio numérico (Mn)) se determinan usando técnicas de medición de alto rendimiento tales como las descritas en el documento US6475391.

Los compuestos precatalíticos usados en los siguientes ejemplos se representan por las siguientes fórmulas:



- 25 en las que Ph es fenilo, Me es metilo, Pr es propilo, iPr es isopropilo, tBu es t-butilo, y Anth es antraceno.

Los fenoles orto sustituidos se prepararon por métodos de la bibliografía (documento WO 98/42664) o se obtuvieron de proveedores comerciales. D y E se prepararon según los métodos de la bibliografía (documento WO 98/42664).

30

Ejemplos

Preparación de 2-(2',6'-Diisopropilfenilazo)-4-metil-6-terc-butilfenol

- 35 Un rendimiento teórico de 7,4 mmol de 2,6-diisopropilanilina diazotada, preparada como está descrito (*Helvetica Chimica Acta* 1983, 66, 1737), se inactivó con una solución de fenolato compuesta de 2-terc-butil-4-metilfenol (1,07 g), agua (15 ml), NaOH (0,5 g), piridina (3 ml) y tolueno (6 ml) enfriada en un baño de hielo. La capa orgánica muy coloreada resultante se concentró por evaporación del disolvente a un aceite. La capa acuosa se separó y el aceite se cromatografió en gel de sílice eluida con hexanos. La banda coloreada se recogió y tras concentración se cristalizó el colorante azo. Rendimiento = 0,81 g (35%).
- 40

Preparación de 2-(2',6'-diisopropilfenilazo)-4,6-di-terc-butilfenol

- 45 Este fenol se preparó, como se ha descrito antes, a partir de un rendimiento teórico de 7,4 mmol de 2,6-diisopropilanilina diazotada y una solución de fenolato compuesta de 2,4-di-terc-butilfenol (1,42 g), agua (15 ml), NaOH (0,5 g), piridina (3 ml) y tolueno (6 ml) Rendimiento = 0,98 g (36%).

- 50 *Preparación de 2-(2',6'-diisopropilfenilazo)-4-metil-6-(9-antracencil)fenol*

- Este fenol se preparó, como se ha descrito antes, a partir de un rendimiento teórico de 3,9 mmol de 2,6-diisopropilanilina diazotada y una solución de fenolato compuesta de 2-(9-antracencil)-4-metilfenol (0,63 g), agua (20 ml), NaOH (20 mmol), piridina (2 ml) y benceno (4 ml). En este caso, el producto se eluyó con éter:hexanos (1:10). Rendimiento = 0,30 g (29%).
- 55

Preparación de [2-(2',6'-diisopropilfenilazo)-4,6-di-terc-butilfenóxido]-níquel(fenil)(trifenilfosfina) (A)

- 60 Se añadió benceno (15 ml) a una suspensión agitada de 2-(2',6'-diisopropilfenilazo)-4-metil-6-(9-antracencil)fenóxido de sodio (150 mg, 0,36 mmol), (PPh₃)₂Ni(Ph)(Br) (237 mg, 0,32 mmol) y hexano (1 ml). Después de 1,5 h, el disolvente se evaporó y el residuo se trató con hexano para dar un precipitado que se aisló, después se extrajo con tolueno, se filtró y tras reposar dio un sólido marrón que se aisló, se lavó con hexano y después se secó. Rendimiento = 120 mg (47% de rendimiento).
- 65

ES 2 294 519 T3

Preparación de [2-(2',6'-diisopropilfenilazo)-4-metil-6-*terc*-butilfenóxido]-níquel(fenil)(trifenilfosfina) (B)

Se añadió benceno (15 ml) a una suspensión agitada de 2-(2',6'-diisopropilfenilazo)-4-metil-6-*terc*-butilfenóxido de sodio (175 mg, 0,47 mmol), $(PPh_3)_2Ni(Ph)(Br)$ (310 mg, 0,42 mmol) y hexano (1 ml). Después de 1,5 h, el disolvente se evaporó y el residuo se extrajo con hexano (10 ml). Después de filtrar, el extracto se agitó toda la noche para convertir completamente el producto cinético en el termodinámico. El producto precipitó de la solución. Rendimiento = 200 mg (63% de rendimiento).

Preparación de [2-(2',6'-diisopropilfenilazo)-4-metil-6-(9-antracenil)fenóxido]-níquel(fenil)(trifenilfosfina) (C)

Se añadió $(PPh_3)_2Ni(Ph)(Br)$ (560 mg, 0,76 mmol) a una solución de 2-(2',6'-diisopropilfenilazo)-4-metil-6-(9-antracenil)fenóxido de potasio (0,56 mmol) y THF (45 ml). El color cambió a rojo/marrón. Después de 2 h, el disolvente se separó y el residuo se extrajo con pentano (70 ml), se filtró y después se secó. La fosfina residual se separó por trituration con pentano toda la noche a -30°C, para dar el producto como el polvo rojo oscuro/marrón que quedaba. Rendimiento = 310 mg (64%).

Polimerizaciones

Las polimerizaciones se llevaron a cabo en autoclaves lleno de tubos de ensayo de vidrio (volumen interior del reactor = 23,5 ml). Se añadieron una solución de precatalizador y tolueno a una mezcla de tolueno, octeno, $B(C_6F_5)_3$ y etileno en las cantidades dadas en las tablas 1, 2, 3, 4 y A. Se dejó que el etileno fluyera en los autoclaves durante la polimerización. Las polimerizaciones se pararon por adición de una mezcla gaseosa de O_2/Ar en las celdas. Después los reactores se ventilaron y enfriaron. El polímero se aisló después de separar el disolvente a vacío. Los pesos moleculares se determinaron por GPC respecto a patrones de polietileno. El contenido de comonomero se determinó por espectroscopía IR como se ha descrito antes. Salvo que se indique lo contrario, la actividad se da como g pol/mmol cat h.

TABLA A

Condiciones de alimentación del monómero para las tablas 1 a 4

Condiciones	Tabla 1	Tabla 1	Tabla 1	Tablas 2 y 4	Tabla 4	Tabla 3	Tabla 3	Tabla 3
Temperatura (°C)	40	40	40	40	75	40	40	40
Octeno (m)	0	0	0	0	0	1	1	0,2
Tolueno (ml)	5,7734	5,541	5,304	5,1491	5,2243	4,7734	4,541	5,104
Presión de etileno (kg/cm ²)	2,9	8,4	14,5	18,5	18,5	2,9	8,4	14,5
[etileno] (mol/l)	0,44	1,11	1,86	2,35	1,49	0,447	1,12	1,87
[octeno] (mol/l)	0	0	0	0	0	1,06	1,06	0,21
[etileno]/[octeno]	NA	NA	NA	NA	NA	0,422	1,06	8,91

ES 2 294 519 T3

TABLA 1

Polimerización de etileno frente a la presión de etileno (Temperatura de polimerización 40°C, 0% en moles de octeno, 2 equivalentes de $B(C_6F_5)_3$)

Ej.	Precatalizador 0,8 μ mol	Etileno (kg/cm ²)	Actividad	Rendimiento (mg)	Ramificación (% en moles)	Mw	Mw/Mn
39	B	2,9	158	31	7,7	55.400	1,5
40	B	2,9	164	32	7,7	57.100	1,5
51	C	2,9	188	32	1,3	237.000	1,7
52	C	2,9	180	32	1,0	238.000	1,7
63	E	2,9	702	49	4,5	129.000	1,6
64	E	2,9	650	48	4,5	128.000	1,6
75	D	2,9	58	22	0,51	16.000	1,5
76	D	2,9	86	26	8,9	18.000	1,5
41	B	8,4	333	27	7,3	75.700	1,5
42	B	8,4	325	25	6,6	79.700	1,5
53	C	8,4	681	38	1,3	314.000	1,6
54	C	8,4	651	37	1,0	300.000	1,6
65	E	8,4	1593	59	2,4	220.000	1,5
66	E	8,4	1533	58	2,4	220.000	1,6
77	D	8,4	186	17	9,3	24.000	1,9
78	D	8,4	184	14	a	a	a
43	B	14,5	658	34	6,9	85.000	1,5
44	B	14,5	578	26	6,2	83.000	1,5
55	C	14,5	1214	39	1,0	299.000	1,6
56	C	14,5	1260	46	1,3	317.000	1,6
67	E	14,5			a	a	A
68	E	14,5	2245	62	2,4	261.000	1,6
79	D	14,5	212	10	a	a	A
80	D	14,5	202	9	a	a	A
a no determinado							

ES 2 294 519 T3

TABLA 2

Polimerización de etileno frente a equivalentes de $B(C_6F_5)_3$ (Temperatura de polimerización 40°C, 0% en moles de octeno, Presión de etileno 18,5 kg/cm²)

Ej.	Precatalizador 0,8 μ mol	Equiv. $B(C_6F_5)_3$	Actividad	Rendimiento (mg)	Ramificación (% en moles)	Mw	Mw/Mn
87	B	0	664	28	5,9	89.000	1,5
88	B	0	727	31	5,9	87.000	1,5
89	B	1	722	25	5,5	91.000	1,5
90	B	1	730	26	0,3	89.000	1,5
91	B	5	685	26	5,5	85.000	1,7
92	B	5	625	32	5,9	82.000	1,8
93	C	0	717	33	0,8	285.000	1,6
94	C	0	655	27	0,5	246.000	1,6
95	C	1	1212	43	0,8	332.000	1,5
96	C	1	1075	33	0,8	301.000	1,5
97	C	5	2421	85	1,0	332.000	1,6
98	C	5	2856	107	1,0	329.000	1,6
99	E	0	1735	58	1,3	274.000	1,3
100	E	0	1699	64	1,0	302.000	1,4
101	E	1	2075	60	1,3	297.000	1,4
102	E	1			a	a	a
103	E	5	2937	84	1,6	270.000	1,6
104	E	5	2823	81	1,6	280.000	1,5
105	D	0	273	16	10,5	36.000	1,5
106	D	0	300	15	a	a	a
107	D	1	240	9	a	a	a
108	D	1	214	7	a	a	a
109	D	5	194	6	a	a	a
110	D	5	225	7	a	a	a
^a no determinado							

ES 2 294 519 T3

TABLA 3

Copolimerizaciones de etileno y octeno (Temperatura de polimerización 40°C, 2 equivalentes de B(C₆F₅)₃)

Ej.	Precatalizador 0,8 µmol	Octeno (m)	Etileno (kg/cm ²)	Actividad	Rendimiento (mg)	Octeno (% en moles)	Mw	Mw/Mn
45	B	1	2,9	152	31	5,6	38.700	1,5
46	B	1	2,9	160	30	5,1	40.200	1,5
57	C	1	2,9	245	33	8,2	47.000	1,4
58	C	1	2,9	240	35	8,6	45.000	1,5
69	E	1	2,9	645	46	5,6	30.000	1,5
70	E	1	2,9	619	47	7,8	28.000	1,6
81	D	1	2,9	86	22	a	14.000	1,5
82	D	1	2,9	77	24	a	14.000	1,5
47	B	1	8,4	428	30	3,2	52.500	1,5
48	B	1	8,4	426	31	3,6	53.300	1,5
59	C	1	8,4	569	27	4,1	84.000	1,6
60	C	1	8,4	591	32	3,8	86.000	1,6
71	E	1	8,4	1259	44	3,8	61.000	1,5
72	E	1	8,4	1095	38	4,9	60.000	1,8
83	D	1	8,4	188	16	a	22.000	1,5
84	D	1	8,4	208	17	a	23.000	1,5
49	B	0,2	14,5	651	22	-0,35	79.800	1,5
50	B	0,2	14,5	496	13	a	a	a
61	C	0,2	14,5	1082	27	0,45	231.000	1,6
62	C	0,2	14,5	1088	20	0,65	191.000	2,2
73	E	0,2	14,5	2227	58	-0,3	211.000	1,5
74	E	0,2	14,5	2474	59	2,1	207.000	1,5
85	D	0,2	14,5	201	6	a	a	a
86	D	0,2	14,5	209	7	a	a	a
a no determinado,								

ES 2 294 519 T3

TABLA 4

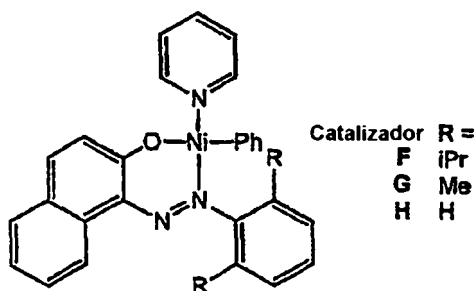
Barrido de concentración de precatalizador a 40°C y 75°C (Presión de etileno 18,5 kg/cm², 0% en moles de octeno, 2 equivalentes B(C₆F₅)₃)

Experimento	Precat. (μmol)	Temp. (°C)	Actividad	Rendimiento (mg)	Mw	Mw/Mn
1	B - 0,2	40	4694	61	109.100	1,6
2	B - 0,4	40	510	9	a	A
3	B - 0,8	40	4799	183	94.500	1,6
7	A - 0,2	40	4293	57	128.900	1,6
8	A - 0,4	40	278	5	a	A
9	A - 0,8	40	6786	160	116.500	1,6
13	C - 0,4	40	3111	54	352.300	1,8
14	C - 0,8	40	7834	258	433.100	1,8
18	E - 0,2	40	1320	14	a	A
19	E - 0,4	40	1912	30	336.000	1,6
20	E - 0,8	40	17117	469	370.800	1,9
23	D - 0,4	40	304	3	a	A
24	D - 0,8	40	163	46	38.800	1,6
5	B - 0,4	75	988	25	24.200	1,7
6	B - 0,8	75	1218	35	223.00	1,7
10	A - 0,2	75	259	11	a	A
11	A - 0,4	75	619	28	27.500	1,7
12	A - 0,8	75	1379	40	25.800	1,7
15	C - 0,2	75	2888	27	90.800	1,7
16	C - 0,4	75	4419	52	76.600	1,8
17	C - 0,8	75	4909	78	66.600	1,6
21	E - 0,4	75	47736	314	44.400	1,9
22	E - 0,8	75	15631	157	24.600	1,9
25	D - 0,2	75	1569	2	a	A
26	D - 0,4	75	20	8	a	A
27	D - 0,8	75	67	12	a	A
^a no determinado						

Las capacidades de peso molecular de los sistemas azo e imina-fenóxido conocidos (*Science* 2000, 287, 460; *Organometallics* 1998, 17, 3149; documentos WO 98/42664; WO 98/42665; WO 2000/56786; WO 2000/56787; WO 2000/56781) se ilustran gráficamente en los dibujos 1, 2 y 3. El dibujo 1 pone de manifiesto que los sistemas azo que contienen el sustituyente 2,6-diisopropilfenilo sobre el nitrógeno dan polietileno de mayor Mw que los complejos de imina análogos de 2,9 a 14,5 kg/cm² ([etileno] = 0,44-1,9 mol/l) a 40°C. A 75°C los Mw con el sistema catalítico azo sustituido con antracenilo (91, 77, 67 K) son significativamente superiores que con el análogo de imina (25, 44 K). Como se muestra en el dibujo 2, la capacidad de Mw de los precatalizadores azo es comparable o superior a los análogos de imina a presión de etileno mayor, 18,5 kg/cm² (2,4 mol/l). Parece que la presencia de un activador (B (C₆F₅)₃) tiene un efecto pequeño en el Mw a esta presión; sin embargo, la presencia de B(C₆F₅)₃ produce un aumento significativo de la actividad (Tabla 2).

Se examinó la capacidad de los sistemas azo e imina-fenóxido conocidos para copolimerizar etileno y 1-octeno. El dibujo 3 pone de manifiesto gráficamente el Mw del copolímero frente al % en moles de octeno incorporado. El % en moles de octeno incorporado se determinó a partir de la diferencia de respuesta de la vibración de flexión del metilo del polietileno ramificado y los copolímeros de etileno y octeno, preparados con las mismas concentraciones de etileno, por análisis de IR respecto a copolímeros de etileno/octeno patrones. Así, este método resta el contenido de ramificaciones inherentes en la homopolimerización. El contenido de ramificaciones en el homopolietileno calculado por este método disminuye con el aumento de la concentración de etileno en solución. La incorporación de octeno es comparable con la descrita por Grubbs en una publicación reciente (*J. Pol. Sci. A*, 2002, 40, 2842). Cada sistema muestra claramente una clara disminución del Mw con la incorporación de octeno, sin embargo, el sistema catalítico azo sustituido con antracenilo presenta un copolímero con mayor Mw para una composición entre 4 y 8% en moles de octeno, que el sistema de imina-fenóxido análogo. Los valores de ramificaciones y contenido de comonómero dados a continuación se determinaron por este método.

Muy recientemente Mecking y colaboradores han descrito un precatalizador de azo-fenóxido (*Macromolecules*, 2002, 35, 6071). El sistema de Mecking se muestra como complejos F, G y H) y los resultados publicados de su polimerización se presentan en la Tabla 5. Una característica destacable de estos datos es la capacidad de Mw del catalizador de Mecking. Después de corregir para la diferencia de la medición (Mw medido frente a PS es aproximadamente 2x que frente a PE), los catalizadores descritos aquí tienen todavía una ventaja de Mw significativa frente al sistema de Mecking (aprox. 150 K frente a aprox. 50 K).



ES 2 294 519 T3

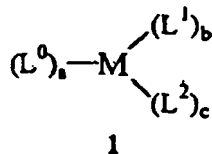
TABLA 5

Datos descritos por Mecking en Macromolecules, 2002, 35, 6071, para la polimerización y oligomerización de etileno por los complejos F-H. (volumen total de tolueno 20 ml)

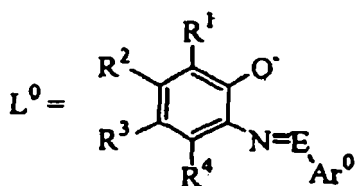
Ej.	Precat. 50 μmol	Temp.	Presión de etileno (bar)	Tiempo de polim.(h)	Producto PE=Polietileno, Olig=oligómero	Productividad	Actividad media	Mw ^A	Mw/Mn
1	F	50°C	50	2	PE	3180	1590	45.000	2,3
2	G	50°C	50	1	olig	940	940		
3	G	50°C	50	2	olig	1790	900		
4	G	50°C	50	4	olig	2820	710		
5	G	50°C	50	8	olig	2870	360		
6	H	50°C	50	2	olig, Cmax 10	2550	1280		
7	F	25°C	5	2	PE	<10	<10		
8	F	25°C	20	2	PE	360	180	23.000	1,8
9	F	25°C	50	2	PE	840	420	46.000	2,3
10	F	70°C	50	2	PE	5710	2860	52.000	1,9
^A Determinado por GPC, con respecto al polietileno lineal.									

REIVINDICACIONES

1. Una composición representada por la fórmula:



en la que:



M se selecciona de los grupos 3-11 de la tabla periódica;

E es nitrógeno;

Ar⁰ es areno;

R¹-R⁴ se selecciona cada uno independientemente de hidrógeno, hidrocarbilo, hidrocarbilo sustituido o grupo funcional, con la condición, no obstante, de que R³ y R⁴ no formen un anillo de naftilo;

L¹ representa un ligando aniónico formal,

L² representa un ligando neutro formal,

a es un número entero mayor que o igual que 1;

b es un número entero mayor que o igual que 0; y

c es un número entero mayor que o igual que 1.

2. La composición de la reivindicación 1, en la que M es un metal del grupo 4 ó 10.

3. La composición de la reivindicación 1 ó 2, en la que M es titanio o níquel.

4. La composición de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que a es 1, 2 ó 3.

5. La composición de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que a es 1 ó 2.

6. La composición de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que b es 0, 1 ó 2 y c es 1 ó 2.

7. La composición de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que Ar⁰ se selecciona del grupo que consiste en ZETA-ARENOS.

8. La composición de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que L² se selecciona independientemente del grupo que consiste en éteres, cetonas, ésteres, alcoholes, ácidos carboxílicos, aminas, iminas, azo, nitrilos, heterociclos, fosfinas, tioéteres, alquilos, alquenos, alquinos, arenos y combinaciones de los mismos; y cada L¹ se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidruros, fluoruros, cloruros, bromuros, yoduros, alquilos; arilos, alquénilos, alquínilos, alilos, bencilos, acilos, trimetilsililos y combinaciones de los mismos;

ES 2 294 519 T3

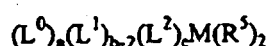
Ar⁰ se selecciona del grupo que consiste en heterociclos sustituidos o no sustituidos, poliheterociclos, conjuntos de anillos heterocíclicos, sistemas de anillos heterocíclicos condensados o combinaciones de los mismos.

9. La composición de la reivindicación 8, en la que M es níquel.

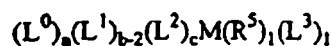
10. La composición de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que L¹ se selecciona del grupo que consiste en LIGANDOS ANIÓNICOS ZETA FORMALES, y L² se selecciona del grupo que consiste en LIGANDOS NEUTROS ZETA FORMALES.

11. La composición de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que L¹ se selecciona del grupo que consiste en -F, -Cl, -Br, -I, -N(CH₃)₂, -OCH₃, -H, -CH₃, -C₆H₅, -alilo, -bencilo, -CH₂Si(CH₃)₃.

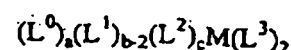
12. La composición de cualquiera de las reivindicaciones 1, 2 ó 3, en la que la composición está representada por una de las siguientes fórmulas:



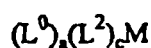
2



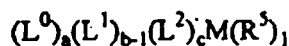
3



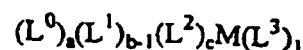
4



5



6

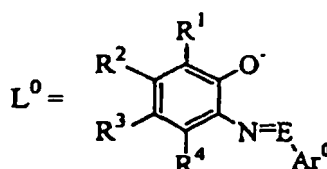


7

en las que:

M se selecciona de los grupos 3-11 de la tabla periódica,

L⁰ representa un ligando E-fenóxido representado por la fórmula:



L¹ representa un ligando aniónico formal;

L² representa un ligando neutro formal;

L³ representa un ligando aniónico formal que comprende un grupo funcional;

a es 1, 2, 3 ó 4;

b es 0, 1, 2, 3, 4, 5 ó 6, con la condición de que b no es 0 ó 1 en la fórmula 2, 3 ó 4

y b no es 0 en la fórmula 6 ó 7;

c es 1, 2, 3 ó 4;

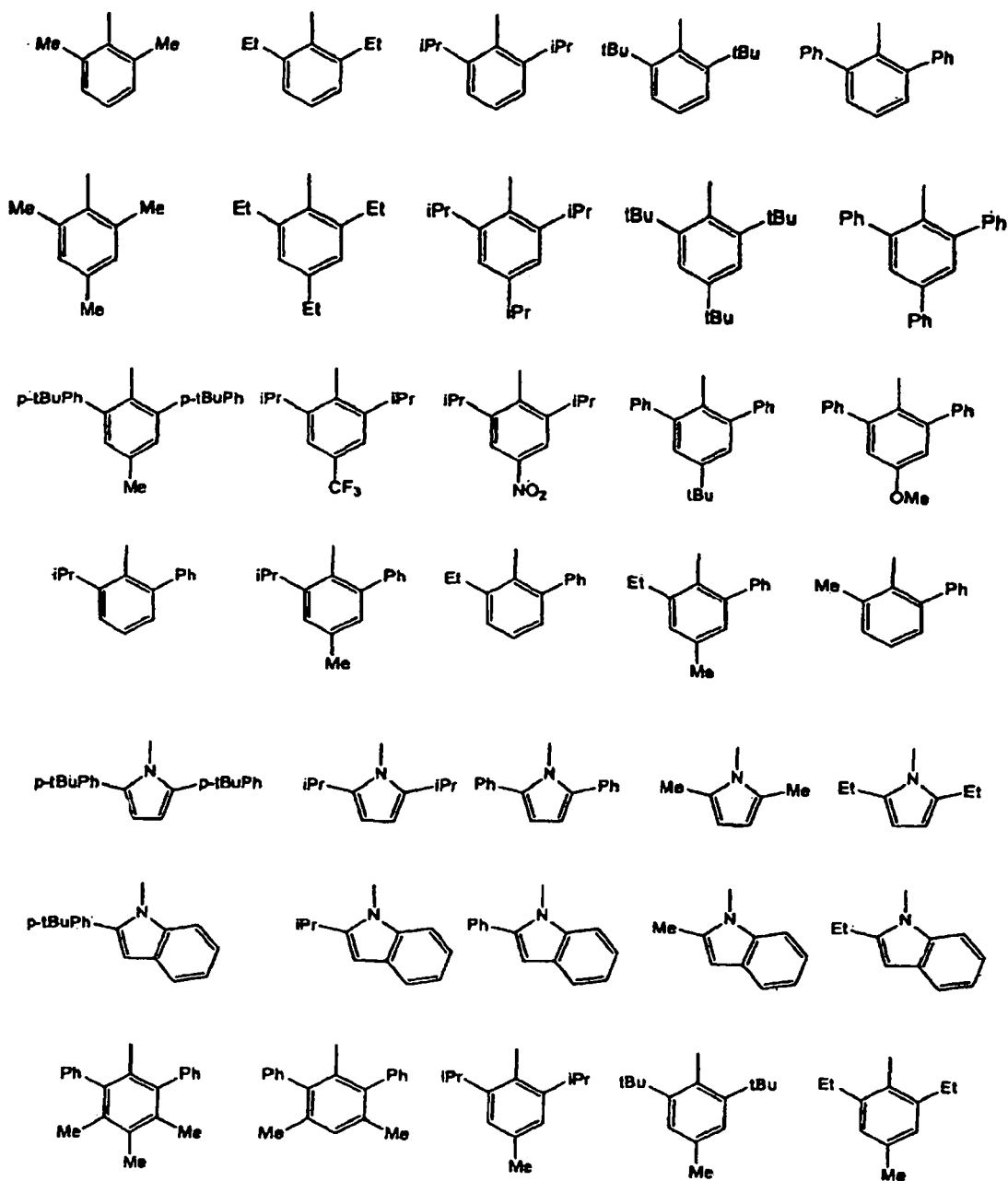
E es nitrógeno;

Ar⁰ es un areno seleccionado del grupo que consiste en ZETA-ARENOS;

R¹-R⁴ se selecciona cada uno independientemente de hidrógeno, un hidrocarbilo, un hidrocarbilo sustituido o un grupo funcional, con la condición de que R³ y R⁴ no formen un anillo de naftilo; y

R⁵ es un hidruro, un hidrocarbilo o un hidrocarbilo sustituido.

13. La composición de cualquiera de las reivindicaciones 1, 2, 3 ó 4, en la que la composición está representada por una de las siguientes fórmulas:



R^1 - R^4 se selecciona cada uno independientemente de hidrógeno, un hidrocarbilo, un hidrocarbilo sustituido o un grupo funcional, con la condición de que R^3 y R^4 no formen un anillo de naftilo;

L^1 representa un ligando aniónico formal seleccionado del grupo que consiste en LIGANDOS ANIÓNICOS ZETA FORMALES;

L^2 representa un ligando neutro formal seleccionado del grupo que consiste en LIGANDOS NEUTROS ZETA FORMALES;

“d” es 1, 2 ó 3;

A^- es un anión que puede coordinarse o no al Ni; y

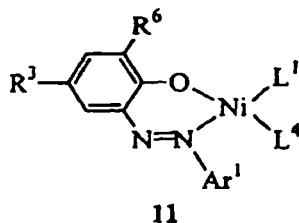
Z^+ es un catión seleccionado del grupo que consiste en metales o complejos metálicos de los grupos 1, 2, 11 y 12,

En las que Me es metilo, Et es etilo, iPr es isopropilo, tBu es butilo terciario, Ph es fenilo, p-t-BuPh es para-(butil terciario)fenilo.

14. La composición de la reivindicación 13, en la que A^- es un anión no coordinante.

15. La composición de la reivindicación 13, en la que A^- se selecciona del grupo que consiste en haluros, carboxilatos, fosfatos, sulfatos, sulfonatos, boratos, aluminatos, alcóxidos, tioalcóxidos, hidrocarburos sustituidos aniónicos y complejos metálicos aniónicos.

16. La composición de cualquiera de las reivindicaciones 1, 2 ó 3, en la que la composición está representada por la fórmula:



en la que:

L^1 representa un ligando aniónico formal;

R^3 es hidrógeno, un hidrocarbilo, un hidrocarbilo sustituido o un grupo funcional;

R^6 es $C(R^7)_e$,

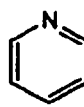
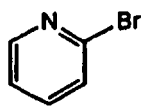
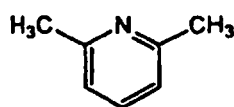
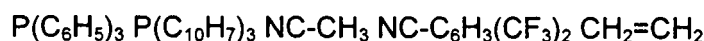
e es 2 ó 3,

R^7 es un hidrocarburo, un hidrocarburo sustituido o un grupo funcional, dos grupos R^7 pueden formar parte de un anillo de areno común cuando e es 2;

Ar^1 es un areno; y

L^4 es un ligando neutro formal, coordinado al níquel además de al nitrógeno del ligando azo-fenóxido.

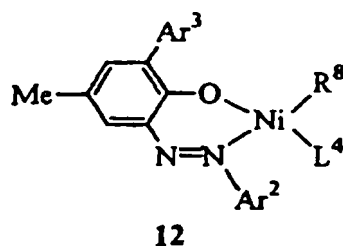
17. La composición de la reivindicación 16, en la que L^4 se selecciona del grupo que consiste en:



en los que Me es metilo.

18. La composición de la reivindicación 17, en la que R^6 se selecciona del grupo que consiste en t-butilo, adamantilo, fenilo, naftilo y antracenilo.

19. La composición de cualquiera de las reivindicaciones 1, 2 ó 3, en la que la composición está representada por la fórmula:



en la que:

L^4 representa un ligando neutro formal basado en carbono, nitrógeno o fósforo;

5 R^8 representa un ligando aniónico formal que puede ser hidrógeno o un hidrocarbilo;

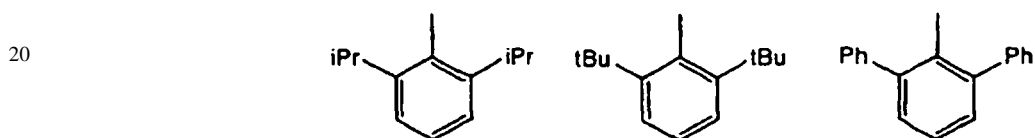
Ar^2 es un grupo fenilo independientemente sustituido en las posiciones 2 y 6 por hidrocarburos secundarios, hidrocarburos secundarios sustituidos, hidrocarburos terciarios, hidrocarburos terciarios sustituidos o arenos

10 Ar^2 es un areno;

Ar^3 es un areno; y

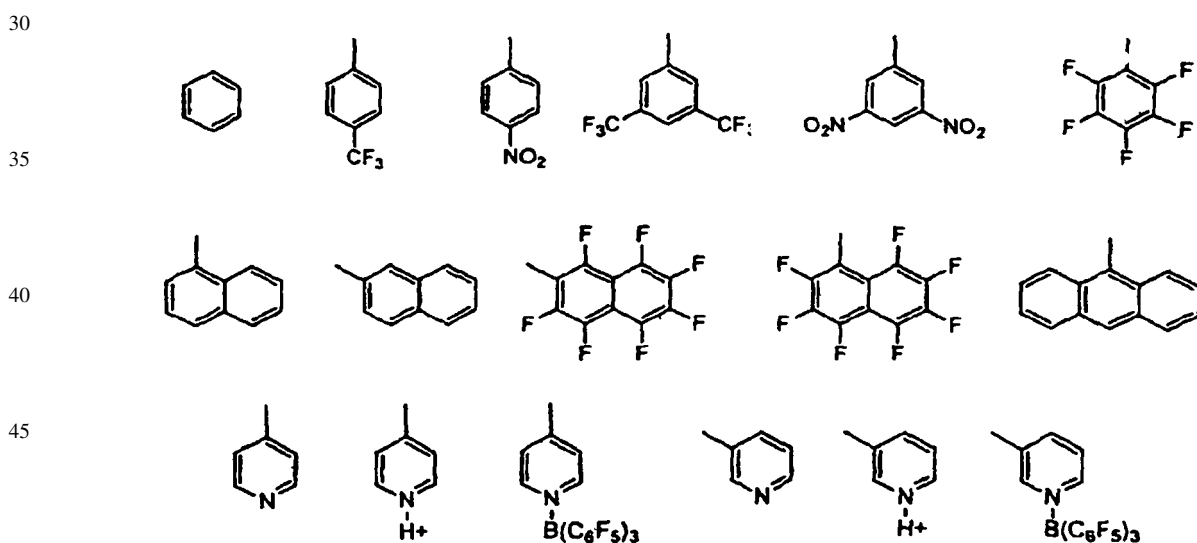
Me es metilo.

15 20. La composición de la reivindicación 19, en la que Ar^2 se selecciona del grupo que consiste en:



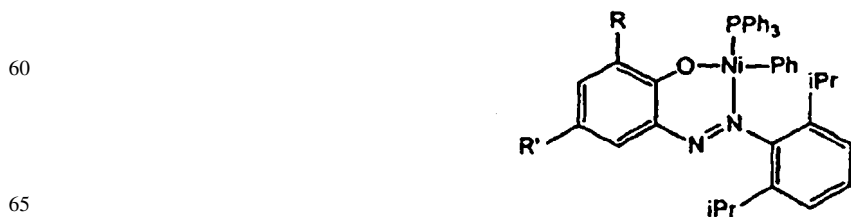
25 en los que iPr es isopropilo, tBu es butilo terciario y Ph es fenilo.

21. La composición de la reivindicación 19 ó 20, en la que Ar^3 se selecciona del grupo que consiste en:



22. La composición de la reivindicación 19, 20 ó 21, en la que R^8 se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, un hidruro, metilo, etilo, trimetilsililmetilo, trimetilsililo, fenilo, naftilo, alilo y bencilo.

55 23. La composición de cualquiera de las reivindicaciones 1, 2 ó 3, en la que la composición está representada por la fórmula:



en la que R es butilo terciario o antraceno y R' es metilo o butilo terciario, iPr es isopropilo y Ph es fenilo.

ES 2 294 519 T3

24. Un sistema catalítico que comprende la composición de la reivindicación 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 18, 19, 20, 21, 22, ó 23, y un activador.

25. El sistema catalítico de la reivindicación 24, en el que el activante comprende un alumoxano o alquil-aluminio.

26. El sistema catalítico de 24, en el que el activador se selecciona del grupo que consiste en:

tetrafenilborato de trimetilamonio,

tetrafenilborato de trietilamonio,

tetrafenilborato de tripropilamonio,

tetrafenilborato de tri(n-butil)amonio,

tetrafenilborato de tri(t-butil)amonio,

tetrafenilborato de N,N-dimetilanilinio,

tetrafenilborato de N,N-dietilanilinio,

tetrafenilborato de N,N-dimetil-(2,4,6-trimetilanilinio),

tetrakis(pentafluorofenil)borato de trimetilamonio,

tetrakis(pentafluorofenil)borato de trietilamonio,

tetrakis(pentafluorofenil)borato de tripropilamonio,

tetrakis(pentafluorofenil)borato de tri(n-butil)amonio,

tetrakis(pentafluorofenil)borato de tri(sec-butil)amonio,

tetrakis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio,

tetrakis(pentafluorofenil)borato de N,N-dietilanilinio,

tetrakis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetil-(2,4,6-trimetilanilinio),

tetrakis-(2,3,4,6-tetrafluorofenil)borato de trimetilamonio,

tetrakis-(2,3,4,6-tetrafluorofenil)borato de trietilamonio,

tetrakis-(2,3,4,6-tetrafluorofenil)borato de tripropilamonio,

tetrakis-(2,3,4,6-tetrafluorofenil)borato de tri(n-butil)amonio,

tetrakis-(2,3,4,6-tetrafluorofenil)borato de dimetil(t-butil)amonio,

tetrakis-(2,3,4,6-tetrafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio,

tetrakis-(2,3,4,6-tetrafluorofenil)borato de N,N-dietilanilinio,

tetrakis-(2,3,4,6-tetrafluorofenil)borato de N,N-dimetil-(2,4,6-trimetilanilinio);

tetrakis(pentafluorofenil)borato de di-(i-propil)amonio,

tetrakis(pentafluorofenil)borato de dicitlohexilamonio,

tetrakis(pentafluorofenil)borato de trifenilfosfonio,

tetrakis(pentafluorofenil)borato de tri(o-tolil)fosfonio,

tetrakis(pentafluorofenil)borato de tri(2,6-dimetilfenil)fosfonio,

tetra(perfluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio, y

tetra(perfluorofenil)borato de trifenilcarbenio.

ES 2 294 519 T3

27. Un procedimiento para oligomerizar monómeros insaturados que comprende combinar el monómero y la composición de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 26.

5 28. Un procedimiento para polimerizar monómeros que comprende combinar monómeros y la composición de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 26.

29. Un procedimiento para polimerizar olefinas que comprende combinar olefinas y la composición de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 26.

10 30. El procedimiento de la reivindicación 28 ó 29, en el que la polimerización se produce en fase de solución.

31. El procedimiento de la reivindicación 28 ó 29, en el que la polimerización se produce en fase de suspensión.

15 32. El procedimiento de la reivindicación 28 ó 29, en el que la polimerización se produce en fase gaseosa.

33. El procedimiento de la reivindicación 28 ó 29, en el que el monómero comprende etileno y/o propileno.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

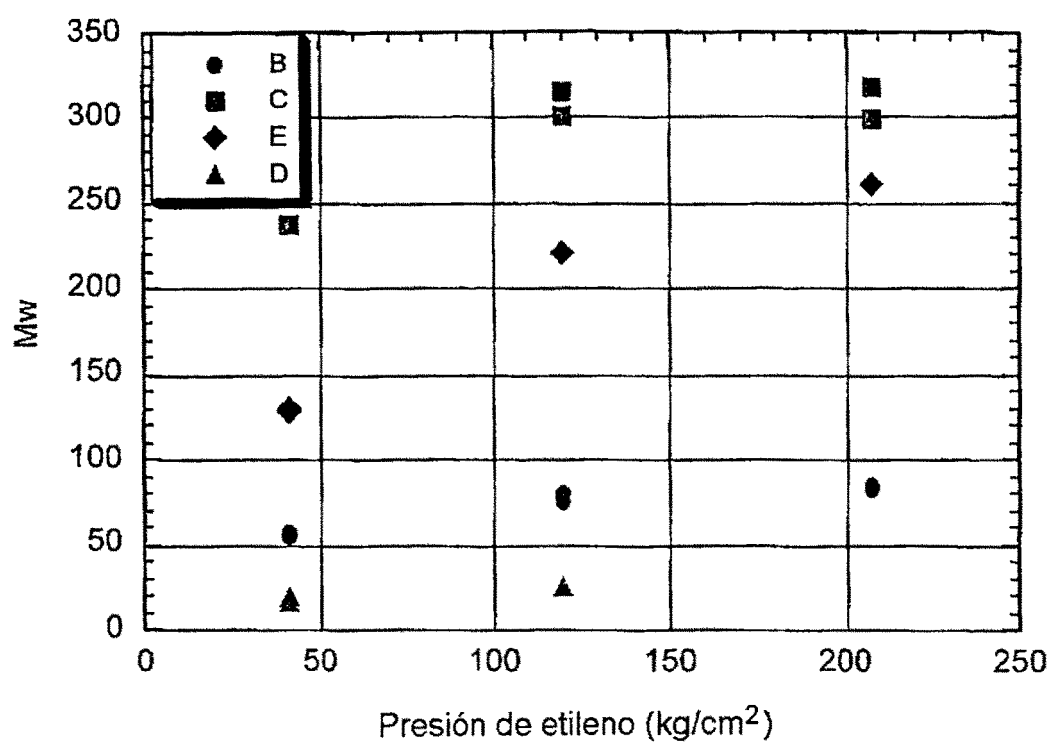


FIGURA 1

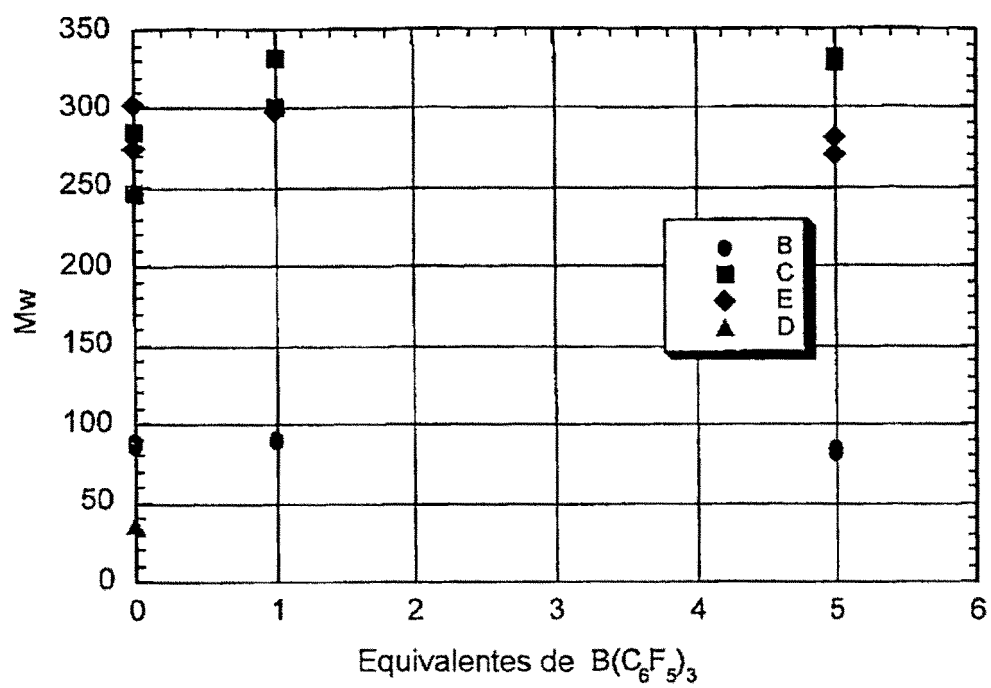


FIGURA 2

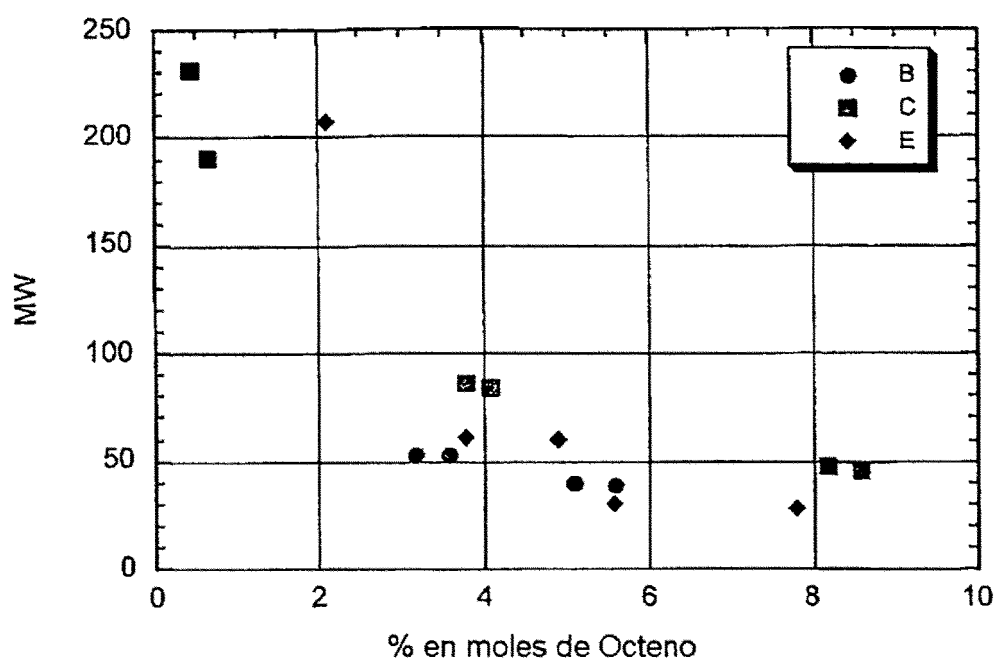


FIGURA 3