

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 372 474**

51 Int. Cl.:
B01J 31/18 (2006.01)
B01J 31/24 (2006.01)
B01J 31/16 (2006.01)
C10G 50/00 (2006.01)
C07C 2/36 (2006.01)
C07C 11/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05746327 .5**
96 Fecha de presentación: **13.06.2005**
97 Número de publicación de la solicitud: **1765495**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **28.03.2007**

54 Título: **OLIGOMERIZACIÓN EN PRESENCIA TANTO DE UN CATALIZADOR DE TETRAMERIZACIÓN COMO DE UN CATALIZADOR DE OLIGOMERIZACIÓN ADICIONAL.**

30 Prioridad:
18.06.2004 ZA 200404839

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
20.01.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
20.01.2012

73 Titular/es:
**SASOL TECHNOLOGY (PTY) LTD
1 STURDEE AVENUE, ROSEBANK
2196 JOHANNESBURG, ZA**

72 Inventor/es:
**BOLLMANN, Annette;
MAUMELA, Hulisani y
BLANN, Kevin**

74 Agente: **González Palmero, Fé**

ES 2 372 474 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Oligomerización en presencia tanto de un catalizador de tetramerización como de un catalizador de oligomerización adicional

5

Campo técnico

Esta invención se refiere a la oligomerización de compuestos olefínicos en presencia tanto de un catalizador de tetramerización como de un catalizador de oligomerización adicional para producir una mezcla de tetrámeros y otros oligómeros.

10

Antecedentes de la invención

Se conocen muchos procedimientos diferentes para la oligomerización de compuestos olefínicos. En el documento PCT/ZA20031000187, se describen la oligomerización de etileno y procedimientos similares.

15

El documento US 2003/0166456 describe un catalizador de trimerización de olefinas en combinación con un catalizador de oligomerización de olefinas adicional tal como catalizadores de dimerización de níquel-fosfina o catalizadores de oligomerización de Fe y Co-piridildiimina.

20

Los inventores de la presente invención han descubierto ahora que una reacción de tetramerización tal como se describió en los documentos PCT/ZA2003/000187 y PCT/ZA2003/000186 puede combinarse con al menos una reacción de oligomerización adicional para proporcionar una mezcla de tetrámeros y otros oligómeros. Los procedimientos descritos en los documentos PCT/ZA2003/000187 y PCT/ZA2003/000186 también proporcionan un producto oligomerizado algo mezclado, dependiendo las razones entre el oligómero de y estando determinadas por el sistema de catalizadores y las condiciones de reacción seleccionados. El procedimiento actual puede usarse ahora para manipular las razones de los oligómeros en la corriente de producto tal como podría requerirse por las necesidades del mercado.

25

Se ha descubierto de la manera más sorprendente que una reacción de tetramerización tal como se describe en esta solicitud de patente es compatible con una reacción de oligomerización adicional y por consiguiente es adecuada para manipular la composición de la corriente de producto oligomerizado.

30

Descripción de la invención

35

Según la presente invención, se proporciona un procedimiento para la oligomerización de al menos un compuesto olefínico en forma de una olefina o un compuesto que incluye un resto olefínico poniendo en contacto el al menos un compuesto olefínico con al menos dos catalizadores diferentes, concretamente un catalizador de tetramerización y un catalizador de oligomerización adicional, en el que el catalizador de tetramerización y el catalizador de oligomerización adicional se definen según la reivindicación 1.

40

En esta memoria descriptiva, un sustituyente es un resto (excluyendo H) que está unido a una estructura lineal o una estructura cíclica unido a X^1 y X^2 , pero que no forma parte de la estructura cíclica o lineal.

45

En esta memoria descriptiva, un sustituyente polar es un sustituyente con un momento dipolar inducido o eléctrico permanente.

Catalizador de tetramerización

50

Fuente de metal de transición

La fuente de metal de transición es Cr.

El metal de transición Cr puede ser una sal inorgánica, una sal orgánica, un compuesto de coordinación o un complejo organometálico.

55

Preferiblemente, la fuente de metal de transición es una fuente de cromo y preferiblemente se selecciona del grupo que consiste en complejo de tricloruro de cromo-tris-tetrahidrofurano; (benceno)tricarbonil-cromo; octanoato de cromo (III); hexacarbonilo de cromo; acetilacetato de cromo (III) y 2-etilhexanoato de cromo (III). Preferiblemente es acetilacetato de cromo (III).

60

Compuesto de ligamiento

X^1 y/o X^2 pueden ser un donador de electrones potencial para la coordinación con el metal de transición.

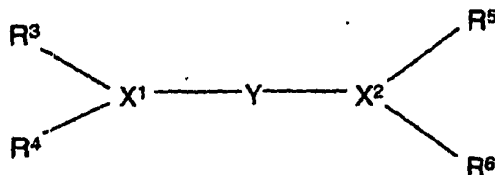
65

Un donador de electrones se define como una entidad que dona electrones usados en la formación de enlaces químicos, incluyendo covalentes dativos.

X^1 y/o X^2 son fósforo.

5

El compuesto de ligamiento es de fórmula



10 en la que Y es tal como se definió anteriormente; X^1 y X^2 es tal como se definió anteriormente y R^3 a R^6 son iguales o diferentes y son cada uno independientemente un grupo hidrocarbilo, un grupo hidrocarbilo sustituido, o un grupo heterohidrocarbilo tal como se definen a continuación, siempre que

15 (a) si dos o más de R^3 a R^6 son aromáticos con un átomo de anillo de la estructura de anillo aromático unido o bien a X^1 o bien a X^2 , no más de dos de dichos R^3 a R^6 aromáticos tienen un sustituyente como un átomo que no es de anillo unido a un átomo de anillo de la estructura de anillo aromático adyacente al átomo de anillo unido a X^1 o X^2 ; y

20 (b) ninguno de R^3 a R^6 son aromáticos con un átomo de anillo de la estructura de anillo aromático unido a X^1 o X^2 con un sustituyente polar como un átomo que no es de anillo unido a un átomo de anillo de la estructura de anillo aromático adyacente al átomo de anillo unido a X^1 o X^2 .

25 Uno o más de R^3 a R^6 pueden ser un grupo hidrocarbilo sustituido o un grupo heterohidrocarbilo sustituido definido a continuación, es decir al menos un sustituyente está unido al grupo hidrocarbilo o el grupo heterohidrocarbilo. El término "sustituyente" es tal como se definió previamente, es decir un sustituyente es un resto (excluyendo H) que está unido a una estructura lineal o una estructura cíclica unido a X^1 o X^2 , pero que no forma parte de la estructura cíclica o lineal.

30 La estructura cíclica o lineal puede seleccionarse del grupo que consiste en un hidrocarbilo lineal, un hidrocarbilo cíclico y un grupo heterohidrocarbilo cíclico definido a continuación. El hidrocarbilo lineal puede incluir etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, etenilo, propenilo, butenilo, pentenilo, hexenilo, heptenilo, octenilo, nonenilo, decenilo, etinilo, propinilo, butinilo, pentinilo, hexinilo, heptinilo, octinilo, noninilo y decinilo. El hidrocarbilo cíclico puede incluir ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, ciclooctilo, ciclononilo, ciclodecilo, ciclopentenilo, ciclohexenilo, ciclooctenilo, fenilo, ciclopentadienilo, naftalenilo, norbornilo, adamantilo, fenantrenilo, antraceno, antraceno, fenalenilo, tetrahidronaftalenilo, decalinilo, indenilo y tetrahidroindenilo. El heterohidrocarbilo cíclico es tetrahidrofuranilo, tetrahidrotiofenilo, pirrolidenilo, piperidinilo, pirrolinilo, oxazolilo, tiazolilo, furanilo, tiofenilo, pirazolinilo, pirazolilo, imidazolilo, benzofuranilo, cumaranilo e indolilo. Según la definición anterior y con el fin de mayor claridad, se considera que bencilo es una estructura lineal de metilo con un sustituyente fenilo y se considera tolilo como una estructura cíclica de fenilo con un sustituyente metilo.

40 R^3 a R^6 también pueden seleccionarse de un grupo de metalocenos tales como un grupo ferrocenilo, zirconocenilo y titanocenilo.

45 En una realización de la invención, R^3 a R^6 son iguales o diferentes y cada uno es un grupo hidrocarbilo, o un grupo heterohidrocarbilo que no contiene ningún sustituyente o contiene un sustituyente no polar. Preferiblemente, cada uno de R^3 a R^6 no tiene ningún sustituyente polar. En una realización de la invención, al menos dos de (pero preferiblemente todos de) R^3 a R^6 son aromáticos con un átomo de anillo de la estructura de anillo aromático unido a X^1 o X^2 , pero no más de dos de dichos R^3 a R^6 aromáticos que tienen un sustituyente no polar como un átomo que no es de anillo unido a un átomo de anillo de la estructura de anillo aromático adyacente al átomo de anillo unido a X^1 o X^2 . Preferiblemente, ninguno de los R^3 a R^6 aromáticos tiene un sustituyente no polar como un átomo que no es de anillo unido a un átomo de anillo de la estructura de anillo aromático adyacente al átomo de anillo unido a X^1 o X^2 . Preferiblemente, todos de los R^3 a R^6 aromáticos son compuestos aromáticos no sustituidos. R^3 a R^6 pueden seleccionarse independientemente del grupo que consiste en un compuesto no aromático; un compuesto aromático; y un compuesto heteroaromático. Preferiblemente, cada uno de R^3 a R^6 es un compuesto aromático o heteroaromático, más preferiblemente un compuesto aromático (incluyendo un compuesto aromático sustituido). El compuesto aromático (o compuesto aromático sustituido) puede comprender fenilo o un fenilo sustituido.

55

En esta memoria descriptiva, un sustituyente no polar es un sustituyente sin un momento dipolar inducido o eléctrico

permanente.

Los ejemplos de sustituyentes no polares adecuados incluyen, pero no se limitan a, metilo, etilo, etenilo, propilo, isopropilo, ciclopropilo, propenilo, propinilo, butilo, sec-butilo, terc-butilo, ciclobutilo, butenilo, butinilo, pentilo, isopentilo, neopentilo, ciclopentilo, pentenilo, pentinilo, hexilo, sec-hexilo, ciclohexilo, 2-metilciclohexilo, 2-etilciclohexilo, 2-isopropilciclohexilo, ciclohexenilo, hexenilo, hexinilo, octilo, ciclooctilo, ciclooctenilo, decilo, bencilo, fenilo, tolilo, xililo, o-metilfenilo, o-etilfenilo, o-isopropilfenilo, o-t-butilfenilo, cumilo, mesitilo, bifenilo, naftilo, antraceno, y similares.

Uno cualquiera de R^3 a R^6 puede estar unido independientemente a uno o más de entre ellos, o a Y para formar una estructura cíclica.

Aún en otra realización de la invención, R^3 a R^6 son iguales o diferentes y cada uno es un grupo hidrocarbilo, o un grupo heterohidrocarbilo, siempre que al menos uno de R^3 a R^6 contenga un sustituyente polar en un átomo de carbono, pero ninguno de R^3 a R^6 contiene un sustituyente polar en un átomo de carbono de R^3 a R^6 adyacente a un átomo de carbono unido a X^1 o X^2 . Uno o más, o todos de R^3 a R^6 pueden seleccionarse independientemente del grupo que consiste en un compuesto no aromático sustituido; un compuesto aromático sustituido; y un compuesto heteroaromático sustituido. Preferiblemente, cada uno de R^3 a R^6 es un compuesto aromático sustituido o uno heteroaromático sustituido, más preferiblemente un compuesto aromático sustituido. El compuesto aromático sustituido puede comprender un fenilo sustituido.

Cualquier sustituyente polar en uno o más de R^3 , R^4 , R^5 y R^6 puede ser electrodonador.

Sustituyentes polares adecuados pueden ser un metoxilo, etoxilo, isopropoxilo, alcoxilo C_3 - C_{20} , fenoxilo, metoximetilo, metiltiometilo, 1,3-oxazolilo, metoximetoxilo, hidroxilo, amino, pentafluorofenoxilo, tosilo, metilsulfanilo, trimetilsiloxilo, dimetilamino, sulfato, nitro o similares.

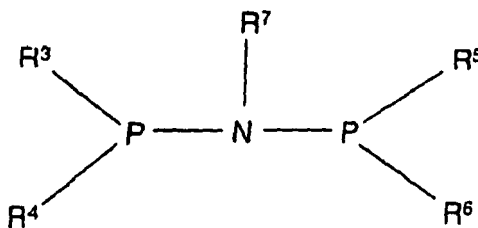
R^3 y R^4 pueden ser iguales, y R^5 y R^6 pueden ser iguales. R^3 a R^6 pueden ser todos iguales.

Y se selecciona del grupo que consiste en 1,2-etano; 1,2-eteno; 1,1-ciclopropano; 1,1-ciclobutano; 1,1-ciclohexano; 1,1-ciclopentano; 1,2-ciclopentano; 1,2-ciclohexano; 1,2-fenileno; 1,8-naftilo; 9,10-fenantreno; 4,5-fenantreno; 1,3-propano; 1,2-catecol; 1,2-dialquilhidrazina; y $-N(R^7)-$ en la que R^7 se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo, alquilo sustituido, arilo, arilo sustituido, ariloxilo, ariloxilo sustituido, halógeno, nitro, alcocarbonilo, carboniloxilo, alcoxilo, aminocarbonilo, carbonilamino, dialquilamino, grupos sililo o derivados de los mismos, y arilo sustituido con cualquiera de estos sustituyentes. R^7 puede ser metilo, etilo, propilo, isopropilo, ciclopropilo, alilo, butilo, terc-butilo, sec-butilo, ciclobutilo, pentilo, isopentilo, neopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, ciclooctilo, decilo, ciclodecilo, 1,5-dimetilheptilo, 2-naftiletilo, 1-naftilmetilo, adamantilmetilo, adamantilo, 2-isopropilciclohexilo, 2,6-dimetilciclohexilo, ciclododecilo, 2-metilciclohexilo, 3-metilciclohexilo, 4-metilciclohexilo, 2-etilciclohexilo, 2-isopropilciclohexilo, 2,6-dimetil-ciclohexilo, exo-2-norbornanilo, isopinocanfenilo, dimetilamino, ftalimido, pirrolilo, trimetilsililo, dimetil-terc-butilsililo, 3-trimetoxisilano-propilo, indanilo, ciclohexanometilo, 2-metoxifenilo, 3-metoxifenilo, 4-metoxifenilo, 4-terc-butilfenilo, 4-nitrofenilo, (1,1'-bis(ciclohexil)-4,4'-metileno), 1,6-hexileno, 1-naftilo, 2-naftilo, N-morfolino, difenilmetilo, 1,2-difenil-etilo, feniletilo, 2-metilfenilo, 3-metilfenilo, 4-metilfenilo, 2,6-dimetil-fenilo, 1,2,3,4-tetrahidronaftilo, o un grupo 2-octilo.

Y puede incluir un primer átomo unido a X^1 y un átomo diferente unido a X^2 .

Preferiblemente, Y incluye o es un único átomo unido tanto a X^1 como a X^2 .

Preferiblemente, el compuesto de ligamiento es de fórmula



siendo R^3 a R^7 tal como se definieron anteriormente.

El compuesto de ligamiento es un ligando bidentado.

Ejemplos no limitativos del compuesto de ligamiento son

- 5 (fenil)₂PN(metil)P(fenilo)₂; (fenil)₂PN(etil)P(fenilo)₂;
(fenil)₂PN(propil)P(fenilo)₂; (fenil)₂PN(butil)P(fenilo)₂;
(fenil)₂PN(pentil)P(fenilo)₂; (fenil)₂PN(hexil)P(fenilo)₂;
(fenil)₂PN(heptil)P(fenilo)₂; (fenil)₂PN(octil)P(fenilo)₂;
(fenil)₂PN(nonil)P(fenilo)₂; (fenil)₂PN(decil)P(fenilo)₂;
(fenil)₂PN(ciclopropil)P(fenilo)₂; (fenil)₂PN(ciclobutil)P(fenilo)₂;
10 (fenil)₂PN(ciclopentil)P(fenilo)₂; (fenil)₂PN(ciclohexil)P(fenilo)₂;
(fenil)₂PN(cicloheptil)P(fenilo)₂; (fenil)₂PN(ciclooctil)P(fenilo)₂;
(fenil)₂PN(ciclodecil)P(fenilo)₂; (fenil)₂PN(ciclododecil)P(fenilo)₂;
(fenil)₂PN(isopropil)P(fenilo)₂; (fenil)₂PN(isobutil)P(fenilo)₂;
(fenil)₂PN(sec-butil)P(fenilo)₂; (fenil)₂PN(terc-butil)P(fenilo)₂;
15 (fenil)₂PN(neopentil)P(fenilo)₂; (fenil)₂PN(1,2-dimetil-propil)P(fenilo)₂;
(fenil)₂PN(ailil)P(fenilo)₂; (fenil)₂PN(metilheptil)P(fenilo)₂;
(fenil)₂PN(1,5-dimetil-heptil)P(fenilo)₂; (fenil)₂PN(2-etilhexil)P(fenilo)₂;
(fenil)₂PN(3-trimetoxisilano-propil)P(fenilo)₂;
(fenil)₂PN(indanil)P(fenilo)₂; (fenil)₂PN(ciclohexiletal)P(fenilo)₂;
20 (fenil)₂PN(2-metilciclohexil)P(fenilo)₂; (fenil)₂PN(adamantil)P(fenilo)₂;
(fenil)₂PN(adamantilmetil)P(fenilo)₂;
(fenil)₂PN(ciclohexanometil)P(fenilo)₂; (fenil)₂PN(bencil)P(fenilo)₂;
(fenil)₂PN(fenil)P(fenilo)₂; (fenil)₂PN((4-metoxi)-fenil)P(fenilo)₂;
(fenil)₂PN((3-metoxi)-fenil)P(fenilo)₂;
25 (fenil)₂PN((2-metoxi)fenil)P(fenilo)₂;
(fenil)₂PN((4-t-butil)-fenil)P(fenilo)₂;
(fenil)₂PN((4-nitro)-fenil)P(fenilo)₂; (fenil)₂PN(1-naftil)P(fenilo)₂;
(fenil)₂PN(2-naftil)P(fenilo)₂; (fenil)₂PN(4-piridil)P(fenilo)₂;
(fenil)₂PN(3-(N-morfolin)-propil)P(fenilo)₂;
30 (fenil)₂PN(2-naftil-etil)P(fenilo)₂; (fenil)₂PN(1-naftilmetil)P(fenilo)₂;
(fenil)₂PN(difenilmetil)P(fenilo)₂;
(fenil)₂PN(1,2-difenil-etil)P(fenilo)₂; (fenil)₂PN(feniletal)P(fenilo)₂;
(fenil)₂PN((2-metil)fenil)P(fenilo)₂;
(fenil)₂PN((3-metil)fenil)P(fenilo)₂;
35 (fenil)₂PN((4-metil)fenil)P(fenilo)₂;
(fenil)₂PN((2,6-dimetil)fenil)P(fenilo)₂;
(fenil)₂PN((2-etil)-fenil)P(fenilo)₂;
(fenil)₂PN(1,2,3,4-tetrahidronaftil)P(fenilo)₂;
(fenil)₂PN((2-metil)ciclohexil)P(fenilo)₂;
40 (fenil)₂PN((3-metil)ciclohexil)P(fenilo)₂;
(fenil)₂PN((4-metil)ciclohexil)P(fenilo)₂;
(fenil)₂PN((2-etil)ciclohexil)P(fenilo)₂;
(fenil)₂PN((2-isopropil)ciclohexil)P(fenilo)₂;
(fenil)₂PN((2,6-dimetil)ciclohexil)P(fenilo)₂;
45 (fenil)₂PN(exo-2-nonorbornanil)P(fenilo)₂;
(fenil)₂PN(isopinocanfenil)P(fenilo)₂;
(fenil)₂PN(dimetilamino)P(fenilo)₂; (fenil)₂PN(ftalimido)P(fenilo)₂;
(fenil)₂PN(pirrolil)P(fenilo)₂; (fenil)₂PN(trimetilsilil)P(fenilo)₂;
(fenil)₂PN(dimetilerc-butilsilil)P(fenilo)₂;
50 (4-bifenil)PN(metil)P(4-bifenilo)₂;
(2-naftil)₂PN(metil)P(2-naftilo)₂;
(4-metilfenil)₂PN(metil)P(4-metilfenilo)₂;
(3-metilfenil)₂PN(metil)P(3-metilfenilo)₂;
(2-naftil)₂PN(metil)P(fenilo)₂;
55 (2-naftil)(fenil)PN(metil)P(2-naftil)(fenilo);
(2-naftil)₂PN(metil)P(2-naftil)(fenilo);
(2-naftil)(fenil)PN(metil)P(fenilo)₂;
(2-metilfenil)(fenil)PN(isopropil)P(2-metilfenil)(fenilo);
(2-metilfenil)₂PN(metil)P(fenilo)₂;
60 (2-metilfenil)(fenil)PN(isopropil)P(fenilo)₂;
(etil)₂PN(metil)P(etilo)₂; (etil)₂PN(isopropil)P(etilo)₂;
(etil)₂PN(terc(arilbutil)P(etilo)₂; (metil)₂PN(isopropil)P(metilo)₂;
(isopropil)₂PN(metil)P(isopropilo)₂; (etil)₂PN(isopropil)P(etil)(fenilo);
(etil)(fenil)PN(isopropil)P(etil)(fenilo); (etil)₂PN(isopropil)P(fenilo)₂;
65 (etil)(fenil)PN(isopropil)P(fenilo)₂;

- (2-tiofenil)₂PN(isopropil)P(2-tiofenilo)₂;
 (fenil)₂PN(metil)N(metil)P(fenilo)₂; (fenil)₂PN(etil)N(etil)P(fenilo)₂;
 (fenil)₂PN(isopropil)N(isopropil)P(fenilo)₂;
 (fenil)₂PN(isopropil)N(metil)P(fenilo)₂;
 5 (fenil)₂PN(isopropil)N(metil)P(fenilo)₂;
 (4-metilfenil)₂P-N(CH₃)N(CH₃)-P(4-metilfenilo)₂;
 (3-metilfenil)₂P-N(CH₃)N(CH₃)-P(3-metilfenilo)₂;
 (2-metilfenil)₂P-N(CH₃)N(CH₃)-P(fenilo)₂; (etil)₂P-N(CH₃)N(CH₃)-P(etilo)₂;
 (metil)₂P-N(CH₃)N(CH₃)-P(metilo)₂; (isopropil)₂P-N(CH₃)N(CH₃)-P(isopropilo)₂;
 10 (etil)₂P-N(CH₃)N(CH₃)-P(etil)(fenilo);
 (etil)(fenil)P-N(CH₃)N(CH₃)-P(etil)(fenilo);
 (etil)₂P-N(CH₃)N(CH₃)-P(fenilo)₂; (etil)(fenil)P-N(CH₃)N(CH₃)-P(fenilo)₂;
 (2-tiofenil)₂P-N(CH₃)N(CH₃)-P(2-tiofenilo)₂;
 (2-naftil)₂P-N(CH₃)N(CH₃)-P(2-naftilo)₂;
 15 (4-bifenil)₂P-N(CH₃)N(CH₃)-P(4-bifenilo)₂; (fenil)₂P-1,8-naftil(-P(fenilo)₂);
 (fenil)₂P-9,10-fenantreno-P(fenilo)₂;
 (fenil)₂P-4,5-fenanantreno-P(fenilo)₂;
 (fenil)₂P-C(CH₂)₂-P(fenilo)₂; (fenil)₂P-1,2-benceno-P(fenilo)₂;
 (4-metilfenil)₂P-1,2-benceno-P(4-metilfenilo)₂;
 20 (3-metilfenil)₂P-1,2-benceno-P(3-metilfenilo)₂;
 (2-metilfenil)₂P-1,2-benceno-P(fenilo)₂; (etil)₂P-1,2-benceno-P(etilo)₂;
 (metil)₂P-1,2-benceno-P(metilo)₂; (isopropil)₂P-1,2-benceno-P(isopropilo)₂;
 (etil)₂P-1,2-benceno-P(etil)(fenilo);
 (etil)(fenil)P-1,2-benceno-P(etil)(fenilo);
 25 (etil)₂P-1,2-benceno-P(fenilo)₂; (etil)(fenil)P-1,2-benceno-P(fenilo)₂;
 (2-tiofenil)₂P-1,2-benceno-P(2-tiofenilo)₂;
 (2-naftil)₂P-1,2-benceno-P(2-naftilo)₂;
 (4-bifenil)₂P-1,2-benceno-P(4-bifenilo)₂; (fenil)₂P-CH₂CH₂-P(fenilo)₂;
 (4-metilfenil)₂P-CH₂CH₂-P(4-metilfenilo)₂;
 30 (3-metilfenil)₂P-CH₂CH₂-P(3-metilfenilo)₂;
 (4-metilfenil)₂P-CH₂CH₂-P(4-metilfenil)(fenilo);
 (4-metilfenil)(fenil)P-CH₂CH₂-P(4-metilfenil)(fenilo);
 (4-metilfenil)₂P-CH₂CH₂-P(fenilo)₂;
 (4-metilfenil)(fenil)P-CH₂CH₂-P(fenilo)₂;
 35 (2-metilfenil)₂P-CH₂CH₂-P(fenilo)₂; (etil)₂P-CH₂CH₂-P(etilo)₂;
 (metil)₂P-CH₂CH₂-P(metilo)₂; (isopropil)₂P-CH₂CH₂-P(isopropilo)₂;
 (etil)₂P-CH₂CH₂-P(etil)(fenilo); (etil)(fenil)P-CH₂CH₂-P(etil)(fenilo);
 (etil)₂P-CH₂CH₂-P(fenilo)₂; (etil)(fenil)P-CH₂CH₂-P(fenilo)₂;
 (2-tiofenil)₂P-CH₂CH₂-P(2-tiofenilo)₂;
 40 (4-trifluorometilfenil)₂PN(isopropil)P(4-trifluorometilfenilo)₂;
 (4-clorofenil)₂PN(isopropil)P(4-clorofenilo)₂;
 (4-metoxifenil)₂PN(metil)P(4-metoxifenilo)₂;
 (4-metoxifenil)₂PN(isopropil)P(4-metoxifenilo)₂;
 (3-metoxifenil)₂PN(metil)P(3-metoxifenilo)₂;
 45 (4-metoxifenil)₂PN(isopropil)P(4-metoxifenil)(fenilo);
 (4-metoxifenil)(fenil)PN(isopropil)P(4-metoxifenil)(fenilo);
 (4-metoxifenil)₂PN(isopropil)P(fenilo)₂;
 (4-metoxifenil)(fenil)PN(isopropil)P(fenilo)₂;
 (4-metoxifenil)₂P-N(CH₃)N(CH₃)-P(4-metoxifenilo)₂;
 50 (3-metoxifenil)₂P-N(CH₃)N(CH₃)-P(3-metoxifenilo)₂;
 (4-metoxifenil)₂P-N(CH₃)N(CH₃)-P(4-metoxifenil)(fenilo);
 (4-metoxifenil)(fenil)P-N(CH₃)N(CH₃)-P(4-metoxifenil)(fenilo);
 (4-metoxifenil)₂P-N(CH₃)N(CH₃)-P(fenilo)₂;
 (4-metoxifenil)(fenil)P-N(CH₃)N(CH₃)-P(fenilo)₂;
 55 (4-metoxifenil)₂P-1,2-benceno-P(4-metoxifenilo)₂;
 (3-metoxifenil)₂P-1,2-benceno-P(3-metoxifenilo)₂;
 (4-metoxifenil)₂P-1,2-benceno-P(4-metoxifenil)(fenilo);
 (4-metoxifenil)(fenil)P-1,2-benceno-P(4-metoxifenil)(fenilo);
 (4-metoxifenil)₂P-1,2-benceno-P(fenilo)₂;
 60 (4-metoxifenil)(fenil)P-1,2-benceno-P(fenilo)₂;
 (3-metoxifenil)₂P(CH₂CH₂)P(3-metoxifenilo)₂;
 (3-metoxifenil)₂P(CH₂CH₂)P(3-metoxifenil)(fenilo);
 (3-metoxifenil)(fenil)P(CH₂CH₂CH₂)P(3-metoxifenil)(fenilo);
 (3-metoxifenil)(fenil)P(CH₂CH₂)P(3-metoxifenil)(fenilo);
 65 (3-metoxifenil)₂P(CH₂CH₂)P(fenilo)₂;

(3-metoxifenil)(fenil)P(CH₂CH₂)P(fenilo)₂;
 (4-metoxifenil)₂P(CH₂CH₂)P(4-metoxifenilo)₂;
 (4-metoxifenil)₂P(CH₂CH₂)P(4-metoxifenil)(fenilo);
 (4-metoxifenil)(fenil)P(CH₂CH₂CH₂)P(4-metoxifenil)(fenilo);
 (4-metoxifenil)(fenil)P(CH₂CH₂)P(4-metoxifenil)(fenilo);
 (4-metoxifenil)₂P(CH₂CH₂)P(fenilo)₂ y
 (4-metoxifenil)(fenil)P(CH₂CH₂)P(fenilo)₂.

El compuesto de ligamiento puede incluir un resto polimérico para hacer que el producto de reacción de la fuente de metal de transición y dicho compuesto de ligamiento sea soluble a altas temperaturas e insoluble a bajas temperaturas, por ejemplo, 25°C. Este enfoque puede permitir la recuperación del complejo de la mezcla de reacción para su reutilización y se ha usado para otro catalizador tal como se describió en D.E. Bergbreiter *et al.*, J. Am. Chem. Soc., 1987, 109, 177-179. De un modo similar, estos catalizadores de metal de transición también pueden inmovilizarse mediante la unión del compuesto de ligamiento a sílice, gel de sílice, estructura principal de alúmina o polisiloxano tal como, por ejemplo, se demostró en C. Yuanyin *et al.*, Chinese J. React. Pol., 1992, 1(2), 152-159 para la inmovilización de complejos de platino.

Los compuestos de ligamiento pueden prepararse usando procedimientos conocidos por un experto en la técnica y procedimientos que forman parte del estado de la técnica.

El catalizador de tetramerización puede prepararse *in situ*, es decir en la mezcla de reacción en la que se llevará a cabo la reacción de oligomerización. Se entenderá que mezcla de reacción incluye un medio de reacción, reactivos (compuestos olefínicos), productos de reacción y componentes de catalizador. Normalmente, el catalizador de oligomerización se preparará *in situ*. Sin embargo, se prevé que el catalizador puede formarse previamente o formarse previamente en parte.

La fuente de metal de transición y el compuesto de ligamiento pueden combinarse (*in situ* o *ex situ*) para proporcionar cualquier razón molar adecuada, preferiblemente una razón molar de metal de transición con respecto al compuesto de ligando, de desde aproximadamente 0,01:100 hasta 10.000:1, preferiblemente desde aproximadamente 0,1:1 hasta 10:1.

El procedimiento también puede incluir combinar una o más fuentes de metal de transición diferentes con uno o más compuestos de ligamiento diferentes.

El catalizador de tetramerización o sus componentes individuales, según la invención, también pueden inmovilizarse soportándolos sobre un material de soporte, por ejemplo, sílice, alúmina, MgCl₂, zircona, arcillas de esmectorita o hectorita artificiales tales como Laponite™RD o mezclas de las mismas, o sobre un polímero, por ejemplo polietileno, polipropileno, poliestireno o poli(aminoestireno). El catalizador puede formarse *in situ* en presencia del material de soporte, o el soporte puede impregnarse previamente o mezclarse previamente, simultánea o secuencialmente, con uno o más de los componentes de catalizador o el catalizador de oligomerización. En algunos casos, el material de soporte también puede actuar como un componente del activador. Este enfoque también facilitaría la recuperación del catalizador de la mezcla de reacción para su reutilización.

Activación

El catalizador también puede incluir uno o más activadores. Un activador de este tipo puede ser un compuesto que genera un catalizador activo cuando el activador se combina con la fuente de metal de transición y el compuesto de ligamiento.

Los activadores adecuados incluyen compuestos de aluminio (incluyendo compuestos de organoaluminio), compuestos de organoboro, sales orgánicas tales como bromuro de metilmagnesio y metil-litio, sales y ácidos inorgánicos tales como eterato de ácido tetrafluorobórico, tetrafluoroborato de plata, hexafluoroantimoniato de sodio, y similares. Los compuestos de aluminio adecuados incluyen compuestos de fórmula Al(R⁹)₃ (siendo R⁹ igual o diferente), en la que cada R⁹ es independientemente un alquilo C₁-C₁₂, un resto que contiene oxígeno o un haluro, aluminóxanos, y compuestos tales como LiAlH₄ y similares. Se conocen bien en la técnica aluminóxanos como compuestos normalmente oligoméricos que pueden prepararse mediante la adición controlada de agua a un compuesto de alquilaluminio, por ejemplo trimetilaluminio. Tales compuestos pueden ser lineales, cíclicos, enjaulados o mezclas de los mismos. Los ejemplos de activadores de organoaluminio adecuados incluyen trimetilaluminio (TMA), trietilaluminio (TEA), tri-isobutilaluminio (TIBA), tri-n-octilaluminio, dicloruro de metilaluminio, dicloruro de etilaluminio, cloruro de dimetilaluminio, cloruro de dietilaluminio, isopropóxido de aluminio, sesquicloruro de etilaluminio, sesquicloruro de metilaluminio, metilaluminóxano (MAO), etilaluminóxano (EAO), isobutilaluminóxano (iBuAO), alquilaluminóxanos modificados tales como metilaluminóxano modificado (MMAO) y una mezcla de los mismos.

Ejemplos de compuestos de organoboro adecuados son boroxinas, NaBH₄, trietilborano, tris(pentafluorofenil)borano,

tetrakis(pentafluorofenil)borato de tritilo, tetrakis(pentafluorofenil)borato de dimetilanilinio, borato de tributilo y similares.

5 El activador también puede ser o contener un compuesto que actúa como agente oxidante o reductor, tal como metal de zinc o sodio y similares, o hidrógeno u oxígeno y similares.

10 El activador puede seleccionarse de alquilaluminóxanos tales como metilaluminóxano (MAO), metilaluminóxano de alta estabilidad (MAO HS), etilaluminóxano (EAO), isobutilaluminóxano (iBuAO) así como alquilaluminóxanos modificados tales como metilaluminóxano modificado (MMAO). El metilaluminóxano modificado (un producto comercial de Akzo-Nobel) contiene grupos modificadores tales como grupos isobutilo o n-octilo, además de grupos metilo.

15 La fuente de metal de transición y el aluminóxano pueden combinarse en proporciones para proporcionar razones molares de Al/metal de transición de desde aproximadamente 1:1 hasta 10.000:1, preferiblemente desde aproximadamente 1:1 hasta 1.000: 1, y más preferiblemente desde 1:1 hasta 500:1.

El procedimiento puede incluir la etapa de añadir al sistema de catalizadores un compuesto trialquilaluminio en cantidades de entre 0,01 y 1.000 moles por mol de alquilaluminóxano.

20 Debe observarse que los aluminóxanos generalmente contienen también cantidades considerables de los compuestos de trialquilaluminio correspondientes usados en su preparación. La presencia de estos compuestos de trialquilaluminio en los aluminóxanos puede atribuirse a su hidrólisis incompleta con agua. Cualquier cantidad de un compuesto de trialquilaluminio citado en esta descripción es adicional a los compuestos de alquilaluminio contenidos dentro de los aluminóxanos.

25 Catalizador de oligomerización adicional

30 El catalizador de oligomerización adicional puede comprender un catalizador de oligomerización convencional (por ejemplo, tal como se describe en los documentos US 6555723, US 6683187 y US 20030144514), un catalizador de dimerización ((por ejemplo, tal como se describe en el documento US 2003/0149198), pero comprende preferiblemente un catalizador de trimerización. Comprende preferiblemente un catalizador de trimerización tal como se describe en uno cualquiera de los documentos US 5811618, WO 02/04119, WO 03/053890, WO 03/053891 y PCT/ZA2003/000185. Comprende preferiblemente un catalizador tal como se describe en los documentos WO 03/053890 o PCT PCT/ZA2003/000185.

35 Catalizador de tetramerización y catalizador de oligomerización adicional

40 En una realización preferida de la invención, el catalizador de oligomerización adicional es un catalizador que comprende la combinación de

- i) una fuente de metal de transición; y
- ii) un compuesto de ligamiento, preferiblemente de fórmula

45 $(R')_n A-B-C(R'')_m$

en la que A y C se seleccionan independientemente del grupo que consiste en N, P, As, Sb, Bi, O, S y Se;

50 B es un grupo de unión entre A y C;

m' y n' son independientemente 0,1 o un número entero mayor;

R' y R'' son independientemente hidrógeno o grupo hidrocarbilo;

55 y siendo R' igual o diferente cuando $n > 1$, y siendo R'' igual o diferente cuando $n > 1$.

Preferiblemente, el catalizador de oligomerización es un catalizador de trimerización y la fuente de metal de transición y el compuesto de ligamiento es tal como se describe en los documentos US 5811618, WO 02/04119, WO/053890 o WO 031053891 o PCT/ZA2003/000185.

60 Preferiblemente, la fuente de metal de transición del catalizador de tetramerización y el catalizador de oligomerización adicional tal como se describió anteriormente es la misma fuente. Preferiblemente, es una fuente de Cr en ambos casos.

65 En una realización de la invención tanto el catalizador de tetramerización como el catalizador de oligomerización

adicional pueden prepararse en el mismo medio (preferiblemente, *in situ*). La preparación puede llevarse a cabo combinando

- 5 i) una fuente de metal de transición tanto para el catalizador de tetramerización como para el catalizador adicional de oligomerización;
- ii) un compuesto de ligamiento para el catalizador de tetramerización tal como se definió anteriormente;
- 10 iii) un compuesto de ligamiento diferente para el catalizador de oligomerización (preferiblemente, de trimerización); y
- iv) opcionalmente, un activador.

15 El catalizador de oligomerización, puede ser un catalizador de trimerización, y preferiblemente es tal como se describe en los documentos US 5811618, WO 02/04119, WO/053890 o WO 03/053891 o PCT/ZA2003/000185.

La razón molar del compuesto de ligamiento para el catalizador de tetramerización con respecto al compuesto de ligamiento para el otro catalizador de oligomerización puede variarse según se requiera y puede ser, por ejemplo, de 0,05:1 ó 1:1 ó 1:2 ó 1:3.

20 Según otro aspecto de la presente invención, se proporciona un catalizador de oligomerización que comprende la combinación de

- 25 i) fuente de metal de transición tanto para un catalizador de tetramerización como para un catalizador de trimerización;
- ii) un compuesto de ligamiento para un catalizador de tetramerización tal como se definió anteriormente;
- 30 iii) un compuesto de ligamiento diferente para un catalizador de trimerización; y
- iv) opcionalmente, un activador.

Producto oligomérico

35 El producto oligomérico puede incluir una mezcla de al menos un tetrámero y al menos otro oligómero. Tanto el al menos un tetrámero como el al menos otro oligómero pueden comprender olefinas o compuestos que incluyen un resto olefínico. Preferiblemente, ambos son olefinas, preferiblemente olefinas que contienen un único doble enlace carbono-carbono, y preferiblemente, ambos comprenden α -olefinas. El al menos un tetrámero puede comprender octeno, preferiblemente 1-octeno. El al menos otro oligómero puede comprender un trímero, preferiblemente hexeno, preferiblemente 1-hexeno.

El al menos un tetrámero y el al menos otro oligómero pueden ser ramificados, pero preferiblemente no son ramificados.

45 Compuesto olefínico

El al menos un compuesto olefínico puede comprender un único compuesto olefínico o mezcla de compuestos olefínicos. En una realización de la invención, puede comprender una única olefina.

50 El al menos un compuesto olefínico comprende preferiblemente una olefina y la olefina puede incluir múltiples dobles enlaces carbono-carbono, pero comprende preferiblemente un único doble enlace carbono-carbono. La olefina puede comprender una α -olefina con de 2 a 30 átomos de carbono, preferiblemente de 2 a 10 átomos de carbono. El compuesto olefínico puede seleccionarse del grupo que consiste en eteno, propeno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, estireno, 1-hepteno y 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno, 3-metil-1-buteno, 3-metil-1-penteno, 4-metil-1-penteno, p-metil-estireno, 1-dodeceno o combinaciones de los mismos. Comprende preferiblemente eteno o propeno, preferiblemente eteno. El eteno puede usarse para producir octeno (preferiblemente, 1-octeno) y los otros oligómeros, preferiblemente hexeno (preferiblemente, 1-hexeno).

60 Procedimiento

La razón molar del catalizador de tetramerización con respecto al catalizador de oligomerización adicional puede ser de 0,01:1 a 100:1, preferiblemente de 0,1:1 a 10:1.

65 El compuesto olefínico o mezcla del mismo que va a oligomerizarse según esta invención puede introducirse en el procedimiento de modo continuo o discontinuo.

El compuesto olefínico o mezcla de compuestos olefínicos puede ponerse en contacto con los catalizadores de oligomerización a una presión de 100 kPa o mayor, preferiblemente superior a 1000 kPa, más preferiblemente superior a 3000 kPa. Intervalos de presión preferidos son desde 1.000 hasta 30.000 kPa, más preferiblemente desde 3.000 hasta 10.000 kPa .

El procedimiento puede llevarse a cabo a temperaturas de desde -100°C hasta 250°C. Se prefieren temperaturas en el intervalo de 15-150°C. Las temperaturas particularmente preferidas oscilan entre 40 y 120°C.

El procedimiento de oligomerización puede incluir la etapa de mezclar los componentes de los catalizadores a cualquier temperatura entre -20°C y 250°C en presencia o ausencia de un compuesto olefínico o mezcla de los mismos. El intervalo de temperatura preferido es de desde 20°C hasta 150°C. Los componentes de los catalizadores también pueden añadirse por separado y a diferentes temperaturas para permitir el contacto selectivo y controlado entre los componentes.

Los componentes individuales que constituyen el catalizador de tetramerización o el catalizador de oligomerización adicional descritos en el presente documento pueden combinarse simultánea o secuencialmente en cualquier orden, y en presencia o ausencia de un disolvente, con el fin de producir un catalizador activo y selectivo. La presencia de un compuesto olefínico durante el mezclado de los componentes de catalizador proporciona generalmente un efecto protector que puede dar como resultado un rendimiento del catalizador mejorado.

Los productos de reacción derivados de la reacción de oligomerización descrita en el presente documento, pueden prepararse usando los catalizadores dados a conocer mediante una reacción en fase líquida homogénea en presencia o ausencia de un disolvente inerte, y/o mediante una reacción en suspensión en la que los catalizadores y el producto oligomérico están en una forma que presenta poca o ninguna solubilidad, y/o una reacción bifásica líquido/líquido, y/o una reacción en fase libre en la que el reactivo puro y/o las olefinas producto sirven como el medio predominante, y/o una reacción en fase gaseosa, usando equipo y técnicas de contacto convencionales.

La reacción de oligomerización también puede llevarse a cabo en un disolvente inerte. Puede usarse cualquier disolvente inerte que no reaccione con el activador. Estos disolventes inertes pueden incluir cualquier hidrocarburo alifático saturado y alifático insaturado y aromático e hidrocarburo halogenado. Los disolventes típicos incluyen, pero no se limitan a, benceno, tolueno, xileno, cumeno, heptano, metilciclohexano, metilciclopentano, ciclohexano, Isopar C, líquidos iónicos así como el producto formado durante la reacción en un estado líquido y similares.

La reacción de oligomerización puede llevarse a cabo en una planta que incluye tipos de reactor conocidos en la técnica. Los ejemplos de tales reactores incluyen, pero no se limitan a, reactores discontinuos, reactores semicontinuos y reactores continuos. La planta puede incluir, en combinación a) un sistema de reactores de lecho fluidizado o agitado, b) al menos una línea de entrada en este reactor para el reactante olefínico y el sistema de catalizadores, c) líneas de efluente desde este reactor para los productos de la reacción de oligomerización, y d) al menos un separador para separar los productos de la reacción de oligomerización deseados que puede incluir un circuito de recirculación para los disolventes y/o reactantes y/o productos que también sirve como mecanismo de control de temperatura.

La invención se describirá ahora adicionalmente por medio de los siguientes ejemplos no limitativos.

Ejemplos

Ejemplo 1: Reacción de tetra- y trimerización de etileno combinada usando Cr(acetilacetonato)₃, (fenil)₂PN(¹propil)P(fenilo)₂, (o-etilfenil)₂PN(Me)P(o-etilfenilo)₂ y MAO

Se añadió una disolución de 9,4 mg de (fenil)₂PN(¹propil)P(fenilo)₂ (0,022 mmol) y (ligando de tetramerización) 11,3 mg de (o-etilfenil)₂PN(Me)P(o-etilfenilo)₂ (0,022 mmol) (ligando de trimerización) en 10 ml de tolueno a una disolución de 7,4 mg de Cr(acetilacetonato)₃ (0,022 mmol) en 10 ml de tolueno en un recipiente Schlenk. Se agitó la mezcla durante 5 min. a temperatura ambiente y entonces se transfirió a un reactor de presión de 300 ml (autoclave) que contenía una mezcla de tolueno (80 ml) y MAO (metilaluminoxano, 9,9 mmol) a 40°C. Se cargó el reactor de presión con etileno tras lo cual se controló la temperatura del reactor a 45°C, mientras que se mantenía la presión de etileno a 4.500 kPa. Se terminó la reacción tras 12 min. interrumpiendo la alimentación de etileno al reactor y enfriando el reactor por debajo de 10°C. Tras la liberación del etileno en exceso del autoclave, se extinguió el líquido contenido en el autoclave con etanol seguido por ácido clorhídrico al 10% en agua. Se añadió nonano como patrón interno para el análisis de la fase líquida mediante CG-FID. Se secó una pequeña muestra de la fase orgánica sobre sulfato de sodio anhidro y entonces se analizó mediante CG-FID. Se filtró el resto de la fase orgánica para aislar los productos sólidos. Se secaron estos productos sólidos durante la noche en una estufa a 100°C y entonces se pesaron. La masa del producto total era de 111,66 g. La distribución de productos de este ejemplo se resume en la tabla 1.

Ejemplo 2: Reacción de tetra- y trimerización de etileno combinada usando Cr(acetilacetonato)₃, (fenil)₂PN(ⁱpropil)P(fenilo)₂, (o-etilfenil)₂PN(Me)P(o-etilfenilo)₂ y MAO

Se añadió una disolución de 6,4 mg de (fenil)₂PN(ⁱpropil)P(fenilo)₂ (0,015 mmol) (ligando de tetramerización) y 7,7 mg de (o-etilfenil)₂PN(Me)P(o-etilfenilo)₂ (0,015 mmol) (ligando de trimerización) en 10 ml de tolueno a una disolución de 7 mg de Cr(acetilacetonato)₃ (0,02 mmol) en 10 ml de tolueno en un recipiente Schlenk. Se agitó la mezcla durante 5 min. a temperatura ambiente y entonces se transfirió a un reactor de presión de 300 ml (autoclave) que contenía una mezcla de tolueno (80 ml) y MAO (metilaluminoxano, 4 mmol) a 40°C. Se cargó el reactor de presión con etileno tras lo cual se controló la temperatura del reactor a 45°C, mientras que se mantenía la presión de etileno a 4.500 kPa. Se terminó la reacción tras 13,5 min., y se empleó el procedimiento del ejemplo 1 anterior. La masa del producto era de 68,58 g. La distribución de productos de este ejemplo se resume en la tabla 1.

Ejemplo 3: Reacción de tetra- y trimerización de etileno combinada usando Cr(acetilacetonato)₃, (fenil)₂PN(ⁱpropil)P(fenilo)₂, (o-etilfenil)₂PN(Me)P(o-etilfenilo)₂ y MAO

Se añadió una disolución de 4,3 mg de (fenil)₂PN(ⁱpropil)P(fenilo)₂ (0,01 mmol) (ligando de tetramerización) y 10,2 mg de (o-etilfenil)₂PN(Me)P(o-etilfenilo)₂ (0,02 mmol) (ligando de trimerización) en 10 ml de tolueno a una disolución de 7 mg de Cr(acetilacetonato)₃ (0,02 mmol) en 10 ml de tolueno en un recipiente Schlenk. Se agitó la mezcla durante 5 min. a temperatura ambiente y entonces se transfirió a un reactor de presión de 300 ml (autoclave) que contenía una mezcla de tolueno (80 ml) y MAO (metilaluminoxano, 4 mmol) a 40°C. Se cargó el reactor de presión con etileno tras lo cual se controló la temperatura del reactor a 45°C, mientras que se mantenía la presión de etileno a 4.500 kPa. Se terminó la reacción tras 15 min., y se empleó el procedimiento del ejemplo 1 anterior. La masa del producto era de 84,35 g. La distribución de productos de este ejemplo se resume en la tabla 1.

Ejemplo 4: Reacción de tetra- y trimerización de etileno combinada usando Cr(acetilacetonato)₃, (fenil)₂PN(ⁱpropil)P(fenilo)₂, (o-etilfenil)₂PN(Me)P(o-etilfenilo)₂ y MAO

Se añadió una disolución de 3,2 mg de (fenil)₂PN(ⁱpropil)P(fenilo)₂ (0,0075 mmol) (ligando de tetramerización) y 11,5 mg de (o-etilfenil)₂PN(Me)P(o-etilfenilo)₂ (0,0225 mmol) (ligando de trimerización) en 10 ml de tolueno a una disolución de 7 mg de Cr(acetilacetonato)₃ (0,02 mmol) en 10 ml de tolueno en un recipiente Schlenk.

Se agitó la mezcla durante 5 min. a temperatura ambiente y entonces se transfirió a un reactor de presión de 300 ml (autoclave) que contenía una mezcla de tolueno (80 ml) y MAO (metilaluminoxano, 4 mmol) a 40°C. Se cargó el reactor de presión con etileno tras lo cual se controló la temperatura del reactor a 45°C, mientras que se mantenía la presión de etileno a 4.500 kPa. Se terminó la reacción tras 19 min., y se empleó el procedimiento del ejemplo 1 anterior. La masa del producto era de 99,05 g. La distribución de productos de este ejemplo se resume en la tabla 1.

Ejemplo 5: Reacción de tetra- y trimerización de etileno combinada usando Cr(acetilacetonato)₃, (fenil)₂PN(ⁱpropil)P(fenilo)₂, (o-etilfenil)₂PN(Me)P(o-etilfenilo)₂ y MAO

Se añadió una disolución de 3,2 mg de (fenil)₂PN(ⁱpropil)P(fenilo)₂ (0,0075 mmol) (ligando de tetramerización) y 11,5 mg de (o-etilfenil)₂PN(Me)P(o-etilfenilo)₂ (0,0225 mmol) (ligando de trimerización) en 10 ml de metilciclohexano a una disolución de 7 mg de Cr(acetilacetonato)₃ (0,02 mmol) en 10 ml de metilciclohexano en un recipiente Schlenk. Se agitó la mezcla durante 5 min. a temperatura ambiente y entonces se transfirió a un reactor de presión de 300 ml (autoclave) que contenía una mezcla de metilciclohexano (80 ml) y MAO (metilaluminoxano en tolueno, 4 mmol) a 40°C. Se cargó el reactor de presión con etileno tras lo cual se controló la temperatura del reactor a 45°C, mientras que se mantenía la presión de etileno a 4.500 kPa. Se terminó la reacción tras 19 min., y se empleó el procedimiento del ejemplo 1 anterior. La masa del producto era de 91,11 g. La distribución de productos de este ejemplo se resume en la tabla 1.

Ejemplo 6: Reacción de tetra- y trimerización de etileno combinada usando Cr(acetilacetonato)₃, (fenil)₂PN(ⁱpropil)P(fenilo)₂, (o-metoxifenil)₂PN(Me)P(o-metoxifenilo)₂ y MMAO

Se añadió una disolución de 4,3 mg de (fenil)₂PN(ⁱpropil)P(fenilo)₂ (0,01 mmol) (ligando de tetramerización) y 5,1 mg de (o-metoxifenil)₂PN(Me)P(o-metoxifenilo)₂ (0,01 mmol) (ligando de trimerización) en 5 ml de metilciclohexano a una disolución de 7 mg de Cr(acetilacetonato)₃ (0,02 mmol) en 5 ml de metilciclohexano en un recipiente Schlenk. Se añadió MMAO-3A (metilaluminoxano modificado, 5,1 mmol) y se transfirió inmediatamente la mezcla a un reactor de presión de 300 ml (autoclave) que contenía metilciclohexano (80 ml) a 40°C. Se cargó el reactor de presión con etileno tras lo cual se controló la temperatura del reactor a 45°C, mientras que se mantenía la presión de etileno a 4.500 kPa. Se terminó la reacción tras 7 min., y se empleó el procedimiento del ejemplo 1 anterior. La masa del producto era de 84,2 g. La distribución de productos de este ejemplo se resume en la tabla 1.

Ejemplo 7: Reacción de tetra- y trimerización de etileno combinada usando Cr(acetilacetonato)₃, (p-metoxifenil)₂PN(Me)P(p-metoxifenilo)₂, (o-etilfenil)₂PN(Me)P(o-etilfenilo)₂ y MMAO

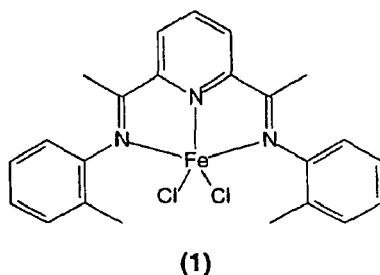
Se añadió una disolución de 0,5 mg de (o-etilfenil)₂PN(Me)P(o-etilfenilo)₂ (ligando de trimerización (0,001 mmol) y 4,7 mg de (p-metoxifenil)₂PN(Me)P(p-metoxifenilo)₂ (0,009 mmol) (ligando de tetramerización) en 5 ml de metilciclohexano a una disolución de 3,5 mg de Cr(acetilacetonato)₃ (0,01 mmol) en 5 ml de metilciclohexano en un recipiente Schlenk. Se añadió MMAO-3A (metilaluminoxano modificado, 1,3 mmol) y se transfirió inmediatamente la mezcla a un reactor de presión de 300 ml (autoclave) que contenía metilciclohexano (90 ml) a 40°C. Se cargó el reactor de presión con etileno tras lo cual se controló la temperatura del reactor a 45°C, mientras que se mantenía la presión de etileno a 4.500 kPa. Se terminó la reacción tras 23 min., y se empleó el procedimiento del ejemplo 1 anterior. La masa del producto era de 47,9 g. La distribución de productos de este ejemplo se resume en la tabla 1.

Ejemplo 8: Reacción de tetra- y trimerización de etileno combinada usando Cr(acetilacetonato)₃, F₂PN(Me)N(Me)PF₂, (o-etilfenil)₂PN(Me)P(o-etilfenilo)₂ y MMAO

Se añadió una disolución de 3,9 mg de F₂PN(Me)N(Me)PF₂ (0,009 mmol) (ligando de tetramerización) y 0,5 mg de (o-etilfenil)₂PN(Me)P(o-etilfenilo)₂ (0,001 mmol) (ligando de trimerización) en 5 ml de metilciclohexano a una disolución de 3,5 mg de Cr(acetilacetonato)₃ (0,01 mmol) en 10 ml de metilciclohexano en un recipiente Schlenk. Se añadió MMAO-3A (metilaluminoxano modificado, 2,5 mmol) y se transfirió inmediatamente la mezcla a un reactor de presión de 300 ml (autoclave) que contenía metilciclohexano (80 ml) a 40°C. Se cargó el reactor de presión con etileno tras lo cual se controló la temperatura del reactor a 45°C, mientras que se mantenía la presión de etileno a 4.500 kPa. Se terminó la reacción tras 5 min., y se empleó el procedimiento del ejemplo 1 anterior. La masa del producto era de 52,47 g. La distribución de productos de este ejemplo se resume en la tabla 1.

Ejemplo 9: Reacción de tetra- y oligomerización de etileno combinada usando Cr(acetilacetonato)₃, (fenil)₂PN(propil)P(fenilo)₂, Fe-bisiminopiridilo (1) y MMAO

Se añadió una disolución de 6,5 mg de (fenil)₂PN(propil)P(fenilo)₂ (0,016 mmol) (ligando de tetramerización) y 5,25 mg de Cr(acetilacetonato)₃ (0,015 mmol) en 5 ml de tolueno a una suspensión de 1,64 mg (0,0035 mmol) de (1) (catalizador de oligomerización de etileno^{1a}) en 5 ml de tolueno en un recipiente Schlenk. Se transfirió la mezcla a un reactor de presión de 300 ml (autoclave) que contenía una mezcla de tolueno (90 ml) y MAO (metilaluminoxano en tolueno, 9,5 mmol) a 40°C. Se cargó el reactor de presión con etileno tras lo cual se controló la temperatura del reactor a 45°C, mientras que se mantenía la presión de etileno a 3.000 kPa. Se terminó la reacción tras 30 min., y se empleó el procedimiento del ejemplo 1 anterior. La masa del producto era de 34,6 g. La distribución de productos de este ejemplo se resume en la tabla 2.



1a) B. L. Small, M. Brookhart, J. Am. Chem. Soc., 1998, 120, 7143. 1b) G. J. P. Britovsek, S. Mastroianni, G. A. Solan, S. P. D. Baugh, C. Redshaw, V. C. Gibson, A. J. P. White, D. J. Williams y M. R. J. Elsegood, Chemistry - A European Journal, 2000, 6, 2221.

Ejemplo 10: Reacción de oligomerización de etileno usando Fe-bisiminopiridilo (1) y MMAO (ejemplo comparativo)

Se añadió una suspensión de 2,34 mg (0,005 mmol) de (1) (véase el ejemplo 9, catalizador de oligomerización de etileno) en 10 ml de tolueno a un reactor de presión de 300 ml (autoclave) que contenía una mezcla de tolueno (90 ml) y MAO (metilaluminoxano en tolueno, 2,5 mmol) a 90°C. Se cargó el reactor de presión con etileno tras lo cual se controló la temperatura del reactor a 90°C, mientras que se mantenía la presión de etileno a 3.000 kPa. Se terminó la reacción tras 6 min., y se empleó el procedimiento del ejemplo 1 anterior. La masa del producto era de 109,4 g. La distribución de productos y el valor de k para la distribución de Schulz-Flory de este ejemplo se resumen en la tabla 2.

Tabla 1: Tri- y tetramerización combinadas

Ejemplo	actividad g/g de Cr	C-6 %	1-hex. %	C-8 %	1-oct. %
1	97.600	43	87,6	52,8	98,9
2	65.800	38,7	98,3	51,4	98,8
3	81.000	52,9	94,2	38,2	98,9
4	95.100	58,5	93,1	36	98,9
5	87.500	62,2	96,5	25,7	99
6	81.000	47,3	93,9	40,5	98,9
7	92.100	78,7*	96,4	12,2*	93,2
8	100.900	56,9	94,1	34,4	99,2

*Fracción líquida
(selectividades i.o.w.
excluyendo los productos secundarios
poliméricos)
Se expresan los porcentajes como % en peso (de producto total)

5

Tabla 2: Oligomerización y tetramerización combinadas

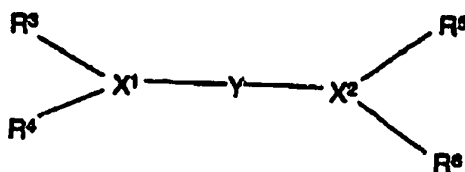
Ejemplo	actividad g/g de metal	C-6 %	1-hex. %	C-8 %	1-oct. %	C-10 %	C-12 %	C-14 %	Valor de k
9	35.300	18,0	82,0	33,3	96,0	7,0	4,9	3,5	n/d
10	391.900	10,6	98,0	9,5	97,0	11,2	9,2	5,7	0,73

Se expresan los porcentajes como % en peso (de producto total).

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la oligomerización de al menos un compuesto olefínico en forma de una olefina o un compuesto que incluye un resto olefínico poniendo en contacto el al menos un compuesto olefínico con al menos dos catalizadores diferentes, concretamente, un catalizador de tetramerización y un catalizador de oligomerización adicional, produciendo así un producto oligomérico que incluye una mezcla de al menos un tetramero y al menos otro oligómero, en el que el catalizador de tetramerización comprende una combinación de

- i) una fuente de un metal de transición, siendo el metal de transición Cr; y
 ii) un compuesto de ligamiento de fórmula



en la que: X¹ X² son P;

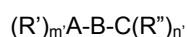
R³ a R⁶ son iguales o diferentes y cada uno se selecciona independientemente del grupo que consiste en un grupo hidrocarbilo, un grupo hidrocarbilo sustituido, y un grupo seleccionado de tetrahidrofurano, tetrahidrotiofeno, pirrolideno, piperidino, pirrolino, oxazolilo, tiazolilo, furano, tiofeno, pirazolinilo, pirazolilo, imidazolilo, benzofurano, cumarano e indolilo;

Y es un grupo de unión entre X¹ y X² y se selecciona del grupo que consiste en 1,2-etano; 1,2-eteno; 1,1-ciclopropano; 1,1-ciclobutano; 1,1-ciclohexano; 1,1-ciclopentano; 1,2-ciclopentano; 1,2-ciclohexano; 1,2-fenileno; 1,8-naftilo; 9,10-fenantreno; 4,5-fenantreno; 1,3-propano; 1,2-catecol; 1,2-dialquilhidrazina, -N(R⁷)- en la que R⁷ se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo, alquilo sustituido, arilo, arilo sustituido, ariloxilo, ariloxilo sustituido, halógeno, nitro, alcocarbonilo, carboniloxilo, alcóxido, aminocarbonilo, carbonilamino, dialquilamino, grupos sililo o derivados de los mismos, y arilo sustituido con cualquiera de estos sustituyentes; siempre que

- (a) si dos o más de R³ a R⁶ son aromáticos con un átomo de anillo de la estructura de anillo aromático unido o bien a X¹ o bien a X², no más de dos de dichos R¹ y R² aromáticos tienen un sustituyente como un átomo que no es de anillo unido a un átomo de anillo de la estructura de anillo aromático adyacente al átomo de anillo unido a X¹ o X²; y
 (b) ninguno de R³ a R⁶ son aromáticos con un átomo de anillo de la estructura de anillo aromático unido o bien a X¹ o bien a X² y con un sustituyente polar como un átomo que no es de anillo unido a un átomo de anillo de la estructura de anillo aromático adyacente al átomo de anillo unido a X¹ o X²;

y en el que el catalizador de oligomerización adicional es un catalizador que comprende la combinación de

- i) una fuente de metal de transición; y
 ii) un compuesto de ligamiento de fórmula



en la que

A y C se seleccionan independientemente del grupo que consiste en N, P, As, Sb, Bi, O, S y Se;

B es un grupo de unión entre A y C;

m' y n' son independientemente 1 o un número entero mayor;

R' y R'' se seleccionan independientemente del grupo que comprende hidrógeno, o un grupo hidrocarbilo;

y siendo R' igual o diferente cuando $m' > 1$, y siendo R'' igual o diferente cuando $n' > 1$.

- 5 2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la fuente de Cr se selecciona del grupo de compuestos que consiste en una sal inorgánica, una sal orgánica, un compuesto de coordinación y un complejo organometálico.
- 10 3. Procedimiento según la reivindicación 2, en el que la fuente de Cr se selecciona del grupo que consiste en complejo de tricloruro de cromo-tris-tetrahidrofurano; (benceno)tricarbonil-cromo; octanoato de cromo (III); hexacarbonilo de cromo; acetilacetato de cromo (III) y 2-etilhexanoato de cromo (III).
- 15 4. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que R^3 a R^6 son iguales o diferentes y cada uno es un grupo hidrocarbilo, que no contiene ningún sustituyente o contiene un sustituyente no polar.
- 20 5. Procedimiento según la reivindicación 4, en el que cada uno de R^3 a R^6 no tiene ningún sustituyente polar.
6. Procedimiento según la reivindicación 5, en el que al menos dos de R^3 a R^6 son aromáticos con un átomo de anillo de la estructura de anillo aromático unido a X^1 o X^2 , pero no más de dos de dichos R^3 a R^6 aromáticos tienen un sustituyente no polar como un átomo que no es de anillo unido a un átomo de anillo de la estructura de anillo aromático adyacente al átomo de anillo unido a X^1 o X^2 .
- 25 7. Procedimiento según la reivindicación 6, en el que todos de R^3 a R^6 son aromáticos y ninguno de los R^3 a R^6 aromáticos tiene un sustituyente no polar como un átomo que no es de anillo unido a un átomo de anillo de la estructura de anillo aromático adyacente al átomo de anillo unido a X^1 o X^2 .
- 30 8. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 anteriores, en el que R^3 a R^6 son iguales o diferentes y cada uno es un grupo hidrocarbilo, siempre que al menos uno de R^3 a R^6 contenga un sustituyente polar en un átomo de carbono, pero ninguno de R^3 a R^6 contiene un sustituyente polar en un átomo de carbono de R^3 a R^6 adyacente a un átomo de carbono unido a X^1 o X^2 .
- 35 9. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el catalizador incluye uno o más activadores.
10. Procedimiento según la reivindicación 9, en el que el uno o más activadores son uno o más compuestos de organoaluminio.
- 40 11. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el catalizador de oligomerización adicional es un catalizador de trimerización.
12. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que tanto el catalizador de tetramerización como el catalizador de oligomerización adicional se preparan en el mismo medio e *in situ*, llevándose a cabo la preparación combinando
 - 45 i) cromo como el metal de transición tanto para el catalizador de tetramerización como para el catalizador adicional de oligomerización;
 - ii) un compuesto de ligamiento para el catalizador de tetramerización según la reivindicación 1;
 - 50 iii) un compuesto de ligamiento diferente para el catalizador de oligomerización adicional según la reivindicación 1; y
 - iv) opcionalmente, un activador.
- 55 13. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el al menos un compuesto olefínico comprende un único compuesto olefínico.
14. Procedimiento según la reivindicación 13, en el que el único compuesto olefínico es eteno.
- 60 15. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que se lleva a cabo en un disolvente inerte.

16. Catalizador de oligomerización que comprende la combinación de

- i) fuente de Cr tanto para un catalizador de tetramerización como para un catalizador de trimerización como catalizador de oligomerización adicional;
- ii) un compuesto de ligamiento para un catalizador de tetramerización según la reivindicación 1;
- iii) un compuesto de ligamiento diferente para un catalizador de trimerización como dicho catalizador de oligomerización adicional según la reivindicación 1; y
- iv) opcionalmente, un activador.

5

10