

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 390 858**

51 Int. Cl.:  
**C07C 2/36** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **06766057 .1**  
96 Fecha de presentación: **10.07.2006**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1915329**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **30.04.2008**

54 Título: **Oligomerización de compuestos olefinicos en presencia de un activador diluido con contenido en metal**

30 Prioridad:  
**12.07.2005 ZA 200505579**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**19.11.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**19.11.2012**

73 Titular/es:  
**SASOL TECHNOLOGY (PTY) LTD (100.0%)**  
**1 STURDEE AVENUE, ROSEBANK**  
**2196 JOHANNESBURG, ZA**

72 Inventor/es:  
**OVERETT, MATTHEW JAMES;**  
**BLANN, KEVIN;**  
**KILLIAN, ESNA;**  
**MORGAN, DAVID HEDLEY;**  
**MAUMELA, HULISANI;**  
**BOLLMANN, ANNETTE y**  
**DIXON, JOHN THOMAS**

74 Agente/Representante:  
**GONZÁLEZ PALMERO, Fe**

ES 2 390 858 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 de compuestos olefinicos en presencia de un activador diluido con contenido en metal

## 5 CAMPO TÉCNICO

Esta invención se refiere a la oligomerización de compuestos olefinicos en presencia de un catalizador de oligomerización diluido, activado por un activador con contenido en metal.

## 10 ANTECEDENTES

Se conocen numerosas tecnologías de oligomerización diferentes para producir  $\alpha$ -olefinas. En el documento WO 04/056479 A1 se han resumido algunos de estos procedimientos, que incluyen el procedimiento de obtención de olefinas superiores de Shell y las tecnologías de tipo Ziegler. El mismo documento describe también que la técnica anterior (por ejemplo, los documentos WO 03/053891 y WO 02/04119) enseña que los catalizadores basados en cromo y que contienen ligandos heteroaromáticos con heteroátomos tanto de fósforo como de nitrógeno catalizan selectivamente la trimerización de etileno a 1-hexeno.

El documento WO 2004/056480 describe un procedimiento para la polimerización de olefinas a poliolefinas ramificadas en presencia de un catalizador de polimerización y un cocatalizador, en el que el cocatalizador produce 1-octeno con una selectividad mayor del 30 %.

Carter A. y col. describen complejos de cromo con ligandos del tipo  $Ar_2PN(Me)PAr_2$  (Ar = grupo arilo sustituido con orto-metoxi) que, activados con MAO, son catalizadores extremadamente activos y selectivos para la trimerización de etileno ("High activity ethylene trimerisation catalysts based on diphosphine ligands" Chemical Communications, 2002, 21 de abril; (8): 858 – 859).

La publicación "A process for the trimerisation and tetramerisation of ethylene to 1-hexene and 1-octene" (IP.com número: IPCOM000031729D) describe un procedimiento en el que se usan los sistemas de trimerización / tetramerización de Sasol basados en ligandos I – IV, bien como complejos preformados o bien como sistemas *in situ*, para la oligomerización selectiva de etileno a 1-hexeno y/o 1-octeno. Como activador se usa una mezcla de un agente alquilante metálico (por ejemplo,  $AlEt_3$ ) y un reactivo extractante de alquilo (un ácido de Lewis, por ejemplo  $B(C_6F_5)_3$ ).

En diferentes solicitudes de patente, como WO 03/053890 A1; WO 03/053891; WO 04/056479 A1; WO 04/056477 A1; WO 04/056480 A1; WO 04/056478 A1; WO 05/123884 A2; WO 05/123633 A1 y la solicitud de patente completa de Estados Unidos nº 11/130,106, también se han descrito procedimientos en los que se combinan metales de transición y ligandos heteroaromáticos para formar catalizadores para la trimerización, tetramerización, oligomerización y polimerización de compuestos olefinicos.

Los catalizadores usados en los procedimientos de trimerización, tetramerización, oligomerización o polimerización antes mencionados incluyen todos uno o más activadores para activar el catalizador. Un activador de este tipo es un compuesto que genera un catalizador activo cuando el activador se combina con el catalizador.

Los activadores adecuados incluyen compuestos de organoaluminio, compuestos de organoboro, sales orgánicas, tales como bromuro de metil-litio y de metilmagnesio, ácidos y sales inorgánicas, tales como eterato de ácido tetrafluorobórico, tetrafluoroborato de plata, hexafluoroantimonato de sodio y similares.

Resulta deseable realizar un procedimiento de oligomerización comercial (por ejemplo, la tetramerización de etileno) a bajas concentraciones de activador, especialmente cuando el activador es un compuesto con contenido en aluminio, puesto que los activadores (especialmente los compuestos con contenido en aluminio) son caros.

Sin embargo, al usar un compuesto con contenido en aluminio como activador para los catalizadores de oligomerización basados en metales de transición, se descubrió que en condiciones de bajas concentraciones iniciales de aluminio (por ejemplo < 6 mmoles/l), se obtenían bajas velocidades de reacción y un alto grado de formación de sólidos no deseados durante la oligomerización de etileno. Esto representaba un obstáculo fundamental, puesto que se requieren y desean bajas concentraciones finales de aluminio durante la catálisis para una operación comercial exitosa.

Con gran sorpresa se ha descubierto ahora que si la activación del catalizador mediante un activador con contenido en metal en presencia de un compuesto olefínico se produce en presencia de una concentración relativamente elevada del metal del activador con contenido en metal, el catalizador activado se puede diluir seguidamente mediante un medio líquido introducido, y la oligomerización del compuesto olefínico puede tener lugar a una  
5 concentración relativamente baja del metal del activador con contenido en metal.

Además, el solicitante ha descubierto que una mayor dilución del catalizador con un medio líquido introducido después de la activación aumenta la relación entre el compuesto olefínico (por ejemplo, etileno) y los productos de reacción primarios (por ejemplo, hexeno u octeno) en la mezcla de reacción, reduciendo de este modo la formación  
10 de productos secundarios (olefinas con un número de carbono C10 o superior).

El documento WO 02/04119 (por ejemplo, en el ejemplo 10) describe la preparación de un catalizador por combinación de una fuente de cromo con un ligando en un disolvente. El disolvente se eliminó, el producto de reacción sólido se suspendió en tolueno y después se añadió MAO a una concentración de aproximadamente 600  
15 mmoles/l. La solución obtenida se inyectó después en un autoclave que contenía un diluyente en forma de isobuteno y la trimerización de etileno comenzó a una presión de 8 bar de etileno y 50 °C.

Se apreciará que ni en el caso anterior del documento WO 02/04119 ni en los demás casos de la técnica anterior a los que se ha hecho referencia anteriormente se efectuó, una vez activado el catalizador mediante el activador en  
20 presencia de un compuesto olefínico, una dilución del catalizador activado mediante un medio líquido introducido. Como lo ilustran los ejemplos comparativos de la presente invención, la activación del catalizador mediante el activador en presencia de un compuesto olefínico antes de la dilución puede constituir una notable mejora en cuanto a que se reduce la formación de sólidos a la vez que se mantienen velocidades de reacción aceptables o, posiblemente, aún mejores.

25

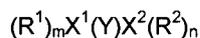
#### DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

De acuerdo con la presente invención, se proporciona un procedimiento para la producción de un producto oligomérico mediante la oligomerización de al menos un compuesto olefínico que se ha de oligomerizar, estando el  
30 al menos un compuesto olefínico en forma de una olefina o de un compuesto que incluye un enlace doble carbono-carbono, incluyendo el procedimiento:

A) proporcionar un catalizador de oligomerización activado que comprenda la combinación de

35 i) una fuente de Cr

ii) un compuesto ligante de fórmula



40

en la que:  $X^1$  y  $X^2$  se seleccionan independientemente del grupo formado por N, P, As, Sb, Bi, O, S y Se;

Y es un grupo conector entre  $X^1$  y  $X^2$ ;

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

$R^1$  y  $R^2$  son independientemente hidrógeno, un grupo hidrocarbilo o un grupo heterohidrocarbilo, siendo  $R^1$  igual o diferente cuando  $m > 1$  y siendo  $R^2$  igual o diferente cuando  $n > 1$ ;

50 iii) un activador con contenido en metal, que es un compuesto con contenido en aluminio; y

iv) al menos un compuesto olefínico en forma de una olefina o de un compuesto que incluye un enlace doble carbono-carbono;

55 en la que los componentes i) a iv), o una o más combinaciones de los mismos, se han combinado en cualquier orden adecuado para proporcionar el catalizador de oligomerización activado;

B) diluir el catalizador de oligomerización activado de A con un medio líquido introducido, es decir, un medio líquido que no se ha formado *in situ* durante el proceso de producción de un producto oligomérico; y

C) poner el al menos un compuesto olefínico que se ha de oligomerizar en contacto con el catalizador activado diluido de B para producir un producto oligomérico.

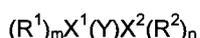
5 En esta memoria descriptiva, un grupo hidrocarbilo es un grupo monofuncional o polifuncional formado por eliminación de uno o más átomos de hidrógeno de un hidrocarburo.

En esta memoria descriptiva, un grupo heterohidrocarbilo es un compuesto orgánico monofuncional o polifuncional que incluye al menos un heteroátomo (es decir, distinto de H o C), y este compuesto orgánico se une a uno o más  
10 restos a través de uno o más átomos de carbono del compuesto orgánico y/o uno o más heteroátomos del compuesto orgánico. Los grupos organoheterilo y los grupos organilo (que incluyen al menos un heteroátomo) son ejemplos de grupos heterohidrocarbilo.

De acuerdo con otro aspecto de la presente invención se proporciona el uso de un catalizador de oligomerización  
15 activado para la oligomerización de al menos un compuesto olefínico que se ha de oligomerizar, estando el compuesto olefínico en forma de una olefina o un compuesto que incluye un enlace doble carbono-carbono y comprendiendo el catalizador de oligomerización activado la combinación de

20 i) una fuente de Cr;

ii) un compuesto ligante de fórmula



25 en la que:  $X^1$  y  $X^2$  se seleccionan independientemente del grupo formado por N, P, As, Sb, Bi, O, S y Se;

Y es un grupo conector entre  $X^1$  y  $X^2$ ;

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

$R^1$  y  $R^2$  son independientemente hidrógeno, un grupo hidrocarbilo o un grupo heterohidrocarbilo, siendo  $R^1$  igual o diferente cuando  $m > 1$  y siendo  $R^2$  igual o diferente cuando  $n > 1$ ;

35 iii) un activador con contenido en metal, que es un compuesto con contenido en aluminio; y

iv) al menos un compuesto olefínico en forma de una olefina o de un compuesto que incluye un enlace doble carbono-carbono;

40 en la que los componentes i) a iv), o una o más combinaciones de los mismos, se han combinado en cualquier orden adecuado para proporcionar el catalizador de oligomerización activado; y

comprendiendo la oligomerización la dilución del catalizador de oligomerización activado con un medio líquido introducido, es decir, un medio líquido que no se ha formado *in situ* durante el proceso de producción de un producto oligomérico; y la puesta en contacto del al menos un compuesto olefínico que se ha de oligomerizar con el  
45 catalizador de oligomerización activado diluido para producir un producto oligomérico.

Con gran sorpresa se ha descubierto que en las condiciones antes indicadas, la oligomerización no da lugar a productos de polimerización de alto peso molecular inaceptables, tales como la formación de sólidos, pese a las bajas concentraciones del metal del activador con contenido en metal presentes después de la dilución del  
50 catalizador activado, incluso cuando tales concentraciones son inferiores a 6 mmoles/l. Esta formación de sólidos puede ser inferior al 5 % en masa, preferentemente inferior al 2,5 % en masa y con especial preferencia inferior al 1 % en masa, siendo etileno el compuesto olefínico que se ha de oligomerizar.

Asimismo se ha descubierto con gran sorpresa que en tales condiciones, la actividad catalítica era aceptablemente  
55 elevada, preferentemente superior a 50.000 g/g de M/h, preferentemente superior a 100.000 g/g de M/h y con especial preferencia superior a 500.000 g/g de M/h, siendo M el metal de transición de la fuente de Cr en el catalizador de oligomerización activado.

#### Activación

El activador con contenido en metal puede ser un compuesto que genera un catalizador activo cuando el activador se combina con la fuente de Cr, el compuesto ligante y el compuesto olefínico.

5 El activador es un compuesto con contenido en aluminio, tal como un compuesto de organoaluminio.

Los compuestos adecuados con contenido en aluminio incluyen compuestos de fórmula  $Al(R^9)_3$  (siendo  $R^9$  igual o diferente), en la que cada  $R^9$  es independientemente alquilo  $C_{1-12}$ , un resto con contenido en oxígeno o un haluro; aluminóxanos; y compuestos tales como  $LiAlH_4$  y similares. Los aluminóxanos son conocidos en la técnica como

10 compuestos típicamente oligoméricos que se pueden preparar mediante la adición controlada de agua a un compuesto de alquilaluminio, por ejemplo trimetilaluminio. Además existen rutas no hidrolíticas para la preparación de estos compuestos. Los aluminóxanos pueden ser lineales, cíclicos, de tipo jaula o mezclas de ellos. Ejemplos de compuestos adecuados con contenido en aluminio en forma de activadores de organoaluminio incluyen trimetilaluminio (TMA), trietilaluminio (TEA), tri-isobutilaluminio (TIBA), tri-n-octilaluminio, dicloruro de metilaluminio, 15 dicloruro de etilaluminio, cloruro de dimetilaluminio, cloruro de dietilaluminio, isopropóxido de aluminio, sesquicloruro de etilaluminio, sesquicloruro de metilaluminio, metilaluminóxano (MAO), etilaluminóxano (EAO), isobutilaluminóxanos (iBuAO), alquilaluminóxanos modificados, tales como metilaluminóxano modificado (MMAO), y mezclas de ellos.

20 El activador se puede seleccionar entre un alquilaluminóxano, que incluye metilaluminóxano (MAO), metilaluminóxano de alta estabilidad (MAO HS), etilaluminóxano (EAO), isobutilaluminóxano (iBuAO); y un alquilaluminóxano modificado, que incluye metilaluminóxano modificado (MMAO).

El MMAO es un metilaluminóxano en el que uno o más pero no todos los grupos metilo han sido sustituidos por uno 25 o más restos diferentes de metilo. Preferentemente, el resto diferente de metilo es organilo, preferentemente hidrocarbilo o heterohidrocarbilo. Preferentemente es alquilo, preferentemente isobutilo o n-octilo.

La fuente de Cr y el aluminóxano se pueden combinar en proporciones tales que proporcionen relaciones de Al / 30 metal de transición de aproximadamente 1: 1 a 10.000: 1, preferentemente de aproximadamente 1: 1 a 5.000: 1 y con más preferencia de 300: 1 a 4.000: 1; con especial preferencia de 300: 1 a 900: 1.

El procedimiento puede incluir el paso de adición de un compuesto de trialquilaluminio al sistema catalítico en cantidades de 0,01 a 1.000 moles por mol de alquilaluminóxano.

35 Cabe señalar que los aluminóxanos generalmente también contienen cantidades considerables de los compuestos de trialquilaluminio correspondientes usados en su preparación. La presencia de estos compuestos de trialquilaluminio en los aluminóxanos se puede atribuir a su conversión incompleta durante la preparación de los aluminóxanos. Cualquier cantidad de un compuesto de trialquilaluminio citada en esta descripción es adicional a la de los compuestos de alquilaluminio contenidos en los aluminóxanos.

40 Preferentemente, la concentración de aluminio del activador con contenido en metal en el catalizador activado asciende, antes de la dilución, a al menos 3 mmoles/l, preferentemente a al menos 6 mmoles/l, preferentemente a al menos 9 mmoles/l, preferentemente a al menos 12 mmoles/l e incluso a 24 mmoles/l, o es aún mayor.

#### 45 Producto oligomérico

El producto oligomérico puede ser una olefina o un compuesto que incluye un resto olefínico. Preferentemente, el producto oligomérico incluye una olefina, con especial preferencia una olefina que contiene un único enlace doble carbono-carbono, y preferentemente incluye una  $\alpha$ -olefina. El producto olefínico puede incluir hexeno, 50 preferentemente 1-hexeno, pero con especial preferencia incluye octeno, preferentemente 1-octeno. En una realización preferida de la invención, el producto olefínico incluye una mezcla de hexeno y octeno, preferentemente una mezcla de 1-hexeno y 1-octeno.

En una realización preferida de la invención, el procedimiento de oligomerización es un procedimiento selectivo para 55 producir un producto oligomérico que contiene más de 30 % en masa de un único producto olefínico. El producto olefínico puede ser hexeno, preferentemente 1-hexeno, pero, alternativamente, puede ser octeno, preferentemente 1-octeno.

Preferentemente, el producto contiene al menos 35 % de dicha olefina, preferentemente  $\alpha$ -olefina, pero puede

presentar más de 40 %, 50 % o incluso 60 % en masa.

El producto olefínico puede estar ramificado, pero preferentemente no está ramificado.

#### 5 Oligomerización

El procedimiento de oligomerización puede comprender un procedimiento de trimerización y, de forma alternativa o adicional, puede comprender un procedimiento de tetramerización.

- 10 El procedimiento puede consistir en la oligomerización de dos o más compuestos olefínicos para producir un oligómero que contiene el producto de reacción de los dos o más compuestos olefínicos diferentes. Preferentemente, sin embargo, la oligomerización (preferentemente la trimerización y/o tetramerización) comprende la oligomerización de un único compuesto olefínico monomérico.
- 15 En una realización preferida de la invención, el procedimiento de oligomerización consiste en la oligomerización de una única  $\alpha$ -olefina para producir una  $\alpha$ -olefina oligomérica. Preferentemente comprende la trimerización y/o tetramerización de etileno, preferentemente a 1-hexeno y/o 1-octeno.

#### Compuesto olefínico que se ha de oligomerizar

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

- La olefina puede incluir múltiples enlaces dobles carbono-carbono, pero preferentemente comprende un solo enlace doble carbono-carbono. La olefina puede comprender una  $\alpha$ -olefina con 2 a 30 átomos de carbono, preferentemente 2 a 10 átomos de carbono. El compuesto olefínico se puede seleccionar del grupo formado por etileno, propeno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno y 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno, 3-metil-1-buteno, 3-metil-1-penteno, 4-metil-1-penteno, estireno, p-metilestireno, 1-dodeceno o combinaciones de ellos. Preferentemente comprende etileno o propeno, preferentemente etileno. El etileno se puede usar para producir hexeno y/u octeno,
- 30 preferentemente 1-hexeno y/o 1-octeno.

#### Fuente del metal de transición

- La fuente del metal de transición es una fuente de Cr.
- 35 La fuente de Cr puede ser una sal inorgánica, una sal orgánica, un compuesto de coordinación o un complejo organometálico.
- Preferentemente, la fuente de cromo se selecciona del grupo formado por el complejo de tricloruro de cromo y tris-tetrahidrofurano; (benceno)tricarbonilcromo; octanoato de cromo(III); hexacarbonilcromo; acetilacetato de cromo(III), naftenato de cromo(III), 2-etilhexanoato de cromo(III). Preferentemente es acetilacetato de cromo(III).

#### Compuesto ligante

- 45  $X^1$  y/o  $X^2$  pueden ser un posible donador de electrones para la coordinación con el metal de transición.
- Un donador de electrones se define como una entidad que dona electrones usados en la formación de enlaces químicos, incluidos los coordinados.
- 50  $X^1$  y/o  $X^2$  pueden ser oxidados independientemente por S, Se, N u O.
- $X^1$  y/o  $X^2$  pueden ser independientemente fósforo o fósforo oxidado por S o Se o N u O. Preferentemente,  $X^1$  y  $X^2$  son iguales, y ambos son preferentemente P.
- 55 Se apreciará que m y n dependen de factores tales como la valencia y el estado de oxidación de  $X^1$  y  $X^2$ , la formación de enlaces de Y con  $X^1$  y  $X^2$  respectivamente y la formación de enlaces de  $R^1$  y  $R^2$  con  $X^1$  y  $X^2$  respectivamente. Preferentemente, ni m ni n son 0.

El compuesto ligante es preferentemente un ligando bidentado.

Preferentemente, el compuesto ligante presenta la fórmula



5

en la que Y es como se ha definido anteriormente;  $X^1$  y  $X^2$  se seleccionan independientemente del grupo formado por N, P, As, Sb y Bi; y  $R^3$  a  $R^6$  representan independientemente un grupo hidrocarbilo o un grupo heterohidrocarbilo.

- 10 Preferentemente,  $X^1$  y  $X^2$  se seleccionan independientemente del grupo formado por P y N. Preferentemente,  $X^1$  y  $X^2$  son iguales. Preferentemente, tanto  $X^1$  como  $X^2$  son P.

Uno o más de  $R^3$  a  $R^6$  pueden representar un grupo hidrocarbilo sustituido o un grupo heterohidrocarbilo sustituido, es decir que al menos un sustituyente está unido a un grupo hidrocarbilo o un grupo heterohidrocarbilo.

15

En esta memoria descriptiva, un sustituyente en relación con los compuestos unidos a  $X^1$  y/o  $X^2$  es un resto (excluido H) que está unido a una estructura lineal o a una estructura cíclica unida a  $X^1$  y/o  $X^2$ , pero el sustituyente no forma parte de la estructura lineal o la estructura cíclica.

- 20 La estructura lineal o cíclica se puede seleccionar del grupo formado por un grupo hidrocarbilo lineal, heterohidrocarbilo lineal, hidrocarbilo cíclico y heterohidrocarbilo cíclico. El grupo hidrocarbilo lineal puede incluir metilo, 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.

25

El grupo heterohidrocarbilo puede incluir metoxi, etoxi, tiometoxi, tioetoxi, metilsililo, etilsililo, metilamino, metilfosfina, metoximetilo y tiometoximetilo. El grupo hidrocarbilo cíclico puede incluir ciclopropilo, ciclobutilo, ciclohexilo, cicloheptilo, ciclooctilo, ciclodecilo, ciclohexenilo, cicloheptenilo, fenilo, ciclohexadienilo, naftalenilo, norbornilo, adamantilo, fenantrenilo, antraceno, fenalenilo, tetrahidronaftalenilo, decalinilo, indenilo y tetrahidroindenilo. El grupo heterohidrocarbilo cíclico puede incluir tetrahydrofuranilo, tetrahydrothiophenilo, piperidino, piperidinilo, pirrolinilo, oxazolilo, tiazolilo, furanilo, tiofenilo, pirazolinilo, pirazolilo, imidazolilo, benzofuranilo, cumaranilo e indolilo.

30

- De acuerdo con la definición anterior y para mayor claridad, bencilo se considera una estructura metilo que contiene un solo átomo de carbono y un sustituyente fenilo, y toliolo se considera una estructura fenilo cíclica con un sustituyente metilo.

35

$R^3$  a  $R^6$  también se pueden seleccionar de un grupo de metalocenos, como un grupo ferrocenilo, circonocenilo y titanocenilo.

40

Preferentemente, ninguno de  $R^3$  a  $R^6$  es aromático con un átomo de anillo de la estructura de anillo aromático unido a  $X^1$  o a  $X^2$  y con un sustituyente polar como átomo no de anillo unido a un átomo de anillo de la estructura de anillo aromático adyacente al átomo de anillo unido a  $X^1$  o  $X^2$ .

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

Preferentemente, si dos o más de  $R^3$  a  $R^6$  son aromáticos con un átomo de anillo de la estructura de anillo aromático unido a  $X^1$  o  $X^2$ , no más de dos de dichos  $R^3$  y  $R^6$  aromáticos presentan un sustituyente como átomo no de anillo unido a un átomo de anillo de la estructura de anillo aromático adyacente al átomo de anillo unido a  $X^1$  o  $X^2$ .

50

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 (preferentemente un grupo organilo) que no contiene sustituyentes o que contiene un sustituyente no polar. Preferentemente, ninguno de  $R^3$  a  $R^6$  incluye un sustituyente polar. En una realización de la invención, al menos dos (pero preferentemente 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 preferentemente no más de dos de dichos  $R^3$  a  $R^6$  aromáticos presentan un

5 sustituyente no polar distinto de H como átomo no de anillo unido a un átomo de anillo de la estructura de anillo aromático adyacente al átomo de anillo unido a  $X^1$  o  $X^2$ .

Preferentemente, ninguno de los  $R^3$  a  $R^6$  aromáticos presenta un sustituyente no polar como átomo no de anillo unido a un átomo de anillo de la estructura de anillo aromático adyacente al átomo de anillo unido a  $X^1$  o  $X^2$ .

10 Preferentemente, todos los  $R^3$  a  $R^6$  aromáticos son compuestos aromáticos no sustituidos.  $R^3$  a  $R^6$  se pueden seleccionar independientemente del grupo formado por un compuesto no aromático; un compuesto aromático; y un compuesto heteroaromático. Preferentemente, cada uno de  $R^3$  a  $R^6$  es un compuesto aromático o heteroaromático, con especial preferencia un compuesto aromático (incluido un compuesto aromático sustituido). El compuesto aromático (o el compuesto aromático sustituido) puede comprender fenilo o fenilo sustituido.

15

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

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

25

Uno cualquiera de  $R^3$  a  $R^6$  puede estar unido independientemente a uno o más de los demás o a Y para formar una estructura cíclica.

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

30

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 (preferentemente un grupo organilo), 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  $R^6$  contenga 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 de  $R^3$  a  $R^6$ , o todos ellos, se

35

pueden seleccionar independientemente del grupo formado por un compuesto no aromático sustituido; un compuesto aromático sustituido; y un compuesto heteroaromático sustituido. Preferentemente, cada uno de  $R^3$  a  $R^6$  es un compuesto aromático sustituido o heteroaromático sustituido, con especial preferencia un compuesto aromático sustituido. El compuesto aromático sustituido puede comprender fenilo sustituido. En una realización de la invención, al menos dos de  $R^3$  a  $R^6$  (pero preferentemente todos ellos) son aromáticos con un átomo de anillo de la estructura de anillo aromático unido a  $X^1$  o  $X^2$ , pero preferentemente no más de dos de dichos  $R^3$  a  $R^6$  aromáticos presentan un sustituyente como átomo no de anillo unido a un átomo de anillo de la estructura de anillo aromático adyacente al átomo de anillo unido a  $X^1$  o  $X^2$ .

40

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

45

Los sustituyentes polares adecuados pueden ser metoxi, etoxi, isopropoxi, alcoxi  $C_3$ - $C_{20}$ , fenoxi, metoximetilo, metiltiometilo, 1,3-oxazolilo, metoximetoxi, hidroxilo, amino, pentafluorofenoxi, tosilo, metilsulfanilo, trimetilsiloxi, dimetilamino, sulfato, nitro, haluros o similares.

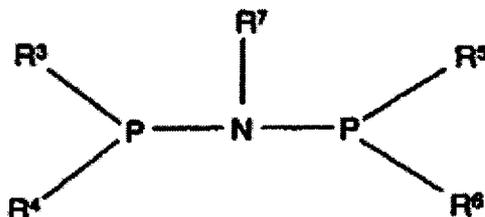
50

Y se puede seleccionar del grupo formado por un grupo conector orgánico, tal como hidrocarbilo, hidrocarbilo sustituido, heterohidrocarbilo y heterohidrocarbilo sustituido; un grupo conector inorgánico, tal como una conexión a través de un solo átomo (es decir,  $X^1$  y  $X^2$  están unidos al mismo átomo); metileno; dimetilmetileno; 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-diarilhidrazina y 1,2-dialquilhidrazina;  $-B(R^7)-$ ,  $-Si(R^7)_2-$ ,  $-P(R^7)-$  y  $-N(R^7)-$ , en los que  $R^7$  es hidrógeno, un grupo hidrocarbilo o heterohidrocarbilo o inorgánico que incluye halógeno. Preferentemente, Y puede ser  $-N(R^7)-$  y  $R^7$  se puede seleccionar del grupo formado por hidrógeno, grupos alquilo, alquilo sustituido, arilo, arilo sustituido, ariloxi, ariloxi sustituido, halógeno, nitro, alcóxicarbonilo, carboniloxi, alcoxi, aminocarbonilo, carbonilamino, dialquilamino, sililo o derivados de ellos, y arilo sustituido con cualquiera de estos sustituyentes. Preferentemente,  $R^7$  puede ser un grupo

55

- hidrocarbilo o heterohidrocarbilo.  $R^7$  puede ser metilo, etilo, propilo, isopropilo, ciclopropilo, alilo, butilo, butilo terciario, butilo secundario, ciclobutilo, pentilo, isopentilo, neopentilo, ciclopentilo, 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-dimetilciclohexilo, 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-difeniletilo, feniletilo, 2-metilfenilo, 3-metilfenilo, 4-metilfenilo, 2,6-dimetilfenilo, 1,2,3,4-tetrahidronaftilo o un grupo 2-octilo.
- 10 Y puede excluir  $(CH_2)_xZ(CH_2)_y$ , en la que Z es  $-P(R^8)-$ ,  $-N(R^8)-$ ,  $-As(R^8)-$ ,  $-Sb(R^8)-$  o  $-S-$  y x e y son individualmente 1 a 15 y en la que  $R^8$  es hidrógeno o un halógeno o un grupo nitro o un grupo hidrocarbilo o hidrocarbilo sustituido.
- Y puede incluir un primer átomo unido a  $X^1$  y un átomo diferente unido a  $X^2$ , como en el caso en que Y es 1,2-etano.
- 15 Preferentemente, Y incluye o es un solo átomo unido tanto a  $X^1$  como a  $X^2$ .

Preferentemente, el compuesto ligante presenta la fórmula



- 20 siendo  $R^3$  a  $R^7$  como se han definido anteriormente.
- Preferentemente, cada uno de  $R^3$  a  $R^6$  es alquilo (preferentemente metilo, etilo o isopropilo) o aromático (preferentemente fenilo o fenilo sustituido).
- 25 El compuesto ligante puede incluir un resto polimérico que haga que el producto de reacción de la fuente del metal de transición y dicho compuesto ligante sea soluble a temperaturas mayores e insoluble a temperaturas menores, por ejemplo 25 °C. Este planteamiento puede permitir la recuperación del complejo a partir de la mezcla de reacción para su reutilización y se ha usado para otros catalizadores, como se describe en D.E. Bergbreiter y col., J. Am. Chem. Soc., 1987, 109, 177 – 179. En la misma línea, estos catalizadores de metal de transición también se pueden inmovilizar uniendo el compuesto ligante a un esqueleto de sílice, gel de sílice, polisiloxano o alúmina, como lo demostraron, por ejemplo, C. Yuanyin y col., Chinese J. React. Pol., 1992, 1(2), 152 – 159, para la inmovilización de complejos de platino.
- 35 El compuesto ligante puede incluir múltiples unidades ligantes o derivados de ellas. Ejemplos no limitantes de tales ligandos incluyen ligandos dendriméricos, así como ligandos en los que las unidades ligantes individuales están acopladas bien por medio de uno o más de los grupos R o bien por medio del grupo conector Y. Ejemplos más específicos, pero no limitantes, de tales ligandos pueden incluir 1,2-di-(N(P(fenil)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)-benceno, 1,4-di-(N(P(fenil)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)-benceno, N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N(P(fenilo)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, 1,4-di-(P(fenil)N(metil)P(fenil)<sub>2</sub>)-benceno, 1,2-di-(N(P(p-metoxifenil)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)-benceno, 1,4-di-(N(P(p-metoxifenil)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)-benceno, N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N(P(p-metoxifenilo)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)<sub>3</sub> y 1,4-di-(P(p-metoxifenil)N(metil)P(p-metoxifenil)<sub>2</sub>)-benceno.
- Los compuestos ligantes se pueden preparar usando procedimientos conocidos para el experto en la técnica y procedimientos que forman parte del estado de la técnica.
- 45 Preparación del catalizador
- El procedimiento puede incluir el paso de preparación del catalizador activado.
- 50 Se prevé que i) la fuente de Cr y ii) dicho compuesto ligante (por ejemplo, el mencionado en A) se hagan reaccionar

primero entre sí y el producto resultante se aisle antes de combinarlo con el activador con contenido en metal iii). No obstante, i), ii) y iii) se pueden combinar en cualquier orden adecuado en presencia del compuesto olefínico iv), pero preferentemente al menos parte de i), ii) y iii), preferentemente todos ellos, primero se combinan y seguidamente se ponen en contacto con el compuesto olefínico iv).

5

El compuesto olefínico mencionado en iv) es preferentemente el mismo que el compuesto olefínico que se ha de oligomerizar.

El contacto del compuesto olefínico iv) con los compuestos i) a iii) se produce preferentemente en condiciones que permitan la oligomerización del compuesto olefínico iv). Estas condiciones son conocidas para un experto en la técnica e incluyen temperaturas y presiones elevadas. Preferentemente se lleva a cabo a una temperatura de al menos 0 °C, preferentemente de al menos 40 °C y preferentemente de al menos 50 °C. Preferentemente se lleva a cabo a una presión de al menos 100 kPa, preferentemente de al menos 1.000 kPa, preferentemente de al menos 3.000 kPa.

10  
15

La preparación del catalizador activado se puede llevar a cabo en un medio líquido, preferentemente en un medio líquido inerte. El medio líquido puede ser el mismo medio líquido en que se lleve a cabo la oligomerización con el catalizador diluido.

El catalizador de oligomerización activado antes de la dilución se puede preparar en el mismo recipiente en que el catalizador de oligomerización activado diluido se ponga en contacto con el compuesto olefínico que se ha de oligomerizar. Preferentemente, el catalizador de oligomerización activado antes de la dilución se prepara en un recipiente distinto del que se use para poner el catalizador de oligomerización en contacto con el compuesto olefínico que se ha de oligomerizar.

20  
25

La fuente de cromo y el compuesto ligante se pueden combinar en cualquier relación molar adecuada, preferentemente en una relación molar entre el metal de transición y el compuesto ligante de aproximadamente 0,01: 100 a 10.000: 1, preferentemente de aproximadamente 0,1: 1 a 10: 1.

El procedimiento también puede incluir la combinación de una o más fuentes de Cr diferentes con uno o más compuestos ligantes diferentes.

De acuerdo con la invención, el catalizador de oligomerización o sus componentes individuales también se pueden inmovilizar fijándolos a un material de soporte, por ejemplo sílice, alúmina,  $MgCl_2$ , circonia, arcillas hectoritas o esmectíticas artificiales, tales como Laponite™ RD, o mezclas de ellas, o a un polímero, por ejemplo polietileno, polipropileno, poliestireno o poli(aminoestireno). El catalizador se puede formar *in situ* en presencia del material de soporte, o el soporte se puede impregnar o mezclar previamente, de forma simultánea o sucesiva, con uno o más de los componentes del catalizador o con el catalizador de oligomerización. En algunos casos, el material de soporte también puede actuar de componente del activador. Este planteamiento también facilitaría la recuperación del catalizador a partir de la mezcla de reacción para su reutilización.

35  
40

#### Dilución del catalizador activado

Como se ha indicado anteriormente, el catalizador activado se diluye con un medio líquido introducido, preferentemente con el fin de reducir la concentración de aluminio del activador con contenido en metal antes de poner el catalizador activado en contacto con el compuesto olefínico que se ha de oligomerizar.

El medio líquido introducido puede ser el mismo que el producto de oligomerización producido por el procedimiento, pero se introduce desde una fuente externa. Por consiguiente, el medio líquido introducido puede ser un grupo olefínico.

50

Preferentemente, el medio líquido introducido es diferente de dicho producto de oligomerización y, preferentemente, es un medio líquido inerte. El medio líquido introducido puede ser idéntico al medio líquido en el que se lleve a cabo la oligomerización con el catalizador activado diluido, y dicho medio líquido es como se describe más adelante en esta memoria descriptiva.

55

Tras la dilución del catalizador activado con el medio líquido introducido, la concentración de aluminio del activador con contenido en metal preferentemente no es superior a 12 mmoles/l, y preferentemente es inferior a 9 mmoles/l. Preferentemente es inferior a 6 mmoles/l y con especial preferencia no es superior a 3 mmoles/l.

Oligomerización con el catalizador activado diluido

La oligomerización con el catalizador activado diluido se puede llevar a cabo a una presión superior a 1 bar, preferentemente superior a 10 bar, con especial preferencia superior a 40 bar, preferentemente a 50 bar o incluso mayor. Los intervalos de presión preferidos se encuentran entre 10 y 300 bar, con especial preferencia entre 30 y 100 bar.

Dicha oligomerización se puede llevar a cabo a temperaturas de -100 a 250 °C, pero se prefieren temperaturas comprendidas en el intervalo de 15 a 130 °C. Se prefieren especialmente temperaturas comprendidas en el intervalo de 50 a 120 °C.

Dicha oligomerización se puede llevar a cabo en un medio líquido. Preferentemente, el medio líquido es un medio líquido inerte. El medio líquido puede ser aromático (también heteroaromático) o alifático. Preferentemente, el medio líquido comprende un medio alifático, y el medio líquido alifático puede comprender un compuesto acíclico o mezclas de ellos, pero preferentemente comprende un compuesto cíclico o derivados del mismo sustituidos con alquilo. El compuesto cíclico puede incluir heteroátomos (es decir, átomos distintos de H y C), pero preferentemente comprende un hidrocarburo cíclico. El hidrocarburo cíclico puede incluir uno o más átomos de carbono insaturados, pero preferentemente es un hidrocarburo cíclico saturado. La estructura de anillo del hidrocarburo cíclico saturado se puede componer de 3 a 12 átomos de carbono, preferentemente de 5 a 8 átomos de carbono. En una realización de la invención, la estructura de anillo del hidrocarburo cíclico saturado se puede componer de 6 átomos de carbono.

En una realización preferida de la invención, el medio líquido alifático puede comprender ciclohexano o metilciclohexano. El compuesto mencionado en último lugar es especialmente adecuado desde el punto de vista de la separación del producto / reciclaje del disolvente en la oligomerización de etileno.

Se ha descubierto que los medios líquidos alifáticos, tales como ciclohexano, proporcionan sistemas de reacción más activos (en comparación con los medios líquidos aromáticos) que pueden reducir el uso de catalizador. Los medios líquidos alifáticos también son más filoambientales que los compuestos aromáticos.

En una realización preferida de la invención, el medio líquido es un disolvente para el compuesto olefínico y/o el catalizador de oligomerización, preferentemente para ambos.

El compuesto olefínico o su mezcla que se ha de oligomerizar de acuerdo con esta invención se puede introducir en el procedimiento de manera continua o discontinua.

Preferentemente, las condiciones de reacción del procedimiento se eligen de manera que se produzcan oligómeros (especialmente trímeros y/o tetrámeros) con un alto rendimiento por conversión selectiva de una materia prima etilénica, tal como etileno.

El procedimiento puede incluir un procedimiento para la oligomerización (especialmente la tri- o tetramerización) de etileno o propileno o de una mezcla de olefinas para obtener selectivamente un producto oligomerizado.

Los productos de reacción procedentes de la reacción de oligomerización descrita en la presente memoria se pueden preparar mediante una reacción en fase líquida homogénea usando el catalizador descrito y en presencia o ausencia de un disolvente inerte, y/o mediante una reacción en suspensión, en la que el catalizador y el producto polimérico se encuentran en una forma que presenta poca o ninguna solubilidad, y/o mediante una reacción líquido / líquido bifásica, y/o mediante una reacción en fase libre en la que el reactivo puro y/o las olefinas producto sirven de medio dominante, y/o mediante una reacción en fase gaseosa usando un equipo y técnicas de contacto convencionales.

La oligomerización con el catalizador activado diluido se puede llevar a cabo en una planta que incluya tipos de reactores conocidos en la técnica. Ejemplos de tales reactores incluyen, pero no se limitan a, reactores discontinuos, reactores semidiscontinuos y reactores continuos. La planta puede incluir, en combinación, a) al menos un sistema de reactores, b) al menos un conducto de entrada a este reactor para el reactivo olefínico y el sistema catalítico, c) conductos de salida de este reactor para los productos de reacción oligomerizados y d) al menos un separador para separar los productos de reacción oligomerizados deseados, que puede incluir un bucle de reciclaje para disolventes y/o reactivos y/o productos que también puede servir de mecanismo de control de la temperatura.

La invención también se refiere a un producto oligomérico producido mediante el procedimiento descrito sustancialmente más arriba en la presente memoria.

La invención se describirá ahora con más detalle por medio de los siguientes ejemplos no limitantes.

5

### Ejemplos

Es posible que los componentes individuales de los ejemplos se omitan o sustituyan y, aunque no sea necesariamente ideal, es posible seguir realizando la invención, y estos componentes no se han de considerar  
10 esenciales para que funcione la invención.

En los ejemplos siguientes todos los procedimientos se llevaron a cabo en condiciones inertes, usando reactivos previamente secados. Los reactivos químicos se adquirieron de Sigma-Aldrich o Strem Chemicals, salvo que se indique lo contrario. Todos los compuestos de trialkilaluminio y aluminóxano y soluciones de los mismos se  
15 adquirieron de Crompton GmbH, Akzo Nobel y Albermarle Corporation. En todos los ejemplos se asumió una masa molar para el metilaluminóxano (MAO y MAO-HS) de 58,016 g/mol, correspondiente a la unidad (CH<sub>3</sub>-Al-O), con el fin de calcular las cantidades molares de MAO y MAO-HS usadas en la preparación de los catalizadores descritos en los ejemplos más adelante. De forma similar, se asumió para el metilaluminóxano modificado, preparado a partir de una mezcla 70: 30 de trimetilaluminio y triisobutilaluminio, una masa molar de 70,7 g/mol, correspondiente a la  
20 unidad (Me<sub>0,70</sub>isoBu<sub>0,30</sub>-Al-O). Los productos de la oligomerización de etileno se analizaron por CG-EM y CG-FID (flame ionization detector, detector de ionización de llama).

Los compuestos ligantes usados se prepararon de acuerdo con los procedimientos descritos en el documento WO 2004/056479 y en J. Am. Chem. Soc., 2004, 126, 14712, y en las referencias allí citadas.

25

Los ejemplos 1 a 6 son ejemplos comparativos de procedimientos discontinuos en los que no se realizó una dilución del catalizador activado (que incluía el aluminio del activador con contenido en aluminio y una olefina) mediante un medio líquido introducido. Una vez iniciada la reacción de oligomerización tuvo lugar cierta dilución debido a la formación del propio producto de oligomerización olefínico líquido, pero esto no constituye una dilución mediante un  
30 medio líquido introducido como se describe en esta memoria. La concentración de aluminio ([Al]) durante la activación del catalizador en presencia de una olefina y durante una parte significativa de la oligomerización propiamente dicha fue siempre relativamente similar.

Los ejemplos 7 y 8 son de acuerdo con la invención, es decir, la activación del catalizador en presencia de una olefina tuvo lugar a una [Al] relativamente alta y la oligomerización tras la dilución del catalizador activado tuvo lugar a una [Al] relativamente baja.

El ejemplo 9 es otro ejemplo en el que se siguió el procedimiento de los ejemplos 7 y 8 pero en el que la [Al] era sustancialmente la misma durante la activación del catalizador en presencia de una olefina y durante la  
40 oligomerización con el catalizador activado diluido.

### Ejemplo comparativo 1

Un autoclave inertizado de 1 litro se cargó con metilciclohexano (195 ml) y se presurizó a 40 bar (4.000 kPa) con etileno. En un tubo de Schlenk se trató una mezcla de Cr(acac)<sub>3</sub> (5,0 μmoles) y Ph<sub>2</sub>PN(iPr)PPh<sub>2</sub> (5,0 μmoles) en metilciclohexano (5 ml) con MMAO-3A (2,395 mmoles de Al). Tras agitar durante un minuto se añadió esta mezcla al autoclave, el cual se presurizó entonces a 45 bar (4.500 kPa) con etileno. La mezcla se agitó a 1.100 rpm para asegurar una transferencia de masa completa. Se monitorizó el consumo de etileno en el autoclave, y la temperatura y la presión se mantuvieron a 60 °C y 45 bar (4.500 kPa). Al cabo de 44 minutos se cortó el suministro de etileno, y el autoclave se enfrió a menos de 15 °C y se despresurizó lentamente. Se añadió una masa conocida de nonano como patrón interno. Se filtró una muestra de la fracción líquida y se analizó mediante CG-FID. Se obtuvo una masa de 311 g para los oligómeros de etileno. Los sólidos se recogieron por filtración y se secaron a 70 °C. La masa ascendió a 0,9 g. En la tabla 1 se muestran la selectividad y las velocidades.

### 55 Ejemplo comparativo 2

Un autoclave inertizado de 1 litro se cargó con metilciclohexano (195 ml) y se presurizó a 40 bar (4.000 kPa) con etileno. En un tubo de Schlenk se trató una mezcla de Cr(acac)<sub>3</sub> (5,0 μmoles) y Ph<sub>2</sub>PN(iPr)PPh<sub>2</sub> (5,0 μmoles) en metilciclohexano (5 ml) con MMAO-3A (2,395 mmoles de Al). Tras agitar durante un minuto se añadió esta mezcla al

autoclave, el cual se presurizó entonces a 45 bar (4.500 kPa) con etileno. La mezcla se agitó a 1.100 rpm para asegurar una transferencia de masa completa. Se monitorizó el consumo de etileno en el autoclave, y la temperatura y la presión se mantuvieron a 60 °C y 45 bar (4.500 kPa). Al cabo de 44 minutos se cortó el suministro de etileno, y el autoclave se enfrió a menos de 15 °C y se despresurizó lentamente. Se añadió una masa conocida de nonano como patrón interno. Se filtró una muestra de la fracción líquida y se analizó mediante CG-FID. Se obtuvo una masa de 313 g para los oligómeros de etileno. Los sólidos se recogieron por filtración y se secaron a 70 °C. La masa ascendió a 1,0 g. En la tabla 1 se muestran la selectividad y las velocidades.

### Ejemplo comparativo 3

10 Un autoclave inertizado de 1 litro se cargó con metilciclohexano (195 ml) y se presurizó a 40 bar (4.000 kPa) con etileno. En un tubo de Schlenk se trató una mezcla de Cr(acac)<sub>3</sub> (2,5 μmoles) y Ph<sub>2</sub>PN(iPr)PPh<sub>2</sub> (2,5 μmoles) en metilciclohexano (5 ml) con MMAO-3A (1,198 mmoles de Al). Tras agitar durante un minuto se añadió esta mezcla al autoclave, el cual se presurizó entonces a 45 bar (4.500 kPa) con etileno. La mezcla se agitó a 1.100 rpm para asegurar una transferencia de masa completa. Se monitorizó el consumo de etileno en el autoclave, y la temperatura y la presión se mantuvieron a 60 °C y 45 bar (4.500 kPa). Al cabo de 294 minutos se cortó el suministro de etileno, y el autoclave se enfrió a menos de 15 °C y se despresurizó lentamente. Se añadió una masa conocida de nonano como patrón interno. Se filtró una muestra de la fracción líquida y se analizó mediante CG-FID. Se obtuvo una masa de 307 g para los oligómeros de etileno. Los sólidos se recogieron por filtración y se secaron a 70 °C. La masa ascendió a 6,9 g. En la tabla 1 se muestran la selectividad y las velocidades.

### Ejemplo comparativo 4

25 Un autoclave inertizado de 1 litro se cargó con metilciclohexano (195 ml) y se presurizó a 40 bar (4.000 kPa) con etileno. En un tubo de Schlenk se trató una mezcla de Cr(acac)<sub>3</sub> (2,5 μmoles) y Ph<sub>2</sub>PN(iPr)PPh<sub>2</sub> (2,5 μmoles) en metilciclohexano (5 ml) con MMAO-3A (2,395 mmoles de Al). Tras agitar durante un minuto se añadió esta mezcla al autoclave, el cual se presurizó entonces a 45 bar (4.500 kPa) con etileno. La mezcla se agitó a 1.100 rpm para asegurar una transferencia de masa completa. Se monitorizó el consumo de etileno en el autoclave, y la temperatura y la presión se mantuvieron a 60 °C y 45 bar (4.500 kPa). Al cabo de 138 minutos se cortó el suministro de etileno, y el autoclave se enfrió a menos de 15 °C y se despresurizó lentamente. Se añadió una masa conocida de nonano como patrón interno. Se filtró una muestra de la fracción líquida y se analizó mediante CG-FID. Se obtuvo una masa de 292 g para los oligómeros de etileno. Los sólidos se recogieron por filtración y se secaron a 70 °C. La masa ascendió a 1,2 g. En la tabla 1 se muestran la selectividad y las velocidades.

### Ejemplo comparativo 5

40 Un autoclave inertizado de 1 litro se cargó con metilciclohexano (195 ml) y se presurizó a 40 bar (4.000 kPa) con etileno. En un tubo de Schlenk se trató una mezcla de Cr(acac)<sub>3</sub> (1,0 μmol) y Ph<sub>2</sub>PN(iPr)PPh<sub>2</sub> (1,0 μmol) en metilciclohexano (5 ml) con MMAO-3A (0,479 mmoles de Al). Tras agitar durante un minuto se añadió esta mezcla al autoclave, el cual se presurizó entonces a 45 bar (4.500 kPa) con etileno. La mezcla se agitó a 1.100 rpm para asegurar una transferencia de masa completa. Se monitorizó el consumo de etileno en el autoclave, y la temperatura y la presión se mantuvieron a 60 °C y 45 bar (4.500 kPa). Al cabo de 120 minutos se cortó el suministro de etileno, y el autoclave se enfrió a menos de 15 °C y se despresurizó lentamente. Se añadió una masa conocida de nonano como patrón interno. Se filtró una muestra de la fracción líquida y se analizó mediante CG-FID. Se obtuvo una masa de 13,0 g para los oligómeros de etileno. Los sólidos se recogieron por filtración y se secaron a 70 °C. La masa ascendió a 11,9 g. En la tabla 1 se muestran la selectividad y las velocidades.

### Ejemplo comparativo 6

50 Un autoclave inertizado de 1 litro se cargó con metilciclohexano (195 ml) y se presurizó a 40 bar (4.000 kPa) con etileno. En un tubo de Schlenk se trató una mezcla de Cr(acac)<sub>3</sub> (1,0 μmol) y Ph<sub>2</sub>PN(iPr)PPh<sub>2</sub> (1,0 μmol) en metilciclohexano (5 ml) con MMAO-3A (2,395 mmoles de Al). Tras agitar durante un minuto se añadió esta mezcla al autoclave, el cual se presurizó entonces a 45 bar (4.500 kPa) con etileno. La mezcla se agitó a 1.100 rpm para asegurar una transferencia de masa completa. Se monitorizó el consumo de etileno en el autoclave, y la temperatura y la presión se mantuvieron a 60 °C y 45 bar (4.500 kPa). Al cabo de 120 minutos se cortó el suministro de etileno, y el autoclave se enfrió a menos de 15 °C y se despresurizó lentamente. Se añadió una masa conocida de nonano como patrón interno. Se filtró una muestra de la fracción líquida y se analizó mediante CG-FID. Se obtuvo una masa de 38,3 g para los oligómeros de etileno. Los sólidos se recogieron por filtración y se secaron a 70 °C. La masa ascendió a 0,8 g. En la tabla 1 se muestran la selectividad y las velocidades.

**Aparatos para los ejemplos 7 a 9**

5 Dos reactores autoclave inertizados, con unas capacidades de 300 ml (autoclave A) y 1 litro (autoclave B) y equipados con agitadores incorporadores de gas, se conectaron entre sí con un tubo inmersor del autoclave A, como se muestra en la figura 1. El tubo conector estaba equipado con una válvula de bola (válvula de bola C) de manera que los autoclaves se podían separar uno de otro. Los autoclaves A y B estaban dotados independientemente de un suministro de etileno a presiones de 50 bar y 45 bar respectivamente.

**Ejemplo 7**

El autoclave B se cargó con metilciclohexano (250 ml) y MMAO-3A (0,42 mmoles de Al). Con la válvula de bola C cerrada se presurizó el autoclave B a 45 bar (4.500 kPa) con etileno. El autoclave A se cargó con metilciclohexano (95 ml). En un tubo de Schlenk se trató una mezcla de Cr(acac)<sub>3</sub> (5,0 μmoles), Ph<sub>2</sub>PN(iPr)PPh<sub>2</sub> (5,0 μmoles) en metilciclohexano (5 ml) con MMAO-3A (2,395 mmoles de Al). Tras agitar durante un minuto se transfirió esta mezcla al autoclave A, el cual se cerró herméticamente y se presurizó a 50 bar (5.000 kPa) con etileno. La mezcla se agitó a 1.100 rpm para asegurar una transferencia de masa completa. Se monitorizó el consumo de etileno en el autoclave A, y la temperatura y la presión se mantuvieron a 60 °C y 50 bar (5.000 kPa). Al cabo de 7 minutos se registró un consumo de etileno de 58 g. La válvula de bola C se abrió durante 5 segundos, forzando de este modo parte de la mezcla de reacción del autoclave A al autoclave B. Se monitorizó el consumo de etileno en el autoclave B, y la temperatura y la presión del autoclave B se mantuvieron a 60 °C y 45 bar (4.500 kPa). La mezcla se agitó a 1.100 rpm para asegurar una transferencia de masa completa. Al cabo de 35 minutos se cortó el suministro de etileno, y el autoclave B se enfrió a menos de 15 °C y se despresurizó lentamente. Se añadió una masa conocida de nonano como patrón interno. Se filtró una muestra de la fracción líquida y se analizó mediante CG-FID. La masa de los oligómeros de etileno (305 g) y de metilciclohexano se determinó en relación con este patrón. A partir de ello se calculó la cantidad de metilciclohexano transferida al autoclave B (46 g) y, por lo tanto, la cantidad transferida de Cr (3,0 mmoles), Al (1,44 mmoles) y oligómeros (35 g). Se determinó una masa de 280 g para los oligómeros producidos en el autoclave B. Los sólidos se recogieron por filtración y se secaron a 70 °C. La masa ascendió a 1,2 g. En la tabla 1 se muestran la selectividad y las velocidades.

30

**Ejemplo 8**

El autoclave B se cargó con metilciclohexano (300 ml) y MMAO-3A (0,40 mmoles de Al). Con la válvula de bola C cerrada se presurizó el autoclave B a 45 bar (4.500 kPa) con etileno. El autoclave A se cargó con metilciclohexano (95 ml). En un tubo de Schlenk se trató una mezcla de Cr(acac)<sub>3</sub> (2,5 μmoles), Ph<sub>2</sub>PN(iPr)PPh<sub>2</sub> (2,5 μmoles) en metilciclohexano (5 ml) con MMAO-3A (1,198 mmoles de Al). Tras agitar durante un minuto se transfirió esta mezcla al autoclave A, el cual se cerró herméticamente y se presurizó a 50 bar (5.000 kPa) con etileno. La mezcla se agitó a 1.100 rpm para asegurar una transferencia de masa completa. Se monitorizó el consumo de etileno en el autoclave A, y la temperatura y la presión se mantuvieron a 60 °C y 50 bar (5.000 kPa). Al cabo de 8 minutos se registró un consumo de etileno de 47 g. La válvula de bola C se abrió durante 3 segundos, forzando de este modo parte de la mezcla de reacción del autoclave A al autoclave B. Se monitorizó el consumo de etileno en el autoclave B, y la temperatura y la presión del autoclave B se mantuvieron a 60 °C y 45 bar (4.500 kPa). La mezcla se agitó a 1.100 rpm para asegurar una transferencia de masa completa. Al cabo de 120 minutos se cortó el suministro de etileno, y el autoclave B se enfrió a menos de 15 °C y se despresurizó lentamente. Se añadió una masa conocida de nonano como patrón interno. Se filtró una muestra de la fracción líquida y se analizó mediante CG-FID. La masa de los oligómeros de etileno (164 g) y de metilciclohexano se determinó en relación con este patrón. A partir de ello se calculó la cantidad de metilciclohexano transferida al autoclave B (31 g) y, por lo tanto, la cantidad transferida de Cr (1,0 mmol), Al (0,48 mmoles) y oligómeros (19 g). Se determinó una masa de 145 g para los oligómeros producidos en el autoclave B. Los sólidos se recogieron por filtración y se secaron a 70 °C. La masa ascendió a 0,9 g. En la

50

**Ejemplo 9**

El autoclave B se cargó con metilciclohexano (300 ml) y MMAO-3A (3,67 mmoles de Al). Con la válvula de bola C cerrada se presurizó el autoclave B a 45 bar (4.500 kPa) con etileno. El autoclave A se cargó con metilciclohexano (95 ml). En un tubo de Schlenk se trató una mezcla de Cr(acac)<sub>3</sub> (2,5 μmoles), Ph<sub>2</sub>PN(iPr)PPh<sub>2</sub> (2,5 μmoles) en metilciclohexano (5 ml) con MMAO-3A (1,198 mmoles de Al). Tras agitar durante un minuto se transfirió esta mezcla al autoclave A, el cual se cerró herméticamente y se presurizó a 50 bar (5.000 kPa) con etileno. La mezcla se agitó a 1.100 rpm para asegurar una transferencia de masa completa. Se monitorizó el consumo de etileno en el autoclave

55

A, y la temperatura y la presión se mantuvieron a 60 °C y 50 bar (5.000 kPa). Al cabo de 8 minutos se registró un consumo de etileno de 47 g. La válvula de bola C se abrió durante 3 segundos, forzando de este modo parte de la mezcla de reacción del autoclave A al autoclave B. Se monitorizó el consumo de etileno en el autoclave B, y la temperatura y la presión del autoclave B se mantuvieron a 60 °C y 45 bar (4.500 kPa). La mezcla se agitó a 1.100 rpm para asegurar una transferencia de masa completa. Al cabo de 120 minutos se cortó el suministro de etileno, y el autoclave B se enfrió a menos de 15 °C y se despresurizó lentamente. Se añadió una masa conocida de nonano como patrón interno. Se filtró una muestra de la fracción líquida y se analizó mediante CG-FID. La masa de los oligómeros de etileno (140 g) y de metilciclohexano se determinó en relación con este patrón. A partir de ello se calculó la cantidad de metilciclohexano transferida al autoclave B (34 g) y, por lo tanto, la cantidad transferida de Cr (1,1 mmoles), Al (0,53 mmoles) y oligómeros (21 g). Se determinó una masa de 119 g para los oligómeros producidos en el autoclave B. Los sólidos se recogieron por filtración y se secaron a 70 °C. La masa ascendió a 0,9 g. En la tabla 1 se muestran la selectividad y las velocidades.

#### **Ejemplo comparativo 10**

15 Un autoclave inertizado de 450 ml se cargó con metilciclohexano (98 ml). En un tubo de Schlenk se trató una mezcla de Cr(acac)<sub>3</sub> (2,5 µmoles) y (o-etilfenil)<sub>2</sub>PN(Me)P(o-etilfenilo)<sub>2</sub> (2,5 µmoles) en metilciclohexano con MMAO-3A (2,4 mmoles de Al). Tras agitar durante 30 segundos se añadió esta mezcla al autoclave, el cual se presurizó entonces a 30 bar (3.000 kPa) con etileno. La mezcla se agitó a 1.100 rpm para asegurar una transferencia de masa completa. 20 Se monitorizó el consumo de etileno en el autoclave, y la temperatura y la presión se mantuvieron a 60 °C y 30 bar (3.000 kPa). Al cabo de 15 minutos se cortó el suministro de etileno, y el autoclave se enfrió a menos de 25 °C y se despresurizó lentamente. Se filtró una muestra de la fracción líquida y se analizó mediante CG-FID. Se obtuvo una masa de 143,6 g para los oligómeros de etileno. Los sólidos se recogieron por filtración y se secaron a 70 °C. La masa ascendió a 1,2 g. En la tabla 1 se muestran la selectividad y las velocidades.

25

#### **Ejemplo comparativo 11**

Un autoclave inertizado de 450 ml se cargó con metilciclohexano (99 ml). En un tubo de Schlenk se trató una mezcla de Cr(acac)<sub>3</sub> (1,25 µmoles) y (o-etilfenil)<sub>2</sub>PN(Me)P(o-etilfenilo)<sub>2</sub> (1,25 µmoles) en metilciclohexano con MMAO-3A 30 (1,2 mmoles de Al). Tras agitar durante 30 segundos se añadió esta mezcla al autoclave, el cual se presurizó entonces a 30 bar (3.000 kPa) con etileno. La mezcla se agitó a 1.100 rpm para asegurar una transferencia de masa completa. Se monitorizó el consumo de etileno en el autoclave, y la temperatura y la presión se mantuvieron a 60 °C y 30 bar (3.000 kPa). Al cabo de 20 minutos se cortó el suministro de etileno, y el autoclave se enfrió a menos de 25 °C y se despresurizó lentamente. Se filtró una muestra de la fracción líquida y se analizó mediante CG-FID. Se 35 obtuvo una masa de 110,1 g para los oligómeros de etileno. Los sólidos se recogieron por filtración y se secaron a 70 °C. La masa ascendió a 8,2 g. En la tabla 1 se muestran la selectividad y las velocidades.

#### **Ejemplo comparativo 12**

40 Un autoclave inertizado de 450 ml se cargó con metilciclohexano (98 ml). En un tubo de Schlenk se trató una mezcla de Cr(acac)<sub>3</sub> (1,25 µmoles) y (o-etilfenil)<sub>2</sub>PN(Me)P(o-etilfenilo)<sub>2</sub> (1,25 µmoles) en metilciclohexano con MMAO-3A (2,4 mmoles de Al). Tras agitar durante 30 segundos se añadió esta mezcla al autoclave, el cual se presurizó entonces a 30 bar (3.000 kPa) con etileno. La mezcla se agitó a 1.100 rpm para asegurar una transferencia de masa completa. Se monitorizó el consumo de etileno en el autoclave, y la temperatura y la presión se mantuvieron a 60 °C 45 y 30 bar (3.000 kPa). Al cabo de 17,5 minutos se cortó el suministro de etileno, y el autoclave se enfrió a menos de 25 °C y se despresurizó lentamente. Se filtró una muestra de la fracción líquida y se analizó mediante CG-FID. Se obtuvo una masa de 133,2 g para los oligómeros de etileno. Los sólidos se recogieron por filtración y se secaron a 70 °C. La masa ascendió a 0,5 g. En la tabla 1 se muestran la selectividad y las velocidades.

#### **Ejemplo comparativo 13**

Un autoclave inertizado de 450 ml se cargó con metilciclohexano (98 ml). En un tubo de Schlenk se trató una mezcla de Cr(acac)<sub>3</sub> (2,5 µmoles) y (o-etilfenil)<sub>2</sub>PN(Me)P(o-etilfenilo)<sub>2</sub> (2,5 µmoles) en metilciclohexano con MMAO-3A (1,8 mmoles de Al). Tras agitar durante 30 segundos se añadió esta mezcla al autoclave, el cual se presurizó entonces a 30 bar (3.000 kPa) con etileno. La mezcla se agitó a 1.100 rpm para asegurar una transferencia de masa completa. 55 Se monitorizó el consumo de etileno en el autoclave, y la temperatura y la presión se mantuvieron a 60 °C y 30 bar (3.000 kPa). Al cabo de 13,5 minutos se cortó el suministro de etileno, y el autoclave se enfrió a menos de 25 °C y se despresurizó lentamente. Se filtró una muestra de la fracción líquida y se analizó mediante CG-FID. Se obtuvo una masa de 127,5 g para los oligómeros de etileno. Los sólidos se recogieron por filtración y se secaron a 70 °C. La

masa ascendió a 21,1 g. En la tabla 1 se muestran la selectividad y las velocidades.

#### **Ejemplo 14**

- 5 Un autoclave inertizado de 450 ml se equipó con un recipiente a presión para la adición de disolvente (véase la figura 2). El autoclave y el recipiente a presión se cargaron con metilciclohexano (98 ml y 50 ml, respectivamente), después de lo cual el recipiente a presión que contenía metilciclohexano se presurizó a 30 bar (3.000 kPa). En un tubo de Schlenk se trató una mezcla de  $\text{Cr}(\text{acac})_3$  (2,5  $\mu\text{moles}$ ) y  $(o\text{-etilfenil})_2\text{PN}(\text{Me})\text{P}(o\text{-etilfenilo})_2$  (2,5  $\mu\text{moles}$ ) en metilciclohexano con MMAO-3A (2,4 mmoles de Al). Tras agitar durante 30 segundos se añadió esta mezcla al
- 10 autoclave, el cual se presurizó entonces a 30 bar (3.000 kPa) con etileno. La mezcla se agitó a 1.100 rpm para asegurar una transferencia de masa completa. Después de un tiempo de reacción de aproximadamente 1,5 minutos se añadió al autoclave, a una presión de etileno de 30 bar (3.000 kPa), una alícuota adicional de metilciclohexano (46 ml) del recipiente a presión con disolvente a alta presión. Se monitorizó el consumo de etileno en el autoclave, y la temperatura y la presión se mantuvieron a 60 °C y 30 bar (3.000 kPa). Al cabo de 12,5 minutos se cortó el
- 15 suministro de etileno, y el autoclave se enfrió a menos de 25 °C y se despresurizó lentamente. Se filtró una muestra de la fracción líquida y se analizó mediante CG-FID. Se obtuvo una masa de 119,8 g para los oligómeros de etileno. Los sólidos se recogieron por filtración y se secaron a 70 °C. La masa ascendió a 1,1 g. En la tabla 1 se muestran la selectividad y las velocidades.

#### **20 Ejemplo comparativo 15**

- Un autoclave inertizado de 300 ml se cargó con tolueno (100 ml). En un tubo de Schlenk se trató una solución de  $\text{CrCl}_3(\text{bis-}(2\text{-decilsulfaniletíl)})\text{-amina}$  (0,012 mmoles) con MAO de Crompton (1,7 mmoles de Al). Tras agitar durante 10 segundos se añadió esta mezcla al autoclave, el cual se presurizó entonces a 45 bar (4.500 kPa) con etileno. La
- 25 mezcla se agitó a 1.100 rpm para asegurar una transferencia de masa completa. Se monitorizó el consumo de etileno en el autoclave, y la temperatura y la presión se mantuvieron a 90 °C y 45 bar (4.500 kPa). Al cabo de 30 minutos se cortó el suministro de etileno, y el autoclave se enfrió a menos de 15 °C y se despresurizó lentamente. Se añadió una masa conocida de nonano como patrón interno. Se filtró una muestra de la fracción líquida y se analizó mediante CG-FID. Se obtuvo una masa de 36 g para los oligómeros de etileno. Los sólidos se recogieron por
- 30 filtración y se secaron a 70 °C. La masa ascendió a 0,25 g. En la tabla 1 se muestran la selectividad y las velocidades.

#### **Ejemplo comparativo 16**

- 35 Un autoclave inertizado de 300 ml se cargó con tolueno (100 ml). En un tubo de Schlenk se trató una solución de  $\text{CrCl}_3(\text{bis-}(2\text{-decilsulfaniletíl)})\text{-amina}$  (0,012 mmoles) con MAO de Crompton (0,48 mmoles de Al). Tras agitar durante 10 segundos se añadió esta mezcla al autoclave, el cual se presurizó entonces a 45 bar (4.500 kPa) con etileno. La mezcla se agitó a 1.100 rpm para asegurar una transferencia de masa completa. Se monitorizó el consumo de etileno en el autoclave, y la temperatura y la presión se mantuvieron a 90 °C y 45 bar (4.500 kPa). Al cabo de 30
- 40 minutos se cortó el suministro de etileno, y el autoclave se enfrió a menos de 15 °C y se despresurizó lentamente. Se añadió una masa conocida de nonano como patrón interno. Se filtró una muestra de la fracción líquida y se analizó mediante CG-FID. Se obtuvo una masa de 19,0 g para los oligómeros de etileno. Los sólidos se recogieron por filtración y se secaron a 70 °C. La masa ascendió a 0,7 g. En la tabla 1 se muestran la selectividad y las velocidades.

45

#### **Ejemplo comparativo 17**

- Un autoclave inertizado de 300 ml se cargó con tolueno (100 ml). En un tubo de Schlenk se trató una solución de  $\text{CrCl}_3(\text{bis-}(2\text{-decilsulfaniletíl)})\text{-amina}$  (0,008 mmoles) con MAO de Crompton (1,14 mmoles de Al). Tras agitar durante
- 50 10 segundos se añadió esta mezcla al autoclave, el cual se presurizó entonces a 45 bar (4.500 kPa) con etileno. La mezcla se agitó a 1.100 rpm para asegurar una transferencia de masa completa. Se monitorizó el consumo de etileno en el autoclave, y la temperatura y la presión se mantuvieron a 90 °C y 45 bar (4.500 kPa). Al cabo de 30 minutos se cortó el suministro de etileno, y el autoclave se enfrió a menos de 15 °C y se despresurizó lentamente. Se añadió una masa conocida de nonano como patrón interno. Se filtró una muestra de la fracción líquida y se
- 55 analizó mediante CG-FID. Se obtuvo una masa de 20,0 g para los oligómeros de etileno. Los sólidos se recogieron por filtración y se secaron a 70 °C. La masa ascendió a 1,04 g. En la tabla 1 se muestran la selectividad y las velocidades.

#### **Ejemplo comparativo 18**

Un autoclave inertizado de 300 ml se cargó con tolueno (100 ml). En un tubo de Schlenk se trató una solución de  $\text{CrCl}_3(\text{bis}-(2\text{-decilsulfaniletíl)})\text{-amina}$  (0,026 mmoles) con MAO de Crompton (1,48 mmoles de Al). Tras agitar durante 10 segundos se añadió esta mezcla al autoclave, el cual se presurizó entonces a 45 bar (4.500 kPa) con etileno. La  
 5 mezcla se agitó a 1.100 rpm para asegurar una transferencia de masa completa. Se monitorizó el consumo de etileno en el autoclave, y la temperatura y la presión se mantuvieron a 90 °C y 45 bar (4.500 kPa). Al cabo de 30 minutos se cortó el suministro de etileno, y el autoclave se enfrió a menos de 15 °C y se despresurizó lentamente. Se añadió una masa conocida de nonano como patrón interno. Se filtró una muestra de la fracción líquida y se analizó mediante CG-FID. Se obtuvo una masa de 37,8 g para los oligómeros de etileno. Los sólidos se recogieron  
 10 por filtración y se secaron a 70 °C. La masa ascendió a 0,25 g. En la tabla 1 se muestran la selectividad y las velocidades.

### Ejemplo 19

15 Un autoclave inertizado de 300 ml se equipó con un recipiente a presión para la adición de disolvente (véase la figura 2). El autoclave y el recipiente a presión se cargaron con tolueno (98 ml y 50 ml, respectivamente), después de lo cual el recipiente a presión que contenía tolueno se presurizó a 45 bar (4.500 kPa). En un tubo de Schlenk se trató una solución de  $\text{CrCl}_3(\text{bis}-(2\text{-decilsulfaniletíl)})\text{-amina}$  (0,026 mmoles) con MAO de Crompton (1,48 mmoles de Al). Tras agitar durante 10 segundos se añadió esta mezcla al autoclave, el cual se presurizó entonces a 45 bar  
 20 (4.500 kPa) con etileno a 90 °C. La mezcla se agitó a 1.100 rpm para asegurar una transferencia de masa completa. Después de un tiempo de reacción de aproximadamente 1,5 minutos se añadió al autoclave, a una presión de etileno de 45 bar (4.500 kPa), una alícuota adicional de tolueno (50 ml) del recipiente a presión con disolvente a alta presión. Se monitorizó el consumo de etileno en el autoclave, y la temperatura y la presión se mantuvieron a 90 °C y 45 bar (4.500 kPa). Al cabo de 30 minutos se cortó el suministro de etileno, y el autoclave se enfrió a menos de 25  
 25 °C y se despresurizó lentamente. Se filtró una muestra de la fracción líquida y se analizó mediante CG-FID. Se obtuvo una masa de 34,6 g para los oligómeros de etileno. Los sólidos se recogieron por filtración y se secaron a 70 °C. La masa ascendió a 0,2 g. En la tabla 1 se muestran la selectividad y las velocidades.

### Ejemplo comparativo 20

30 Un autoclave inertizado de 300 ml se cargó con metilciclohexano (97,2 ml). En un tubo de Schlenk se trató una mezcla de  $\text{Cr}(\text{2-etilhexanoato})_3$  (2,5  $\mu\text{moles}$ ) y (o-metoxifenil)2PN(Me)P(o-metoxifenilo) (2,5  $\mu\text{moles}$ ) en metilciclohexano (2,0 ml) con MMAO-3A (1,8 mmoles de Al). Tras agitar durante 30 segundos se añadió esta mezcla al autoclave, el cual se presurizó entonces a 50 bar (5.000 kPa) con etileno. La mezcla se agitó a 1.100 rpm para  
 35 asegurar una transferencia de masa completa. Se monitorizó el consumo de etileno en el autoclave, y la temperatura y la presión se mantuvieron a 60 °C y 50 bar (5.000 kPa). Al cabo de 12 minutos se cortó el suministro de etileno, y el autoclave se enfrió a menos de 20 °C y se despresurizó lentamente. Se filtró una muestra de la fracción líquida y se analizó mediante CG-FID. Se obtuvo una masa de 57,64 g para los oligómeros de etileno. Los sólidos se recogieron por filtración y se secaron durante la noche a 70 °C. La masa ascendió a 0,2865 g. En la tabla 1 se  
 40 muestran la selectividad y las velocidades.

### Ejemplo comparativo 21

45 Un autoclave inertizado de 300 ml se cargó con metilciclohexano (98,7 ml). En un tubo de Schlenk se trató una mezcla de  $\text{Cr}(\text{2-etilhexanoato})_3$  (1,41  $\mu\text{moles}$ ) y (o-metoxifenil)2PN(Me)P(o-metoxifenilo) (1,41  $\mu\text{moles}$ ) en metilciclohexano (1,13 ml) con MMAO-3A (0,677 mmoles de Al). Tras agitar durante 30 segundos se añadió esta mezcla al autoclave, el cual se presurizó entonces a 50 bar (5.000 kPa) con etileno. La mezcla se agitó a 1.100 rpm para asegurar una transferencia de masa completa. Se monitorizó el consumo de etileno en el autoclave, y la temperatura y la presión se mantuvieron a 60 °C y 50 bar (5.000 kPa). Al cabo de 15 minutos se cortó el suministro  
 50 de etileno, y el autoclave se enfrió a menos de 20 °C y se despresurizó lentamente. Se filtró una muestra de la fracción líquida y se analizó mediante CG-FID. Se obtuvo una masa de 12,19 g para los oligómeros de etileno. Los sólidos se recogieron por filtración y se secaron durante la noche a 70 °C. La masa ascendió a 1,1348 g. En la tabla 1 se muestran la selectividad y las velocidades.

### Ejemplo comparativo 22

Un autoclave inertizado de 300 ml se cargó con metilciclohexano (97,5 ml). En un tubo de Schlenk se trató una mezcla de  $\text{Cr}(\text{2-etilhexanoato})_3$  (2,5  $\mu\text{moles}$ ) y (o-metoxifenil)2PN(Me)P(o-metoxifenilo) (2,5  $\mu\text{moles}$ ) en metilciclohexano (2,0 ml) con trimetilaluminio (0,15 mmoles, 0,8 mmoles/l en metilciclohexano) y MAO-HS (1,05

mmoles de Al, 3,6 mmoles/l en tolueno). Tras agitar durante 30 segundos se añadió esta mezcla al autoclave, el cual se presurizó entonces a 48 bar (4.800 kPa) con etileno. La mezcla se agitó a 1.100 rpm para asegurar una transferencia de masa completa. Se monitorizó el consumo de etileno en el autoclave, y la temperatura y la presión se mantuvieron a 60 °C y 48 bar (4.800 kPa). Al cabo de 10 minutos se cortó el suministro de etileno, y el autoclave se enfrió a menos de 20 °C y se despresurizó lentamente. Se filtró una muestra de la fracción líquida y se analizó mediante CG-FID. Se obtuvo una masa de 19,70 g para los oligómeros de etileno. Los sólidos se recogieron por filtración y se secaron durante la noche a 70 °C. La masa ascendió a 0,2006 g. En la tabla 1 se muestran la selectividad y las velocidades.

#### 10 **Ejemplo comparativo 23**

Un autoclave inertizado de 300 ml se cargó con metilciclohexano (98,7 ml). En un tubo de Schlenk se trató una mezcla de Cr(2-etilhexanoato)<sub>3</sub> (1,25 μmoles) y (o-metoxifenil)2PN(Me)P(o-metoxifenilo) (1,25 μmoles) en metilciclohexano (1,0 ml) con trimetilaluminio (0,075 mmoles, 0,8 mmoles/l en metilciclohexano) y MAO-HS (0,525 mmoles de Al, 3,6 mmoles/l en tolueno). Tras agitar durante 30 segundos se añadió esta mezcla al autoclave, el cual se presurizó entonces a 50 bar (5.000 kPa) con etileno. La mezcla se agitó a 1.100 rpm para asegurar una transferencia de masa completa. Se monitorizó el consumo de etileno en el autoclave, y la temperatura y la presión se mantuvieron a 60 °C y 50 bar (5.000 kPa). Al cabo de 10 minutos se cortó el suministro de etileno, y el autoclave se enfrió a menos de 20 °C y se despresurizó lentamente. Se filtró una muestra de la fracción líquida y se analizó mediante CG-FID. Se obtuvo una masa de 4,71 g para los oligómeros de etileno. Los sólidos se recogieron por filtración y se secaron durante la noche a 70 °C. La masa ascendió a 0,4177 g. En la tabla 1 se muestran la selectividad y las velocidades.

#### **Ejemplo 24**

Un autoclave inertizado de 450 ml se equipó con un recipiente a presión para la adición de disolvente (véase la figura 2). El autoclave y el recipiente a presión se cargaron con metilciclohexano (97,4 ml y 50 ml, respectivamente), después de lo cual el recipiente a presión que contenía metilciclohexano se presurizó a 45 bar (4.500 kPa). En un tubo de Schlenk se trató una mezcla de Cr(2-etilhexanoato)<sub>3</sub> (2,5 μmoles) y (o-metoxifenil)2PN(Me)P(o-metoxifenilo) (2,5 μmoles) en metilciclohexano (2,0 ml) con MMAO-3A (1,2 mmoles de Al). Tras agitar durante 30 segundos se añadió esta mezcla al autoclave, el cual se presurizó entonces a 45 bar (4.500 kPa) con etileno. La mezcla se agitó a 1.100 rpm para asegurar una transferencia de masa completa. Después de un tiempo de reacción de aproximadamente 1,5 minutos se añadió al autoclave, a una presión de etileno de 45 bar (4.500 kPa), una alícuota adicional de metilciclohexano (72 ml) del recipiente a presión con disolvente a alta presión. Se monitorizó el consumo de etileno en el autoclave, y la temperatura y la presión se mantuvieron a 60 °C y 45 bar (4.500 kPa). Al cabo de 13,0 minutos se cortó el suministro de etileno, y el autoclave se enfrió a menos de 25 °C y se despresurizó lentamente. Se filtró una muestra de la fracción líquida y se analizó mediante CG-FID. Se obtuvo una masa de 55,5 g para los oligómeros de etileno. Los sólidos se recogieron por filtración y se secaron a 70 °C. La masa ascendió a 0,3400 g. En la tabla 1 se muestran la selectividad y las velocidades.

#### **Ejemplos comparativos 25 a 28 (reactor continuo de tanque agitado)**

Un autoclave inertizado de 2 litros equipado con un agitador incorporador de gas se conectó por medio de una válvula de control a una cuba de captación (CC1), como se muestra en la figura 3. El autoclave estaba equipado con un conducto de suministro de etileno, un conducto de suministro de MMAO y un conducto de suministro de disolvente. El catalizador, el MMAO y el disolvente se alimentaron de forma continua en el autoclave (presurizado a 45 bar con etileno) en los volúmenes correctos para mantener las concentraciones deseadas de Cr y Al, mostradas en la tabla 1, dentro del reactor. El volumen de líquido (1 litro) se mantuvo constante retirando continuamente líquido hacia la CC1 y trabajando a una presión ligeramente reducida. Cada 20 minutos se extrajeron muestras de la cuba de captación con el fin de calcular los sólidos y la formación de producto en el líquido, que, a su vez, se usó para calcular la eficacia del Cr.

#### **Ejemplo 29 (reactor continuo dual de tanque agitado)**

Se conectaron entre sí dos autoclaves inertizados con unas capacidades de 300 ml (autoclave C) y 5 litros (autoclave D), equipados con agitadores incorporadores de gas, por medio de un tubo inmersor que conducía del autoclave C al autoclave D, con el fin de asegurar un volumen constante de 100 ml en el autoclave C. El conducto conector estaba dotado de un punto de muestreo (PM1) de manera que era posible extraer muestras del autoclave C para determinar la velocidad de reacción y el contenido de sólidos en el autoclave C, mientras que el autoclave D

estaba conectado a través de una válvula de control a la cuba de captación (CC1) a una presión ligeramente menor, como se muestra en la figura 4. El autoclave C estaba equipado con un conducto de suministro de etileno, un conducto de suministro de catalizador y MMAO y un conducto de suministro de disolvente (disolvente 1), mientras que el autoclave D estaba equipado únicamente con un conducto de suministro de disolvente (disolvente 2). El catalizador, el MMAO y el disolvente se alimentaron de forma continua en el autoclave C (presurizado a 45 bar con etileno) para mantener las concentraciones deseadas de Cr y Al en el autoclave D, que, a su vez, se transfirieron al autoclave D a través del conducto de transferencia y seguidamente se diluyeron con disolvente del conducto de disolvente 2. El volumen de líquido (2,5 litros) en el autoclave D se mantuvo constante retirando continuamente líquido hacia la CC1 y trabajando a una presión ligeramente reducida. Este diseño experimental permitió manipular las concentraciones de Cr y Al de cada autoclave variando las velocidades de alimentación de disolvente en los autoclaves respectivos mediante las bombas (disolvente 1 y disolvente 2). En la tabla 1 se muestran las concentraciones de Cr y Al alcanzadas en los autoclaves C y D. Cada 20 minutos se extrajeron muestras de la cuba de captación con el fin de calcular los sólidos y la formación de producto en el líquido, que, a su vez, se usó para calcular la eficacia del Cr en el autoclave D. Se usó el mismo procedimiento para calcular la eficacia del Cr en el autoclave C analizando las muestras extraídas en el PM1.

Tabla 1: Datos de velocidad y selectividad para los ejemplos 1 a 29

Ejemplo	Cr (µmoles)	Al: Cr	[Al] <sup>lact</sup> (mmoles/l)	[Al] <sup>cat</sup> (mmoles/l)	Eficacia (g/ Cr)	Velocidad (g/g Cr·h)	Sólidos (% en masa)	1-hexeno (% en masa)	1-octeno (% en masa)
1 <sup>a</sup> g	5,0	479	12,0	12,0	1.201.000	1.638.000	0,28	13,8	66,3
2 <sup>a</sup> g	5,0	479	12,0	12,0	1.209.000	1.649.000	0,32	14,3	66,1
3 <sup>a</sup> g	2,5	479	6,0	6,0	2.411.000	492.000	2,19	15,1	64,3
4 <sup>a</sup> g	2,5	958	12,0	12,0	2.252.000	979.000	0,42	14,8	65,3
5 <sup>a</sup>	1,0	479	2,4	2,4	479.000	240.000	47,7	10,6	34,4
6 <sup>a</sup>	1,0	2.395	12,0	12,0	752.000	376.000	2,05	14,8	68,7
7 <sup>b</sup> g	3,0 <sup>c</sup>	600 <sup>a</sup>	24,0	6,0	1.800.000	3.100.000	0,4	15,5	65,5
8 <sup>b</sup> g	1,0 <sup>c</sup>	870 <sup>b</sup>	12,0	2,6	2.800.000	1.480.000	0,5	15,0	69,3
9 <sup>b</sup> g	1,1 <sup>c</sup>	3.800 <sup>g</sup>	12,0	12,2	2.100.000	1.000.000	0,6	13,5	70,1
10 <sup>h</sup>	2,5	960	24	24	1.114.203	4.456.811	0,86	88,4	2,2
11 <sup>h</sup>	1,25	960	12	12	1.821.257	5.463.770	7,0	86,3	2,2
12 <sup>h</sup>	1,25	1.920	24	24	2.056.680	7.051.475	0,39	90,1	2,4
13 <sup>h</sup>	2,5	720	18	18	1.142.763	5.078.949	14,1	78,1	1,8
14	2,5	960	24	16,5	930.141	4.464.677	0,9	88,6	1,8
15	12,0	143	17,2	17,2	116.188	58.094	0,7	95,2	0,5
16 <sup>i</sup>	12,0	57	6,8	6,8	30.472	60.945	3,7	92,3	0,6
17 <sup>i</sup>	8,0	143	11,4	11,4	91.349	45.675	5,2	90,85	0,6
18 <sup>i</sup>	26,0	57	14,8	14,8	27.986	55.972	0,7	94,9	0,6
19 <sup>i</sup>	26,0	57	14,8	9,9	25.576	51.141	0,58	96,4	0,6
20 <sup>i</sup>	2,5	720	18,0	18,0	445.622	2.228.112	0,49	86,9	9,5
21 <sup>i</sup>	1,41	480	6,8	6,8	180.860	732.441	8,51	80,6	9,6
22 <sup>i</sup>	2,5	480	12,0	12,0	153.076	918.453	1,01	90,5	9,2
23 <sup>i</sup>	1,25	480	6,0	6,0	78.662	473.173	8,15	89,7	8,5
24 <sup>i</sup>	2,5	480	12,0	6,8	429.515	1.982.377	0,61	85,1	8,6
25 <sup>a,k</sup>	6,35	1.887	12,0	12,0	752.000	1.050.000	1,25	17,1	64,1

26 <sup>a,k</sup>	7,7	1.920	13,2	13,2	396.000	540.000	1,33	22,0	65,6
27 <sup>a,k</sup>	10,2	1.920	15,2	15,2	364.000	408.000	0,32	14,1	69,6
28 <sup>a,k</sup>	5,6	480	2,4	2,4	193.000	389.000	3,2	16,0	68,8
29 <sup>a,k</sup>	38 <sup>m</sup>	480	19	19	84.500 <sup>n</sup>	390.000 <sup>m</sup>	no medido		
29 <sup>a,k</sup>	4,5	480	19	2,2	431.000 <sup>n</sup>	660.000 <sup>n</sup>	0,8	15,5	69,2

<sup>a</sup> Activado en un reactor de 1 litro en el volumen de reacción completo  
<sup>b</sup> Activado en un reactor de 300 ml; parte de la mezcla de reacción transferida a un reactor de 1 litro.  
<sup>c</sup> Cr transferido a un reactor de 1 litro (estimado a partir de la cantidad de disolvente transferida).  
<sup>d</sup> Activado con Al: Cr = 479, Al adicional presente en el reactor de 1 litro como agente complejante.  
<sup>e</sup> Activado con Al: Cr = 479, Al adicional presente en el reactor de 1 litro de manera que  $[Al]_{cat} = 12$  mmoles/l.  
<sup>f</sup>  $[Al]_{act}$  es la concentración de Al durante la activación del catalizador mediante el activador en presencia de la olefina pero antes de la dilución del catalizador; mientras que  $[Al]_{cat}$  es la concentración de Al después de la dilución del catalizador. En los ejemplos 1 a 24 no se considera ni en  $[Al]_{act}$  ni en  $[Al]_{cat}$  la dilución del disolvente con el reactivo disuelto (etileno). En los ejemplos 25 a 29, tanto  $[Al]_{act}$  como  $[Al]_{cat}$  se calcularon teniendo en cuenta la dilución del disolvente con el reactivo disuelto (etileno).  
Los ejemplos 1 a 9 se realizaron con Cr(acac)<sub>3</sub>, (Ph<sub>2</sub>PhN(i)propilo) (1,0 equiv.), MMAO-3A en heptano (suministrado por Akzo-Nobel) como cocatalizador, metilciclohexano como disolvente, 60 °C, 45 bar de etileno.  
<sup>h</sup> Los ejemplos 10 a 14 se realizaron con Cr(acac)<sub>3</sub>, (o-etilfenil)<sub>2</sub>PN(Me)P(o-etilfenilo)<sub>2</sub> (1,0 equiv.), MMAO-3A en heptano como cocatalizador, metilciclohexano como disolvente, 60 °C, 30 bar de etileno.  
<sup>i</sup> Los ejemplos 15 a 19 se realizaron con CrCl<sub>3</sub>(bis-(2-decilsulfaniletil)-amina y MAO (suministrado por Crompton) en tolueno como cocatalizador, tolueno como disolvente, 90 °C, 45 bar de etileno. <sup>j</sup> Los ejemplos 20 a 24 se realizaron con Cr(2-etilhexanoato)<sub>3</sub>, (o-metoxifenil)<sub>2</sub>PN(Me)P(o-metoxifenilo)<sub>2</sub> (1,0 equiv.), MMAO-3A en heptano como cocatalizador, metilciclohexano como disolvente, 60 °C, 50 bar de etileno.  
<sup>k</sup> Los ejemplos 25, 27 a 29 se realizaron con Cr(acac)<sub>3</sub>, (Ph<sub>2</sub>P)<sub>2</sub>N(i)propilo) (1,0 equiv.), MMAO-3A en heptano como cocatalizador, isopar como disolvente, 60 °C, 45 bar de etileno. El ejemplo comparativo 26 se realizó con (Ph<sub>2</sub>P)<sub>2</sub>N(1,2-dimetilpropilo) como ligando.  
<sup>l</sup> Activado en un reactor de 300 ml; la mezcla de reacción se transfirió de forma continua a un reactor de 5 litros.  
<sup>m</sup> Autoclave C  
<sup>n</sup> Autoclave D

### Discusión de los resultados

- Los resultados se muestran en la tabla 1. Los ejemplos 1 a 9 se han incluido para resaltar el concepto de esta invención usando el sistema de catalizadores de oligomerización  $\text{Cr}(\text{acac})_3 / (\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{ipropilo}) / \text{MAAO-3A}$ . Los ejemplos comparativos 1 a 6 se activaron en el volumen de reacción completo de un autoclave de 1 litro. Los ejemplos 1 y 2 demuestran que se puede conseguir una baja formación de sólidos con una relación de Al: Cr de 479 en este sistema catalítico, siempre que la  $[\text{Al}]_{\text{act}}$  y/o la  $[\text{Al}]_{\text{cat}}$  asciendan a al menos 12 mmoles/l. Cuando se reduce la concentración de catalizador (es decir, tanto la  $[\text{Al}]$  como la  $[\text{Cr}]$ ) manteniendo al mismo tiempo una relación Al: Cr de 479 (ejemplos 3 y 5), la cantidad de sólidos producidos aumenta drásticamente. Sin embargo, cuando se reducía la  $[\text{Cr}]$  pero se mantenía la  $[\text{Al}]$  a 12,0 mmoles/l (ejemplos 4 y 6), se observaba una formación de sólidos mucho menor. De estos resultados se desprende que, dentro de los límites de estos ejemplos de trabajo, la formación de sólidos no es tanto una función de una relación Al: Cr baja o una  $[\text{Cr}]$  baja, sino que es gran medida una función de una  $[\text{Al}]$  baja.
- 15 Los ejemplos 7 y 8 se activaron en presencia de una olefina (paso A como se ha definido anteriormente) con una  $[\text{Al}]_{\text{act}}$  elevada ( $\geq 12$  mmoles/l) y la catálisis siguiente (paso C como se ha definido anteriormente) se efectuó a una  $[\text{Al}]_{\text{cat}}$  baja ( $\leq 6$  mmoles/l), es decir, después de la dilución del catalizador activado. De estos resultados se desprende claramente que se pueden lograr una baja formación de sólidos y buenas velocidades pese a una baja  $[\text{Al}]_{\text{act}}$  en el paso C. En los ejemplos 7 y 8 se obtuvo menos de 0,5 % en masa de sólidos con una baja  $[\text{Al}]_{\text{cat}}$  en el paso C (6,0 y 2,6 mmoles/l, respectivamente) como resultado de la activación con una alta  $[\text{Al}]_{\text{cat}}$  (24 y 12 mmoles/l) en presencia de una olefina (paso A). Los ejemplos realizados a una  $[\text{Al}]_{\text{cat}}$  comparable en el paso C pero a una  $[\text{Al}]_{\text{act}}$  baja en el paso A (ejemplos 3 y 5) proporcionaron un 2,2 y 47,7 % de sólidos, respectivamente. El ejemplo 9, en el que se usó el mismo procedimiento de transferencia que en los ejemplos 7 y 8, en los que la  $[\text{Al}]_{\text{cat}}$  en el paso C se aumentó a 12 mmoles/l, no produjo ningún beneficio respecto al ejemplo 8 (0,6 % de sólidos para el ejemplo 9 frente a 0,5 % para el ejemplo 8).

- Los ejemplos 10 a 24 sirvieron para demostrar que este concepto es aplicable a otros catalizadores de oligomerización basados en diferentes ligandos, fuentes del metal de transición y activadores. Los ejemplos 10 a 13 (realizados con  $(o\text{-etilfenil})_2\text{PN}(\text{Me})\text{P}(o\text{-etilfenilo})_2$  como ligando) se activaron en el volumen de líquido completo dentro del autoclave de 450 ml. El ejemplo 10 muestra que con una relación Al: Cr de 960 se puede lograr una baja formación de sólidos con este catalizador, siempre que la  $[\text{Al}]_{\text{act}}$  ascienda a al menos 24 mmoles/l. Los ejemplos 11 y 13 muestran que cuando la  $[\text{Al}]_{\text{act}}$  se reduce a por debajo de este valor, se producen cantidades significativas de sólidos. Los ejemplos 11 y 12, en los que la carga inicial de Cr se reduce de 2,5 a 1,25  $\mu\text{moles}$ , muestran que la alta formación de sólidos no es el resultado de la menor  $[\text{Cr}]$ , puesto que se pudo obtener una baja formación de sólidos aumentando la  $[\text{Al}]$  de 12 mmoles/l a 24 mmoles/l. Los ejemplos 10 y 11 muestran que la alta formación de sólidos no es el resultado de la relación Al: Cr, puesto que ambos experimentos se realizaron a una relación Al: Cr de 960 y solo se observó una alta formación de sólidos en el caso en el que la  $[\text{Al}]_{\text{act}}$  era 12 mmoles/l. En el experimento 14 (realizado también con  $(o\text{-etilfenil})_2\text{PN}(\text{Me})\text{P}(o\text{-etilfenilo})_2$  como ligando) la  $[\text{Al}]_{\text{act}}$  era 24 mmoles/l, y dos minutos después de comenzar el experimento, la  $[\text{Al}]_{\text{cat}}$  se redujo a 16,5 mmoles/l mediante la adición de metilciclohexano adicional al reactor. La velocidad y la formación de sólidos eran muy comparables a las del ejemplo 10, lo que demuestra que se pueden lograr buenas velocidades y bajos contenidos en sólidos a pesar de una baja  $[\text{Al}]_{\text{cat}}$ .

- Los ejemplos comparativos 15 y 17 (realizados usando el sistema catalítico  $\text{CrCl}_3(\text{bis-(2-decilsulfaniletíl)})\text{-amina / MAO}$ ) demuestran que, reduciendo la  $[\text{Al}]_{\text{cat}}$  pero manteniendo al mismo tiempo la relación Al: Cr constante entre los ciclos, la cantidad de sólidos aumenta significativamente de 0,7 % a 5,2 %. La comparación de los ejemplos 15 y 16 muestra que, manteniendo la  $[\text{Cr}]$  constante y bajando la  $[\text{Al}]_{\text{cat}}$  entre los ciclos, la cantidad de sólidos aumenta. Los ejemplos comparativos 15 a 18 muestran claramente que la formación de sólidos es función de una  $[\text{Al}]$  baja que, inferior a 14,8 mmoles/l de Al, produce sólidos con este catalizador.

- 50 Los ejemplos 18 y 19 (realizados también usando el sistema catalítico  $\text{CrCl}_3(\text{bis-(2-decilsulfaniletíl)})\text{-amina / MAO}$ ) se activaron a una  $[\text{Al}]_{\text{act}} = 14,8$  mmolesdm<sup>-3</sup>. Esta concentración no se encuentra en el intervalo en el que se producen sólidos, pero en el ejemplo 19 el catalizador se diluye significativamente después de la activación del catalizador, de manera que la  $[\text{Al}]_{\text{cat}}$  es considerablemente menor que 14,8 mmoles/l. De hecho, el ejemplo 19 proporcionó la menor cantidad de sólidos, lo que confirma que se pueden lograr una baja formación de sólidos y buenas velocidades a pesar de la baja  $[\text{Al}]_{\text{cat}}$  si el sistema se activa a una alta  $[\text{Al}]_{\text{act}}$  y seguidamente se diluye *in situ*.

Los ejemplos 20 a 24 sirven para demostrar que esta invención también es aplicable al sistema de catalizadores de trimerización basado en  $\text{Cr}(2\text{-etilhexanoato})_3 / (o\text{-metoxifenil})_2\text{PN}(\text{Me})\text{P}(o\text{-metoxifenilo})_2$ .

Los ejemplos 1 a 24 son todos ejemplos discontinuos en los que se usaron diversos sistemas de catalizadores de oligomerización. Los ejemplos 25 a 29 demuestran que esta invención también es aplicable a la oligomerización en condiciones de funcionamiento continuo con el sistema catalítico  $\text{Cr}(\text{acac})_3 / (\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{ipropilo}) / \text{MMAO-3A}$ . En los ejemplos comparativos 25 a 27, tanto la  $[\text{Al}]_{\text{act}}$  como la  $[\text{Al}]_{\text{cat}}$  se mantuvieron  $\geq 12$  mmoles/l. Los tres ejemplos proporcionaron menos de un 1,3 % de sólidos. En el ejemplo comparativo 28, tanto la  $[\text{Al}]_{\text{act}}$  como la  $[\text{Al}]_{\text{cat}}$  se mantuvieron a 2,4 mmoles/l. Este ejemplo proporcionó un 3,2 % de sólidos (producto polimérico). En el ejemplo 29, la  $[\text{Al}]_{\text{act}}$  ascendió a 19 mmoles/l, después de lo cual el catalizador se diluyó con disolvente de manera que la  $[\text{Al}]_{\text{cat}}$  se encontrara en 2,4 mmoles/l. La catálisis con esta configuración proporcionó solo un 0,8 % en masa de sólidos.

## REIVINDICACIONES

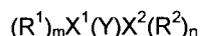
1. Procedimiento para la producción de un producto oligomérico mediante la oligomerización de al menos un compuesto olefinico que se ha de oligomerizar, estando el al menos un compuesto olefinico en forma de una olefina o de un compuesto que incluye un enlace doble carbono-carbono, incluyendo el procedimiento:

A) proporcionar un catalizador de oligomerización activado que comprenda la combinación de

i) una fuente de Cr,

10

ii) un compuesto ligante de fórmula



15 en la que:  $X^1$  y  $X^2$  se seleccionan independientemente del grupo formado por N, P, As, Sb, Bi, O, S y Se;

Y es un grupo conector entre  $X^1$  y  $X^2$ ;

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

20

$R^1$  y  $R^2$  son independientemente hidrógeno, un grupo hidrocarbilo o un grupo heterohidrocarbilo, siendo  $R^1$  igual o diferente cuando  $m > 1$  y siendo  $R^2$  igual o diferente cuando  $n > 1$ ;

iii) un activador con contenido en metal, que es un compuesto con contenido en aluminio; y

25

iv) al menos un compuesto olefinico en forma de una olefina o de un compuesto que incluye un enlace doble carbono-carbono;

en la que los componentes i) a iv), o una o más combinaciones de los mismos, se han combinado en cualquier orden adecuado para proporcionar el catalizador de oligomerización activado;

30

B) diluir el catalizador de oligomerización activado de A con un medio líquido introducido, es decir, un medio líquido que no se ha formado *in situ* durante el proceso de producción de un producto oligomérico; y

C) poner el al menos un compuesto olefinico que se ha de oligomerizar en contacto con el catalizador activado diluido de B para producir un producto oligomérico.

35

2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el activador es un compuesto de organoaluminio.

40

3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, en el que el compuesto de organoaluminio es un compuesto seleccionado del grupo formado por un alquilaluminoxano, que incluye metilaluminoxano (MAO), metilaluminoxano de alta estabilidad (MAO HS), etilaluminoxano (EAO), isobutilaluminoxano (iBuAO); y un alquilaluminoxano modificado, que incluye metilaluminoxano modificado (MMAO).

45

4. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la concentración de metal del activador con contenido en metal en el catalizador activado asciende, antes de la dilución, a al menos 3 mmoles/l.

5. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4, en el que la concentración de metal del activador con contenido en metal en el catalizador activado asciende, antes de la dilución, a al menos 12 mmoles/l.

50

6. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la oligomerización comprende la trimerización y/o tetramerización de etileno.

55

7. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que la fuente de Cr se selecciona del grupo formado por el complejo de tricloruro de cromo y tris-tetrahidrofurano; (benceno)tricarbonilcromo; octanoato de cromo(III); hexacarbonilcromo; acetilacetato de cromo(III), naftenato de cromo(III) y 2-etilhexanoato de cromo(III).

8. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7, en el que la fuente de Cr es acetilacetonato de cromo(III).
- 5 9. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que el compuesto ligante presenta la fórmula

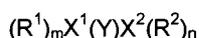


- 10 en la que Y es como se ha definido en la reivindicación 1; X<sup>1</sup> y X<sup>2</sup> se seleccionan independientemente del grupo formado por N, P, As, Sb y Bi; y R<sup>3</sup> a R<sup>6</sup> son cada uno independientemente un grupo hidrocarbilo o un grupo heterohidrocarbilo.
10. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9, en el que X<sup>1</sup> y X<sup>2</sup> son iguales y ambos son P.
- 15 11. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, que incluye el paso de preparación del catalizador activado.
12. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11, en el que la fuente de Cr, el compuesto ligante (ii) y el activador con contenido en metal (iii) primero se combinan y después se ponen en contacto con el compuesto olefínico (iv).
- 20 13. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 12, que se realiza en unas condiciones que permitan la oligomerización del compuesto olefínico (iv).
- 25 14. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en el que el compuesto olefínico (iv) es el mismo que el compuesto olefínico que se ha de oligomerizar.
15. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 14, en el que el compuesto olefínico (iv) es etileno.
- 30 16. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 11 a 13, en el que la preparación del catalizador activado se realiza en un medio líquido inerte.
17. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, en el que el catalizador activado se diluye con el medio líquido introducido con el fin de reducir la concentración del activador con contenido en metal antes de poner el catalizador activado en contacto con el compuesto olefínico que se ha de oligomerizar.
- 35 18. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17, en el que el medio líquido introducido es diferente del producto de oligomerización y el medio líquido introducido se encuentra en forma de un medio líquido inerte.
- 40 19. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18, en el que, tras diluir el catalizador activado con el medio líquido introducido, la concentración del activador con contenido en metal no es superior a 6 mmoles/l.
- 45 20. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 19, en el que la oligomerización con el catalizador activado diluido se realiza a una presión superior a 1 bar.
21. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 20, en el que la oligomerización con el catalizador activado diluido se realiza en un medio líquido inerte.
- 50

22. Producto oligomérico producido mediante el procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 21.

23. Uso de un catalizador de oligomerización activado para la oligomerización de al menos un compuesto olefínico que se ha de oligomerizar, estando el al menos un compuesto olefínico en forma de una olefina o de un compuesto que incluye un enlace doble carbono-carbono, comprendiendo el catalizador de oligomerización activado la combinación de:

- i) una fuente de Cr;
- ii) un compuesto ligante de fórmula



en la que:  $X^1$  y  $X^2$  se seleccionan independientemente del grupo formado por N, P, As, Sb, Bi, O, S y Se;

Y es un grupo conector entre  $X^1$  y  $X^2$ ;

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

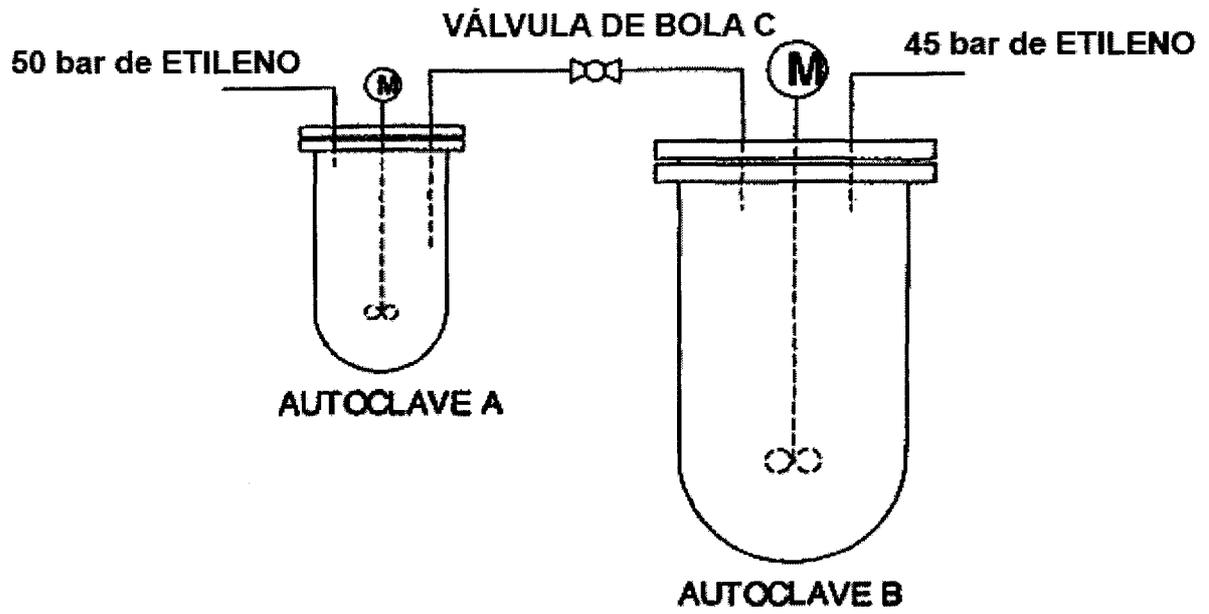
$R^1$  y  $R^2$  son independientemente hidrógeno, un grupo hidrocarbilo o un grupo heterohidrocarbilo, siendo  $R^1$  igual o diferente cuando  $m > 1$  y siendo  $R^2$  igual o diferente cuando  $n > 1$ ;

iii) un activador con contenido en metal, que es un compuesto con contenido en aluminio; y

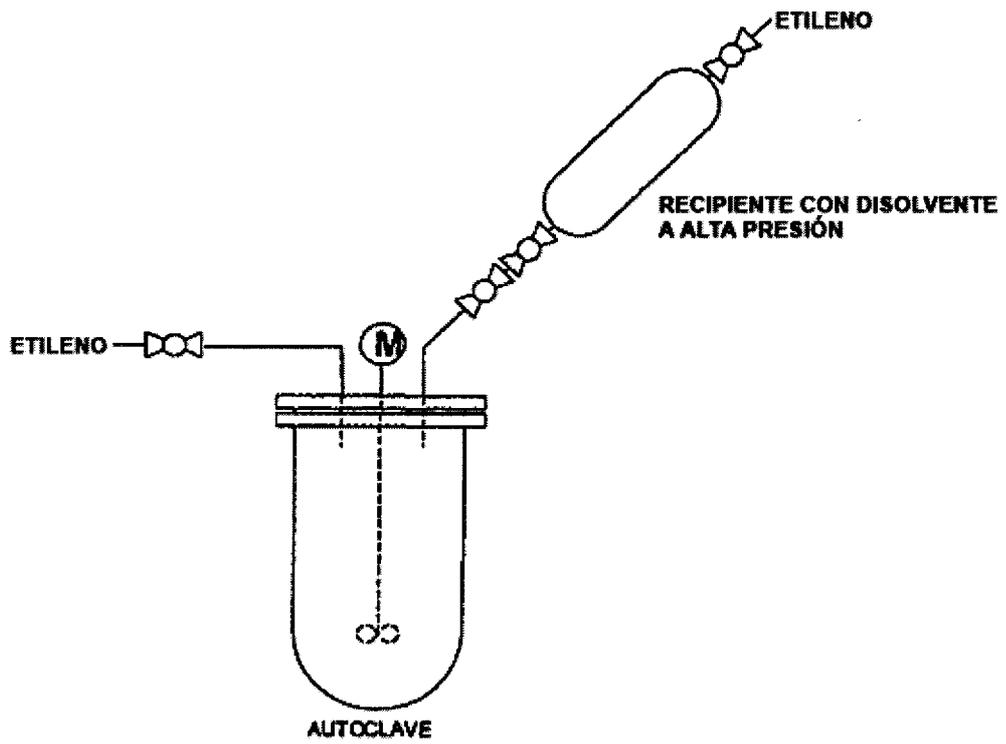
iv) al menos un compuesto olefínico en forma de una olefina o de un compuesto que incluye un enlace doble carbono-carbono;

en la que los componentes i) a iv), o una o más combinaciones de los mismos, se han combinado en cualquier orden adecuado para proporcionar el catalizador de oligomerización activado; y

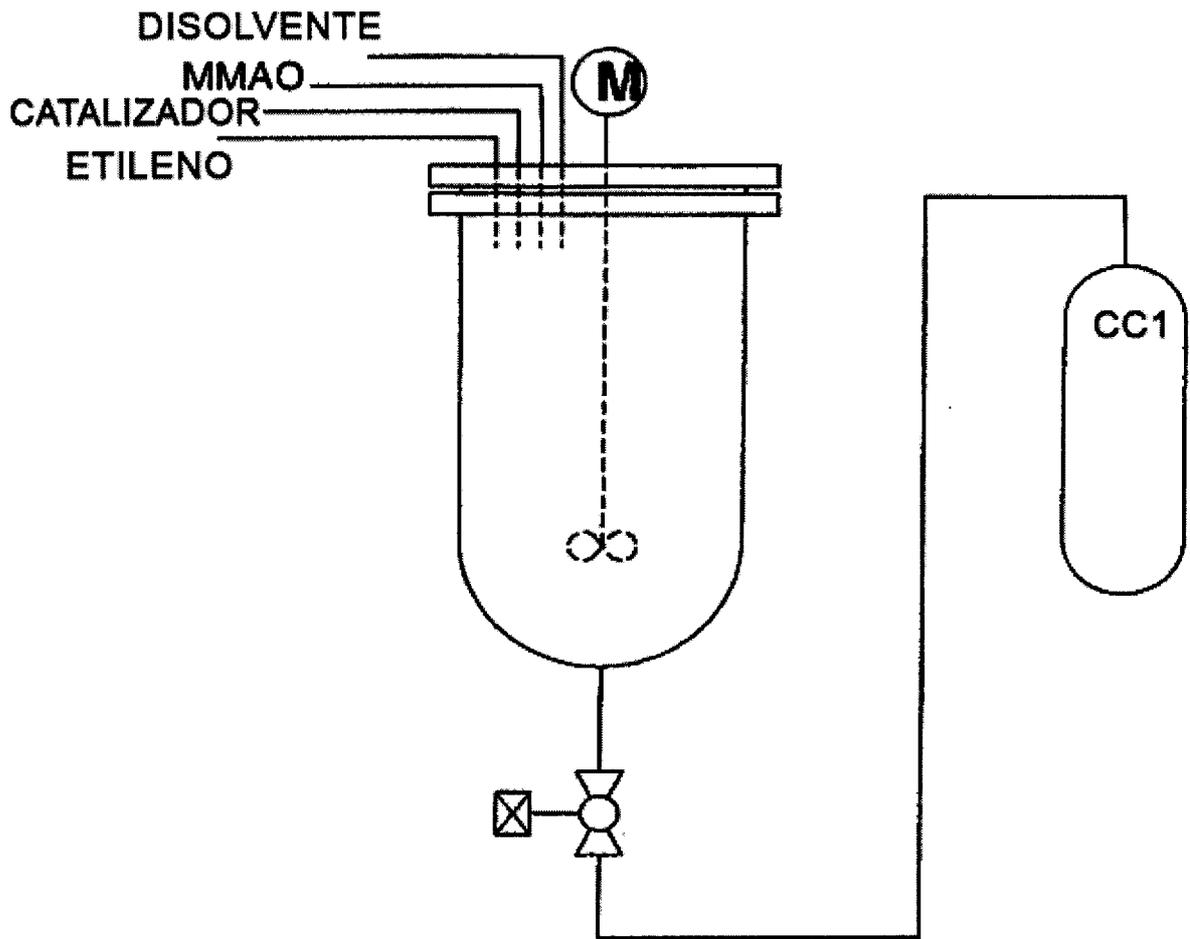
comprendiendo la oligomerización la dilución del catalizador de oligomerización activado con un medio líquido introducido, es decir, un medio líquido que no se ha formado *in situ* durante el proceso de producción de un producto oligomérico; y la puesta en contacto del al menos un compuesto olefínico que se ha de oligomerizar con el catalizador de oligomerización activado diluido para producir un producto oligomérico.



**Figura 1:** Aparato experimental usado en los ejemplos 7 a 9



**Figura 2:** Aparato para los ejemplos de dilución del catalizador 14, 19 y 24



**Figura 3:** Aparato usado en los ejemplos comparativos 25 a 28

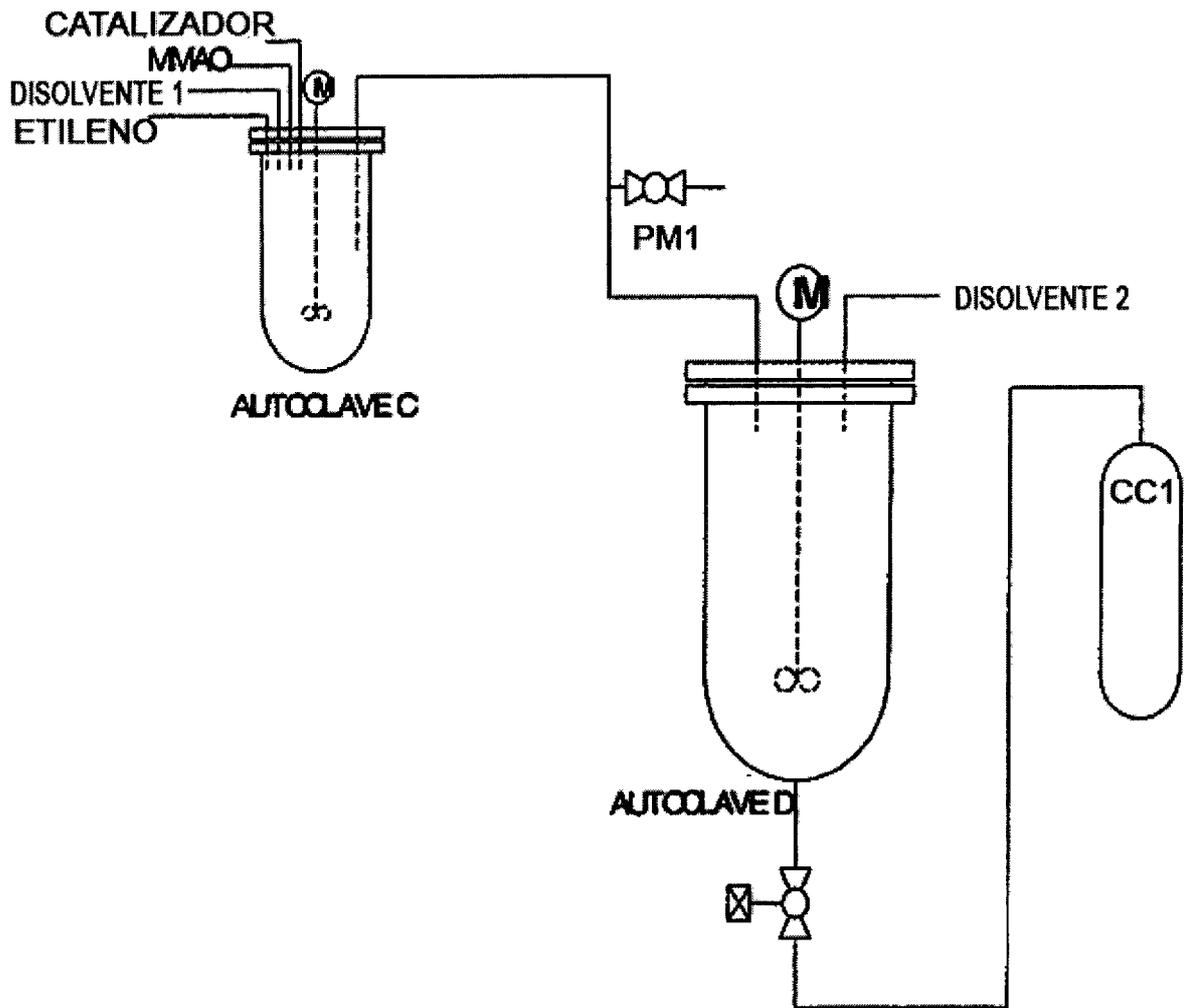


Figura 4: Aparato usado en el ejemplo 29.