

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 446 096**

51 Int. Cl.:

C07C 2/32 (2006.01)

B01J 37/00 (2006.01)

C07C 2/36 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.10.2010** **E 10771820 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.12.2013** **EP 2490990**

54 Título: **Oligomerización de compuestos olefinicos con formación de polímero reducida.**

30 Prioridad:

19.10.2009 ZA 200907285

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
06.03.2014

73 Titular/es:

SASOL TECHNOLOGY (PROPRIETARY) LIMITED
(100.0%)

1 Sturdee Avenue Rosebank
2196 Johannesburg, ZA

72 Inventor/es:

HANTON, MARTIN JOHN;
SMITH, DAVID MATTHEW;
GABRIELLI, WILLIAM FULLARD y
KELLY, MARK WILLIAM

74 Agente/Representante:

GONZÁLEZ PALMERO, Fe

ES 2 446 096 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 olefínicos con formación de polímero reducida.

5 **Campo técnico**

Esta invención se refiere a la oligomerización de compuestos olefínicos en presencia de un catalizador de oligomerización activado y se refiere además al uso de un compuesto de zinc en la oligomerización.

10 **Técnica anterior**

Se conocen varias tecnologías de oligomerización diferentes para producir α -olefinas. Algunos de estos procedimientos, incluyendo el procedimiento de olefinas superiores de Shell y tecnologías de tipo Ziegler, se han resumido en el documento WO 04/056479 A1. El mismo documento también da a conocer que la técnica anterior (por ejemplo, los documentos WO 03/053891 y WO 02/04119) enseña que catalizadores a base de cromo que contienen ligandos heteroaromáticos con heteroátomos tanto de fósforo como de nitrógeno, catalizan selectivamente la trimerización de etileno en 1-hexeno.

También se han descrito procedimientos en los que se combinan metales de transición y ligandos heteroaromáticos para formar catalizadores para trimerización, tetramerización, oligomerización y polimerización de compuestos olefínicos en diferentes solicitudes de patente tales 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 patente estadounidense n.º 7.285.607.

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

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

Un activador de catalizador común usado en combinación con catalizadores a base de Cr para la oligomerización de compuestos olefínicos es alquilaluminóxano, particularmente metilaluminóxano (MAO). Se conoce bien que MAO incluye cantidades significativas de alquil-aluminio en forma de trimetil-aluminio (TMA), y en efecto el activador de catalizador es una combinación de TMA y MAO. El MAO también puede reemplazarse por MAO modificado (MMAO), que puede contener trialquil-aluminio libre en forma de TMA y trialquil-aluminio más pesados. También se conoce el uso de compuestos de organoboro como activadores de catalizador.

Los activadores que contienen compuestos de aluminio son costosos en el sentido de que afectan significativamente a la economía del procedimiento de tecnologías de oligomerización de olefina que utilizan esa clase de activadores. Por ese motivo, es deseable llevar a cabo procedimientos de oligomerización comercial a bajas concentraciones de activador. Sin embargo, en el caso en que se usó un compuesto que contiene aluminio como activador para catalizadores de oligomerización a base de metal de transición, se encontró que en condiciones de bajas concentraciones de aluminio de partida (por ejemplo <6 mmol/l), resultaron bajas velocidades de reacción y altos niveles de formación de sólido no deseada (polietileno (PE) y ceras) cuando se oligomerizó etileno.

La reducción en la formación de polímero como subproducto en procedimientos de oligomerización de etileno a base de Cr (tanto tri como tetramerización) sigue siendo un desafío continuo, ya que la incrustación de polímero reduce el tiempo de ejecución de la planta y necesita paradas debido a bloqueos.

Los inventores de la presente invención han encontrado que pueden lograrse reducciones en los niveles de formación de polímero en los procedimientos de oligomerización de olefinas catalizada por cromo mediante la incorporación de un compuesto de zinc, en particular dialquil-zinc, en el sistema de catalizador de la manera descrita a continuación.

El uso de un compuesto de zinc en la oligomerización de olefinas no se desconoce, pero no se ha dado a conocer anteriormente que puede usarse de la manera de la presente invención para lograr una reducción en la formación de polímero tal como se da a conocer en el presente documento. Por tanto, el uso de reactivos de transferencia de cadena dentro del campo de la polimerización se conoce desde hace mucho tiempo. Por ejemplo, se ha estudiado anteriormente el uso de trietil-aluminio en combinación con diversos catalizadores de polimerización de tipo "crecimiento de cadena" (por ejemplo 1,3,7-triazaciclonaona).

Los documentos WO 2008/085659 y US 2008/0058486 dan a conocer ambos el uso de diversos activadores para sistemas de catalizador de oligomerización. Ambos contienen la afirmación de que "pueden usarse otros activadores

generales o compuestos útiles en una reacción de oligomerización. Estos compuestos pueden ser activadores en algunos contextos, pero también pueden servir para otras funciones en el sistema de reacción, tal como alquilar un centro metálico o eliminar impurezas. Estos compuestos están dentro de la definición general de “activador”, pero no se considera en el presente documento que son activadores de formación de iones”. Ambas publicaciones identifican ampliamente estos “otros” componentes como reactivos del grupo 13, reactivos de metal divalente y reactivos de metal alcalino y nombra el dietil-zinc como uno de un grupo grande de reactivos que se dice que son “útiles como activadores para los compuestos catalizadores” a los que se refieren las publicaciones. Sin embargo, ninguna de esas publicaciones facilita a modo de ejemplo un uso tal de estos “otros” componentes y en particular de dietil-zinc, ni dan a conocer ningún beneficio derivado del uso de dietil-zinc, ni ningún efecto que tal uso de dietil-zinc pudiera tener sobre el grado de formación de polímero en la oligomerización de olefinas catalizada por cromo.

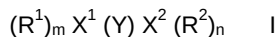
Descripción de la invención

Según la presente invención, se proporciona un procedimiento para producir un producto oligomérico mediante la oligomerización de al menos un compuesto olefínico, incluyendo el procedimiento:

a) proporcionar un catalizador de oligomerización activado combinando, en cualquier orden,

i) una fuente de cromo;

ii) un compuesto de ligamiento de fórmula I



en la que: X^1 y X^2 son independientemente un átomo seleccionado del grupo que consiste en nitrógeno, fósforo, arsénico, antimonio, bismuto, oxígeno, azufre y selenio o dicho átomo oxidado por S, Se, N u O donde la valencia de X^1 y/o X^2 permite tal oxidación;

Y es un grupo de unión 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, un grupo organoheterilo o un grupo heterohidrocarbilo, y siendo R^1 igual o diferente cuando $m > 1$ y siendo R^2 igual o diferente cuando $n > 1$;

iii) un activador de catalizador o combinación de activadores de catalizador;

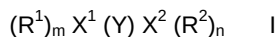
b) proporcionar un compuesto de zinc; y

c) poner en contacto el al menos un compuesto olefínico con una composición que contiene el catalizador de oligomerización activado y el compuesto de zinc, estando presente el compuesto de zinc en una cantidad suficiente de modo que la razón de la cantidad molar de zinc en el compuesto de zinc con respecto a la cantidad molar de cromo en la fuente de cromo es de entre 1 y 10000.

Según la presente invención también se proporciona un procedimiento para activar un catalizador de oligomerización que va a usarse para producir un producto oligomérico a partir de al menos un compuesto olefínico, comprendiendo el procedimiento la combinación, en cualquier orden, de

i) una fuente de cromo;

ii) un compuesto de ligamiento de fórmula I



en la que: X^1 y X^2 son independientemente un átomo seleccionado del grupo que consiste en nitrógeno, fósforo, arsénico, antimonio, bismuto, oxígeno, azufre y selenio o dicho átomo oxidado por S, Se, N u O donde la valencia de X^1 y/o X^2 permite tal oxidación;

Y es un grupo de unión 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, un grupo organoheterilo o un grupo heterohidrocarbilo, y siendo R^1 igual o diferente cuando $m > 1$ y siendo R^2 igual o diferente cuando $n > 1$;

iii) un activador de catalizador o combinación de activadores de catalizador;

iv) un compuesto de zinc, estando presente el compuesto de zinc en una cantidad suficiente de modo que la razón de la cantidad molar de zinc en el compuesto de zinc con respecto a la cantidad molar de cromo en la fuente de cromo es de entre 1 y 10000.

En ambos aspectos anteriores de la invención, el compuesto de zinc está presente en la reacción de la invención en una cantidad suficiente de modo que la razón de la cantidad molar de zinc en el compuesto de zinc con respecto a la cantidad molar de cromo en la fuente de cromo es preferiblemente de entre 10 y 1000 y más preferiblemente entre 50 y 450.

Los aspectos anteriores de la invención pueden incluir adicionalmente el uso de un disolvente.

En esta memoria descriptiva, se aplican las siguientes definiciones:

El término compuesto olefínico indica una olefina o cualquier compuesto que incluye un doble enlace carbono con carbono y resto olefínico tiene un significado correspondiente;

Un grupo hidrocarbilo es un grupo univalente formado retirando un átomo de hidrógeno de un hidrocarburo;

Un grupo hidrocarbilenos es un grupo divalente formado retirando dos átomos de hidrógeno del mismo o diferentes átomos de carbono en un hidrocarburo, cuyas valencias libres resultantes no se acoplan en un doble enlace;

Un grupo heterohidrocarbilo es un grupo univalente formado retirando un átomo de hidrógeno de un heterohidrocarburo, es decir un compuesto hidrocarburo que incluye al menos un heteroátomo (es decir, que no es H o C), y grupo que se une con otros restos a través de la valencia libre resultante en ese átomo de carbono;

Un grupo heterohidrocarbilenos es un grupo divalente formado retirando dos átomos de hidrógeno del mismo o diferentes átomos de carbono en un heterohidrocarburo, cuyas las valencias libres no se acoplan en un doble enlace y grupo que se une con otros restos a través de las valencias libres resultantes en ese o esos átomos de carbono;

Un grupo organoheterilo es un grupo univalente que contiene átomos de carbono y al menos un heteroátomo, y que tiene su valencia libre en un átomo distinto de carbono;

Un sustituyente polar es un sustituyente con un momento dipolar inducido o eléctrico permanente; y

Un sustituyente no polar es un sustituyente sin un momento dipolar inducido o eléctrico permanente.

El catalizador de oligomerización de la presente invención es preferiblemente un catalizador de trimerización o un catalizador de tetramerización.

El procedimiento de oligomerización para producir un producto oligomérico es preferiblemente un procedimiento de trimerización para producir un producto trimérico mediante la utilización de un catalizador de trimerización o un procedimiento de tetramerización para producir un producto tetramérico mediante la utilización de un catalizador de tetramerización.

Los inventores de la presente invención han descubierto de manera sorprendente que la incorporación de un compuesto de zinc en el procedimiento descrito anteriormente, da como resultado una reducción en la formación de sólidos, es decir, formación de polímero y en particular de polietileno en relación con procedimientos en los que tal compuesto de zinc está ausente.

Catalizador de oligomerización

Fuente de cromo (i):

La fuente de cromo puede ser una sal inorgánica, una sal orgánica, un compuesto de coordinación o un complejo organometálico.

Preferiblemente, la fuente de cromo se selecciona del grupo que consiste en complejo de tricloruro de cromo-tris-tetrahidrofurano; (benceno)tricarbonil-cromo; octanoato de cromo (III); hexacarbonilo de cromo; acetilacetato de cromo (III), naftenato de cromo (III), 2-etilhexanoato de cromo (III), acetato de cromo (III), 2,2,6,6-tetrametilheptadionato de cromo (III), cloruro de cromo (III). Preferiblemente, es acetilacetato de cromo (III) o 2-etilhexanoato de cromo (III).

Compuesto de ligamiento (ii):

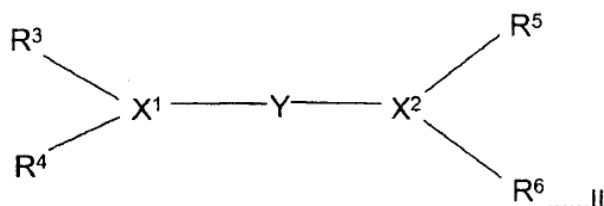
X^1 y/o X^2 son independientemente de manera preferible fósforo o fósforo oxidado por S o Se o N u O.

Preferiblemente, X^1 y X^2 son iguales, y lo más preferiblemente ambos son P.

Se apreciará que m y n dependen de factores tales como la valencia y el estado de oxidación de X^1 y X^2 , de la formación de enlace de Y con X^1 y X^2 respectivamente, y de formación de enlace de R^1 y R^2 con X^1 y X^2 respectivamente. Preferiblemente, tanto m como n no son 0.

Preferiblemente, el compuesto de ligamiento es un ligando bidentado.

Preferiblemente, el compuesto de ligamiento es de fórmula II



en la que Y es tal como se define en el presente documento, X^1 y X^2 se seleccionan independientemente del grupo que consiste en nitrógeno, fósforo, arsénico, antimonio y bismuto y R^3 a R^6 son cada uno independientemente un grupo hidrocarbilo o un grupo heterohidrocarbilo.

Preferiblemente, X^1 y X^2 se seleccionan independientemente del grupo que consiste en fósforo y nitrógeno. Más preferiblemente, X^1 y X^2 son iguales. Lo más preferiblemente, tanto X^1 como X^2 son fósforo.

R^3 a R^6 pueden seleccionarse independientemente del grupo que consiste en un resto no aromático; un resto aromático; y un resto heteroaromático. Preferiblemente, cada uno de R^3 a R^6 es un resto aromático o heteroaromático, más preferiblemente un resto aromático (incluyendo un resto aromático sustituido). El resto aromático (o resto aromático sustituido) puede comprender fenilo o un fenilo sustituido.

Uno o más de R^3 a R^6 puede ser un grupo hidrocarbilo sustituido o un grupo heterohidrocarbilo sustituido, de ellos al menos un sustituyente está unido a un grupo hidrocarbilo o un grupo heterohidrocarbilo.

En esa memoria descriptiva, un sustituyente con referencia a restos unidos a X^1 y/o X^2 es un resto (excluyendo H) que está unido a una estructura lineal o una estructura cíclica unida a X^1 y/o X^2 , pero el sustituyente no forma parte de la estructura lineal o cíclica.

La estructura lineal o cíclica puede seleccionarse del grupo que consiste en un hidrocarbilo lineal, un heterohidrocarbilo lineal, un hidrocarbilo cíclico y un grupo heterohidrocarbilo cíclico. El 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. El heterohidrocarbilo lineal puede incluir metoxilo, etoxilo, tiometoxilo, tioetoxilo, metilsililo, etilsililo, metilamino, metilfosfino, metoximetilo y tiometoximetilo. El hidrocarbilo cíclico puede incluir ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, ciclooctilo, ciclonoilo, ciclodecilo, ciclopentenilo, ciclohexenilo, ciclooctenilo, fenilo, ciclopentadienilo, naftaleneilo, norbornilo, adamantilo, fenantreneilo, antraceneilo, fenaleneilo, tetrahidronaftaleneilo, decalinilo, indenilo y tetrahidroindenilo. El heterohidrocarbilo cíclico puede incluir tetrahidrofuranilo, tetrahidrotiofeneilo, pirrolideneilo, piperidineilo, pirrolineilo, oxazolilo, tiazolilo, furanilo, tiofeneilo, pirazolinilo, pirazolilo, imidazolilo, benzofuranilo, cumaranilo e indolilo.

R^3 a R^6 también puede seleccionarse de un grupo de metalocenos tales como un grupo ferroceneilo, zirconoceneilo y titanoceneilo.

Preferiblemente, R^3 a R^6 son restos aromáticos de los cuales un átomo de anillo de la estructura de anillo aromático está unido a o bien X^1 o bien X^2 y con un sustituyente polar unido a un átomo de anillo de la estructura de anillo aromático adyacente al átomo de anillo unido a X^1 o X^2 .

Preferiblemente, si dos o más de R^3 a R^6 son restos aromáticos con un átomo de anillo de la estructura de anillo aromático unido a o bien X^1 o bien X^2 , no más de dos de dichos restos aromáticos R^3 y R^6 tienen un sustituyente unido a un átomo de anillo de la estructura de anillo aromático adyacente al átomo de anillo unido a X^1 o X^2 .

En una realización de la invención, R^3 a R^6 son iguales o diferentes y cada uno es un grupo hidrocarbilo, o un grupo heterohidrocarbilo que no contiene ningún sustituyente o contiene un sustituyente no polar. Preferiblemente, cada uno de R^3 a R^6 no incluye ningún sustituyente polar. En una realización de la invención, al menos dos de (pero preferiblemente todos de) R^3 a R^6 son restos aromáticos con un átomo de anillo de la estructura de anillo aromático unido a X^1 o X^2 , pero preferiblemente no más de dos de dichos restos aromáticos R^3 a R^6 tienen un sustituyente no

polar distinto de H unido a un átomo de anillo de la estructura de anillo aromático adyacente al átomo de anillo unido a X^1 o X^2 .

- 5 Preferiblemente, ninguno de los restos aromáticos R^3 a R^6 tienen un sustituyente no polar unido a un átomo de anillo de la estructura de anillo aromático adyacente al átomo de anillo unido a X^1 o X^2 . Preferiblemente, todos de los restos aromáticos R^3 a R^6 son restos aromáticos no sustituidos.

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

- 15 Uno cualquiera de R^3 a R^6 puede estar unido independientemente a uno o más de cada uno de ellos, 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 todos ser iguales.

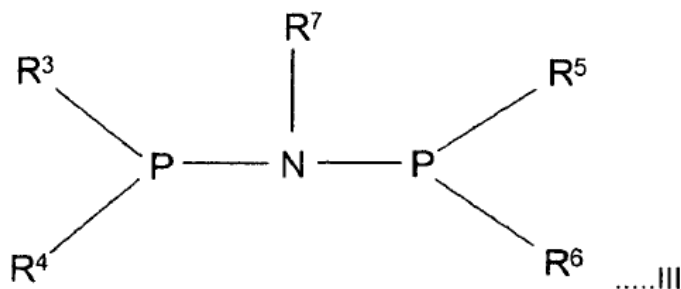
- 20 En otra realización de la invención, R^3 a R^6 son iguales o diferentes y cada uno es un grupo hidrocarbilo, o un grupo heterohidrocarbilo (preferiblemente un grupo organilo), siempre que al menos uno de R^3 a R^6 contenga un sustituyente polar en un átomo de carbono, pero ninguno de R^3 a R^6 contenga 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 o todos de R^3 a R^6 pueden seleccionarse independientemente del grupo que consiste en un resto no aromático sustituido; un resto aromático sustituido; y un resto heteroaromático sustituido. Preferiblemente, cada uno de R^3 a R^6 es un resto aromático sustituido o un resto heteroaromático sustituido, más preferiblemente un resto aromático sustituido. El resto aromático sustituido puede comprender un fenilo sustituido. En una realización de la invención al menos dos de (pero preferiblemente todos de) R^3 a R^6 son aromáticos con un átomo de anillo de la estructura de anillo aromático unido a X^1 o X^2 , pero preferiblemente no más de dos de dichos restos aromáticos R^3 a R^6 tienen un sustituyente unido a un átomo de anillo de la estructura de anillo aromático adyacente al átomo de anillo unido a X^1 o X^2 .

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

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

- 40 Y pueden seleccionarse del grupo que consiste en un grupo de unión orgánico tal como un hidrocarbilenilo, hidrocarbilenilo sustituido, heterohidrocarbilenilo y un heterohidrocarbilenilo sustituido; un grupo de unión inorgánico que comprende un ligador espaciador o bien de uno o bien de dos átomos; y un grupo que comprende metileno; dimetilmetileno; etileno; eten-1,2-diilo; propan-1,2-diilo, propan-1,3-diilo; ciclopropan-1,1-diilo; ciclopropan-1,2-diilo; ciclobutan-1,2-diilo, ciclopentan-1,2-diilo, ciclohexan-1,2-diilo, ciclohexan-1,1-diilo; 1,2-fenileno; naftalen-1,8-diilo; fenantren-9,10-diilo, fenantren-4,5-diilo, 1,2-catecolato, 1,2-diarilhidrazin-1,2-diil(-N(Ar)-N(Ar)-) donde Ar es un grupo arilo; 1,2-dialquilhidrazin-1,2-diil(-N(Alk)-N(Alk)-) donde Alk es un grupo alquilo; -B(R^7)-, -Si(R^7)₂-, -P(R^7)- y -N(R^7)- donde R^7 es hidrógeno, un hidrocarbilo o heterocarbilo o halógeno. Preferiblemente, Y puede ser -N(R^7)- y R^7 puede seleccionarse del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo, alquilo sustituido, arilo, arilo sustituido, ariloxilo, ariloxilo sustituido, halógeno, alcoxicarbonilo, carboniloxilo, alcoxilo, aminocarbonilo, carbonilamino, dialquilamino, grupos sililo o derivados de los mismos, y arilo sustituido con cualquiera de estos sustituyentes. Preferiblemente, R^7 puede ser un hidrocarbilo o un heterohidrocarbilo o un grupo organoheterilo. R^7 puede ser metilo, etilo, propilo, isopropilo, ciclopropilo, alilo, butilo, butilo terciario, sec-butilo, ciclobutilo, pentilo, isopentilo, 1,2-dimetilpropil(3-metil-2-butilo), 1,2,2-trimetilpropil(R/S-3,3-dimetil-2-butilo), 1-(1-metilciclopropil)-etilo, neopentilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, ciclooctilo, decilo, ciclodecilo, 1,5-dimetilheptilo, 1-metilheptilo, 2-naftiletilo, 1-naftilmetilo, adamantilmetilo, 1-adamantilo, 2-adamantilo, 2-isopropilciclohexilo, 2,6-dimetilciclohexilo, ciclododecilo, 2-metilciclohexilo, 3-metilciclohexilo, 4-metilciclohexilo, 2-etilciclohexilo, 2-isopropilciclohexilo, 2,6-dimetil-ciclohexilo, exo-2-norbornanilo, isopinocanfenilo, dimetilamino, ftalimido, pirrolilo, trimetilsililo, dimetil-terciario-butilsililo, 3-trimetoxilsilan-propilo, indanilo, ciclohexanometilo, 2-metoxifenilo, 3-metoxifenilo, 4-metoxifenilo, 4-terciario-butilfenilo, 4-nitrofenilo, (1,1'-bis(ciclohexil)-4,4'-metileno), 1,6-hexileno, 1-naftilo, 2-naftilo, N-morfolino, difenilmetilo, 1,2-difenil-etilo, feniletilo, 2-metilfenilo, 3-metilfenilo, 4-metilfenilo, 2,6-dimetil-fenilo o un 1,2,3,4-tetrahidronaftilo.

- 60 Preferiblemente, el compuesto de ligamiento es de fórmula III



con R³ a R⁷ tal como se definieron anteriormente.

Preferiblemente, cada uno de R³ a R⁶ es un alquilo (preferiblemente metilo, etilo o isopropilo) o resto aromático (preferiblemente fenilo o fenilo sustituido).

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

El compuesto de ligamiento puede incluir múltiples unidades de ligamiento o derivados de las mismas. Los ejemplos no limitativos de tales ligandos incluyen ligandos dendriméricos así como ligandos en los que las unidades de ligamiento individuales se acoplan o bien a través de uno o más de los grupos R o bien a través del grupo de unión Y. Los ejemplos más específicos, pero no limitativos, de tales ligandos pueden incluir 1,2-di-(N(P(fenil)₂)₂)-benceno, 1,4-di-(N(P(fenil)₂)₂)-benceno, N(CH₂CH₂N(P(fenil)₂)₂)₃, 1,4-di-(P(fenil)N(metil)P(fenil)₂)-benceno, 1,2-di-(N(P(p-metoxifenil)₂)₂)-benceno, 1,4-di-(N(P(p-metoxifenil)₂)₂)-benceno, N(CH₂CH₂N(P(p-metoxifenil)₂)₂)₃ y 1,4-di-(P(p-metoxifenil)N(metil)P(p-metoxifenil)₂)-benceno.

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

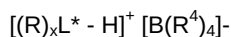
El catalizador de oligomerización puede prepararse *in situ*, es decir en la mezcla de reacción en la que va a llevarse a cabo la reacción de oligomerización. A menudo el catalizador de oligomerización se preparará *in situ*. Alternativamente, el catalizador puede formarse previamente o formarse previamente en parte.

Activación

Activador (iii)

El activador de catalizador puede ser un compuesto que genera un catalizador activo cuando se combina el activador con la fuente de cromo y el compuesto de ligamiento.

En una forma de la invención, el activador es un compuesto de organoboro que incluye un catión y un anión de no coordinación de fórmula general



en la que:

L* es un átomo seleccionado del grupo que consiste en N, S y P; el catión [(R)_x L* - H]⁺ es un ácido de Brønsted;

x es un número entero 1, 2 ó 3;

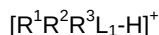
cada R es igual o diferente y cada uno es un -H, grupo hidrocarbilo o un grupo heterohidrocarbilo; siempre que al menos uno de R comprenda al menos 6 átomos de carbono y siempre adicionalmente que el número total de átomos de carbono en (R)_x colectivamente sea mayor que 12;

R⁴ independientemente en cada aparición se selecciona del grupo que consiste en hidruro, dialquilamido, haluro, alcóxido, arilóxido, hidrocarbilo, radicales de hidrocarbilo halo-sustituido, alcóxido halo-sustituido, arilóxido halo-

sustituido y un resto aromático halo-sustituido con al menos un sustituyente de haluro en el resto aromático.

$[(R)_x L^* - H]^+$ es un catión. Más particularmente, $[(R)_x L^* - H]^+$ es un ácido de Brönsted. Un ácido de Brönsted es cualquier compuesto que puede donar un ion hidrógeno (protón).

Cuando L^* es un átomo seleccionado del grupo que consiste en N o P, el catión $[(R)_x L^* - H]^+$ puede representarse por la fórmula

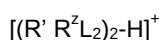


en la que:

$L_1 = N$ o P ;

R^1 , R^2 y R^3 son iguales o diferentes y cada uno es un -H, grupo hidrocarbilo o un grupo heterohidrocarbilo; y siempre que al menos uno de R^1 , R^2 y R^3 comprenda al menos 6 átomos de carbono y siempre adicionalmente que el número total de átomos de carbono en R^1 , R^2 y R^3 colectivamente sea mayor que 12.

Cuando L^* es S, el catión $[(R)_x L^* - H]^+$ puede representarse por la fórmula



en la que:

$L_2 = S$;

R^1 y R^2 son iguales o diferentes y cada uno es un -H, grupo hidrocarbilo o un grupo heterohidrocarbilo; y siempre que al menos uno de R^1 y R^2 comprenda al menos 6 átomos de carbono y siempre adicionalmente que el número total de átomos de carbono en R^1 y R^2 colectivamente sea mayor que 12.

R^1 , R^2 y R^3 son cada uno independientemente un hidrocarbilo alifático o un grupo heterohidrocarbilo alifático, preferiblemente, un hidrocarbilo alifático saturado o un heterohidrocarbilo alifático saturado, más preferiblemente un hidrocarbilo sustituido o un heterohidrocarbilo sustituido donde los sustituyentes pueden ser grupos no polares.

Los ejemplos adecuados de R^1 , R^2 y R^3 incluyen, pero no se limitan a, metilo, etilo, etilenilo, propilo, propenilo, propinilo, butilo, pentilo, hexilo, ciclohexilo, 2-metilciclohexilo, 2-etilciclohexilo, octilo, 2-etilhexilo, iso-octilo, decilo, dodecilo, tetradecilo, octadecilo, 2-isopropilciclohexilo, bencilo, fenilo, tolilo, xililo, o-metilfenilo, o-etilfenilo, o-isopropilfenilo, o-t-butilfenilo, bifenilo, naftilo y similares.

Los ejemplos de sustituyentes no polares adecuados incluyen, pero no se limitan a, butilo, pentilo, hexilo, sec-hexilo, ciclohexilo, 2-metilciclohexilo, 2-etilciclohexilo, 2-isopropilciclohexilo, ciclohexenilo, hexenilo, hexinilo, octilo, ciclooctilo, ciclooctenilo, 2-etilhexilo, iso-octilo, decilo, bencilo, fenilo, tolilo, xililo, o-metilfenilo, o-etilfenilo, o-isopropilfenilo, o-t-butilfenilo, cumilo, mesitilo, bifenilo, naftilo, antraceno y similares.

En una realización de la invención, al menos uno de R comprende de 6 a 40 átomos de carbono con un total de desde 13 hasta 100 carbonos. Preferiblemente, al menos uno de R comprende de 6 a 40 átomos de carbono con un total de desde 21 hasta 90 carbonos totales.

Se cree que la presencia de sustituyentes de hidrocarburo de cadena larga, es decir sustituyentes de hidrocarburo que tienen al menos 6 átomos de carbono, hace el activador sea más soluble en disoluciones alifáticas facilitando de ese modo la activación del catalizador. Además, se cree que cuando el número total de átomos de carbono en los sustituyentes de hidrocarbilo que tienen R^1 , R^2 y R^3 es mayor que 12, la solubilidad del activador de catalizador en compuestos alifáticos aumentará dando como resultado de ese modo oligomerización de olefina mejorada con baja formación de sólido.

Tal como se comentó en el presente documento anteriormente, R^4 puede ser un resto aromático halo-sustituido con al menos un sustituyente de haluro en el anillo aromático. En una realización preferida de la invención, el resto aromático halo-sustituido es pentafluorofenilo.

Los ejemplos ilustrativos, pero no limitativos de compuestos de organoboro que tienen un catión y un anión de no coordinación de la fórmula de la presente invención, expuestos en el presente documento anteriormente, incluyen

tetrakis(pentafluorofenil)borato de dihexil(metil)amonio;

tetrakis(pentafluorofenil)borato de dioctil(metil)amonio;

- tetrakis(pentafluorofenil)borato de metildi(octil)amonio;
- tetrakis(pentafluorofenil)borato de decildi(metil)amonio;
- 5 tetrakis(pentafluorofenil)borato de dodecildi(metil)amonio;
- tetrakis(pentafluorofenil)borato de tetradecildi(metil)amonio;
- 10 tetrakis(pentafluorofenil)borato de hexaadecildi(metil)amonio;
- tetrakis(pentafluorofenil)borato de octadecildi(metil)amonio;
- tetrakis(pentafluorofenil)borato de eicosildi(metil)amonio;
- 15 tetrakis(pentafluorofenil)borato de metildi(decil)amonio;
- tetrakis(pentafluorofenil)borato de metildi(dodecil)amonio;
- 20 tetrakis(pentafluorofenil)borato de metildi(tetradecil)amonio;
- tetrakis(pentafluorofenil)borato de metildi(hexadecil)amonio;
- tetrakis(pentafluorofenil)borato de metildi(octadecil)amonio;
- 25 tetrakis(pentafluorofenil)borato de metildi(eicosil)amonio;
- tetrakis(pentafluorofenil)borato de trihexilamonio;
- 30 tetrakis(pentafluorofenil)borato de trioctilamonio;
- tetrakis(pentafluorofenil)borato de tri(2-etilhexil)amonio;
- tetrakis(pentafluorofenil)borato de tri(iso-octil)amonio;
- 35 tetrakis(pentafluorofenil)borato de tridecilamonio;
- tetrakis(pentafluorofenil)borato de tridodecilamonio;
- 40 tetrakis(pentafluorofenil)borato de tritetradecilamonio;
- tetrakis(pentafluorofenil)borato de trihexadecilamonio;
- tetrakis(pentafluorofenil)borato de trioctadecilamonio;
- 45 tetrakis(pentafluorofenil)borato de trieicosilamonio;
- tetrakis(pentafluorofenil)borato de hexildi(n-butil)amonio;
- 50 tetrakis(pentafluorofenil)borato de octildi(n-butil)amonio;
- tetrakis(pentafluorofenil)borato de decildi(n-butil)amonio;
- tetrakis(pentafluorofenil)borato de dodecildi(n-butil)amonio;
- 55 tetrakis(pentafluorofenil)borato de octadecildi(n-butil)amonio;
- tetrakis(pentafluorofenil)borato de N,N-dihexilanilinio;
- 60 tetrakis(pentafluorofenil)borato de N,N-dioctilanilinio;
- tetrakis(pentafluorofenil)borato de N,N-didodecilanilinio;
- tetrakis(pentafluorofenil)borato de N-metil-N-dodecilanilinio;
- 65 tetrakis(pentafluorofenil)borato de N,N-di(octadecil)(2,4,6-trimetilanilinio);

tetrakis(pentafluorofenil)borato de ciclohexildi(dodecil)amonio;

tetrakis-(2,3,4,6-tetrafluorofenil)borato de metildi(dodecil)amonio;

5 tetrakis(pentafluorofenil)borato de trioctilfosfonio;

tetrakis(pentafluorofenil)borato de trihexilfosfonio;

tetrakis(pentafluorofenil)borato de tributilfosfonio;

10 tetrakis(pentafluorofenil)borato de dioctil(metil)fosfonio;

tetrakis(pentafluorofenil)borato de dimetil(octil)fosfonio;

15 tetrakis(pentafluorofenil)borato de bis(dihexilsulfuro)onio, $[(C_6H_{13})_2S]_2H[B(C_6F_5)_4]$;

tetrakis(pentafluorofenil)borato de bis(dioctilsulfuro)onio, $[(C_8H_{17})_2S]_2H[B(C_6F_5)_4]$;

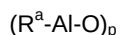
tetrakis(pentafluorofenil)borato de bis(didodecilsulfuro)onio, $[(C_{10}H_{21})_2S]_2H[B(C_6F_5)_4]$; y

20 tetrakis(pentafluorofenil)borato de bis(didodecilsulfuro)onio, $[(C_{12}H_{25})_2S]_2H[B(C_6F_5)_4]$.

La fuente de cromo y el compuesto de organoboro pueden combinarse en proporciones para proporcionar razones molares de compuesto de organoboro/cromo de desde aproximadamente 0,1 hasta 50 de organoboro con respecto a 1 de cromo, preferiblemente desde aproximadamente 0,8 hasta 20 de organoboro con respecto a de 1 cromo y más preferiblemente desde 1 hasta 10 de organoboro con respecto a 1 de cromo.

Preferiblemente, la concentración de boro en el catalizador activado antes de la dilución es al menos de 0,01 mmol/l. Preferiblemente, la concentración de boro es de 0,1 - 100 mmol/l, y lo más preferiblemente la concentración es de 0,1 - 10 mmol/l.

Los ejemplos no limitativos adicionales de activadores, incluyen alumoxanos, alquilo de aluminio, compuestos de arilo o alquilo como grupo principal u otro metal, activadores de ionización, que pueden ser neutros o iónicos, ácidos de Lewis, agentes reductores, agentes oxidantes y combinaciones de los mismos. En una realización, los activadores de aluminoxano se utilizan como un activador en las composiciones útiles en la invención. Los aluminoxanos son en general compuestos oligoméricos que contienen subunidades de $-Al(R^*)-O-$, donde R^* es un grupo alquilo. Los ejemplos de alumoxanos incluyen metilalumoxano (MAO), etilalumoxano, isobutilalumoxano y metilalumoxanos modificados (MMAO), que incluyen grupos alquilo distintos de metilo tal como etilo, isobutilo y n-octilo. Alquilalumoxanos y alquilalumoxanos modificados son adecuados como activadores de catalizador, particularmente cuando el ligando que puede abstraerse del catalizador es un haluro, alcóxido o amida. También pueden usarse mezclas de diferentes alumoxanos y alumoxanos modificados. Los compuestos activadores que comprenden activadores de ácido de Lewis y en particular alumoxanos se caracterizan específicamente por las siguientes fórmulas generales:



donde R^a , R^b , R^c y R^e son, independientemente un radical alquilo C_1-C_{30} , por ejemplo, metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, y "p" es un número entero desde 1 hasta aproximadamente 50. Lo más específicamente, R^a , R^b , R^c y R^d son cada uno metilo y "p" es al menos 4. Cuando se emplea un haluro de alquil-aluminio o alcóxido en la preparación del alumoxano, uno o más de R^a , R^b , R^c o R^e son grupos que pueden ser haluro o alcóxido.

Se reconoce que alumoxano no es un material diferenciado. Un alumoxano es en general una mezcla de compuestos tanto lineales como cíclicos. Un alumoxano típico contendrá trialquil-aluminio o trisustituido libre, trialquil-aluminio o trisustituido unido, y moléculas de alumoxano de grado variable de oligomerización. Para algunas realizaciones, se prefiere que los metilalumoxanos contengan niveles inferiores de trimetil-aluminio. Los niveles inferiores de trimetil-aluminio pueden lograrse mediante la reacción del trimetil-aluminio con una base de Lewis o mediante destilación a vacío del trimetil-aluminio o mediante cualquier otro medio conocido en la técnica.

Para descripciones adicionales, véanse las patentes estadounidenses n.^{os} 4.665.208, 4.952.540, 5.041.584, 5.091.352, 5.206.199, 5.204.419, 4.874.734, 4.924.018, 4.908.463, 4.968.827, 5.329.032, 5.248.801, 5.235.081, 5.157.137, 5.103.031 y los documentos EP 0561476A1, EP 0279586B1, EP 0516476A1, EP 0594218A1 y WO 94/10180.

Cuando el activador es un alumoxano (modificado o no modificado), algunas realizaciones seleccionan la cantidad máxima de activador a un Al/Cr en exceso molar de 5000 veces con respecto al precursor de catalizador. La razón de activador con respecto a precursor de activador preferida mínima es una razón molar 1:1. Más específicamente, la razón de Al/Cr es desde 1000:1 hasta 100:1.

Pueden producirse alumoxanos mediante la hidrólisis del respectivo compuesto de trialquil-aluminio. Pueden producirse MMAO mediante la hidrólisis de trimetil-aluminio y un trialquil-aluminio superior tal como triisobutil-aluminio.

Hay una variedad de métodos para preparar alumoxano y alumoxanos modificados, ejemplos no limitativos de los cuales se describen en las patentes estadounidenses n.ºs 4.665.208, 4.952.540, 5.091.352, 5.206.199, 5.204.419, 4.874.734, 4.924.018, 4.908.463, 4.968.827, 5.308.815, 5.329.032, 5.248.801, 5.235.081, 5.157.137, 5.103.031, 5.391.793, 5.391.529, 5.693.838, 5.731.253, 5.731.451, 5.744.656, 5.847.177, 5.854.166, 5.856.256 y 5.939.346 y las publicaciones europeas EP 0561476A1, EP 0279586B1, EP 0594218A1 y EP 0586665B1, y publicaciones PCT WO 94/1 0180 y WO 99/15534.

Los compuestos de organoaluminio o alquilo de aluminio que pueden utilizarse como activadores (o eliminadores) incluyen trimetil-aluminio, trietil-aluminio, triisobutil-aluminio, tri-n-hexil-aluminio, tri-n-octil-aluminio, hidruro de diisobutil-aluminio, dicloruro de etil-aluminio, cloruro de dietil-aluminio, etóxido de dietil-aluminio y similares.

Activadores de ionización

En algunas realizaciones, el activador incluye compuestos que pueden abstraer un ligando que hacen que el complejo metálico sea catiónico y que proporcionan un anión débilmente de coordinación o de no coordinación de equilibrio de carga. El término "anión de no coordinación" (NCA) significa un anión que o bien no coordina a dicho catión o bien que se coordina sólo débilmente a dicho catión permaneciendo de ese modo suficientemente lábil para desplazarse mediante una base de Lewis (por ejemplo, una base de Lewis neutra).

Está dentro del alcance de esta invención usar un activador de ionización o estequiométrico, neutro o iónico, tal como tri(n-butil)amonio tetrakis(pentafluorofenil)borato, un precursor metaloide de tris(pentafluorofenil)boro o un precursor metaloide de tris(heptafluoronaftil)boro, aniones de heteroborano polihalogenados (documento WO 98/43983), ácido bórico (patente estadounidense n.º 5.942.459) o una combinación de los mismos. También está dentro del alcance de esta invención usar activadores neutros o iónicos solos o en combinación con activadores de alumoxano o alumoxano modificado.

Los ejemplos de activadores estequiométricos neutros incluyen boro, telurio, aluminio, galio e indio tri-sustituídos o mezclas de los mismos. Los tres grupos de sustituyente se seleccionan cada uno independientemente de alquilos, alquénulos, halógeno, alquilos sustituidos, arilos, arilhaluros, alcoxilo y haluros. En algunas realizaciones, los tres grupos se seleccionan independientemente de halógeno, arilos mono o multicíclicos (incluyendo halo-sustituídos), alquilos y compuestos de alquénulo y mezclas de los mismos, se prefieren grupos alquénulo que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, grupos alquilo que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, grupos alcoxilo que tienen de 1 a 20 átomos de carbono y grupos arilo que tienen de 3 a 20 átomos de carbono (incluyendo arilos sustituidos). En otras realizaciones, los tres grupos son alquilos que tienen de 1 a 4 grupos de carbono, fenilo, naftilo o mezclas de los mismos. En realizaciones adicionales, los tres grupos son grupos arilo halogenados, específicamente fluorados. Incluso en realizaciones adicionales, el activador estequiométrico neutro es tris(perfluorofenil)boro o tris(perfluoronaftil)boro.

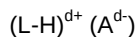
Los compuestos de activador estequiométrico iónico pueden contener un protón activo, o algún otro catión asociado con, pero no coordinado a, o sólo escasamente coordinado a, el ion restante del compuesto de ionización. Tales compuestos y similares se describen en las publicaciones europeas EP 0570982A1, EP 0520732A1, EP 0495375A1, EP 0500944B1, EP 0277003A1 y EP 0277004A1, y las patentes estadounidenses n.ºs 5.153.157, 5.198.401, 5.066.741, 5.206.197, 5.241.025, 5.384.299 y 5.502.124 y la solicitud de patente estadounidense n.º 08.285.380, presentada el 3 de agosto de 1994.

Los catalizadores iónicos pueden prepararse haciendo reaccionar un compuesto de Cr con algunos ácidos de Lewis neutros, tales como $B(C_6F_5)_3$, que tras la reacción con el ligando que puede abstraerse (X) de las formas del compuesto de Cr forma un anión, tal como $[B(C_6F_5)_3(X)]^-$, que estabiliza las especies de Cr catiónicas generadas por la reacción. Los catalizadores pueden prepararse con los componentes de activador, que son composiciones o compuestos iónicos.

En algunas realizaciones, los compuestos útiles como componente de activador en la preparación de los sistemas de catalizador iónico usados en el procedimiento de esta invención comprenden un catión, que es opcionalmente un ácido de Brønsted que puede donar un protón, y un anión de no coordinación compatible que puede estabilizar las especies de catalizador activo que se forma cuando los dos compuestos se combinan y dicho anión será suficientemente lábil para desplazarse mediante sustratos olefínicos u otras bases de Lewis neutras tales como éteres, nitrilos y similares. Se han dado a conocer dos clases de aniones de no coordinación compatibles útiles en el

presente documento en los documentos EP 0277003A1 y EP 0277004A1 publicados en 1988: complejos de coordinación aniónicos que comprenden una pluralidad de radicales lipófilos coordinados de manera covalente a y que protegen un núcleo metaloide o de metal que porta carga central; y aniones que comprenden una pluralidad de átomos de boro tales como carboranos, metalocarboranos y boranos.

En una realización preferida, los activadores estequiométricos incluyen un catión y un componente de anión, y pueden representarse por la siguiente fórmula:



donde L es una base de Lewis neutra; H es hidrógeno; $(L-H)^+$ es un ácido de Brönsted; A^{d-} es un anión de no coordinación que tiene la carga d^- ; y d es un número entero desde 1 hasta 3.

El componente de catión, $(L-H)^{d+}$ puede incluir ácidos de Brönsted tales como protones o bases de Lewis protonadas o ácidos de Lewis reducibles que pueden protonar o abstraer un resto, tal como un alquilo o arilo, del precursor de catalizador de cromo de ligando voluminoso, dando como resultado una especie de metal de transición catiónica.

El catión de activación $(L-H)^{d+}$ puede ser un ácido de Brönsted, que puede donar un protón al precursor catalítico de metal de transición dando como resultado un catión de metal de transición, incluyendo amonios, oxonios, fosfonios, sililios y mezclas de los mismos, específicamente amonios de metilamina, anilina, dimetilamina, dietilamina, N-metilalanina, difenilamina, trimetilamina, trietilamina, N,N-dimetilalanina, metildifenilamina, piridina, p-bromo-N,N-dimetilalanina, p-nitro-N,N-dimetilalanina, fosfonios de tetilfosfina, tefenilfosfina y difenilfosfina, oxonios de éteres tales como dimetil éter dietil éter, tetrahidrofurano y dioxano, sulfonios de tioéteres, tales como dietil tioéteres y tetrahidrotiofeno, y mezclas de los mismos. El catión de activación $(L-H)^{d+}$ también puede ser un resto tal como plata, tropilio, carbenios, ferrocenios y mezclas, específicamente carbonios y ferrocenios. En una realización $(L-H)^{d+}$ puede ser trifenilcarbonio.

El componente de anión A^{d-} incluye los que tienen la fórmula $(M^k+Q_n)^{d-}$ en la que k es un número entero desde 1 hasta 5; n es un número entero desde 2-6; $n - k = d$; M es un elemento seleccionado del grupo 13 de la tabla periódica de los elementos, específicamente boro o aluminio, y Q es independientemente un hidruro, dialquilamido en puente o no en puente, haluro, alcóxido, arilóxido, hidrocarbilo, hidrocarbilo sustituido, halocarbilo, halocarbilo sustituido, y radicales de hidrocarbilo halo-sustituido, teniendo dicho Q hasta 20 átomos de carbono con la condición de que no más de 1 aparición en Q sea un haluro. Específicamente, cada Q es un grupo hidrocarbilo fluorado que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, más específicamente cada Q es un grupo arilo fluorado, y lo más específicamente cada Q es un grupo arilo pentafluorilo. Los ejemplos de A^{d-} adecuado también incluyen compuestos de diboro tal como se da a conocer en la patente estadounidense n.º 5.447.895.

En una realización de la invención $(M^k+Q_n)^{d-}$ puede seleccionarse del grupo que contiene el anión $[Al(OR)_4]^-$, un compuesto que incluye un resto $Al(OR)_3$ y una sal que contienen el anión $[Ta(OR)_6]^-$ en los que R se define tal como anteriormente.

En una realización de la invención $(M^k+Q_n)^{d-}$ puede seleccionarse del grupo que consiste en $Al(OC_6F_5)_3$; $[Al\{OC(CF_3)_3\}_4]^-$; $[Al(OC_6F_5)_4]^-$; $[Al(C_6F_4O_2)_2]-[Al\{OC(CF_3)_2C(CF_3)_2O\}_2]$; $[AlF\{OCF_3\}_3]$; $[Al_2F\{OC(CF_3)_3\}_6]$; $(Z)Al\{OCH(C_6F_5)_2\}_3$; $(Z)Al\{OC(CF_3)_3\}_3$ y $[Ta(OC_6F_5)_6]^-$ cuyo resto Z no es -AR tal como se definió anteriormente.

Los ejemplos ilustrativos, pero no limitativos de compuestos de boro que pueden usarse como activador de catalizador en la preparación de los catalizadores mejorados de esta invención son sales de amonio tri-sustituido tales como:

tetrafenilborato de trimetilamonio,

tetrafenilborato de trietilamonio,

tetrafenilborato de tripropilamonio,

tetrafenilborato tri(n-butil)amonio,

tetrafenilborato de tri(t-butil)amonio,

tetrafenilborato de N,N-dimetilalaninio,

tetrafenilborato N,N-dietilalaninio,

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

tetrafenilborato de tropilio,

- tetrafenilborato de trifenilcarbenio,
- 5 tetrafenilborato de trifenilfosfonio,
- tetrafenilborato de trietilsililio,
- tetrafenilborato de benceno(diazonio),
- 10 tetrakis(pentafluorofenil)borato de trimetilamonio,
- tetrakis(pentafluorofenil)borato de trietilamonio,
- tetrakis(pentafluorofenil)borato de tripropilamonio,
- 15 tetrakis(pentafluorofenil)borato de tri(n-butil)amonio,
- tetrakis(pentafluorofenil)borato de tri(sec-butil)amonio,
- 20 tetrakis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio,
- tetrakis(pentafluorofenil)borato de N,N-dietilanilinio,
- tetrakis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetil-(2,4,6-trimetilanilinio),
- 25 tetrakis(pentafluorofenil)borato de tropilio,
- tetrakis(pentafluorofenil)borato de trifenilcarbenio,
- 30 tetrakis(pentafluorofenil)borato de trifenilfosfonio,
- tetrakis(pentafluorofenil)borato de trietilsililio,
- tetrakis(pentafluorofenil)borato de benceno(diazonio),
- 35 tetrakis-(2,3,4,6-tetrafluorofenil)borato de trimetilamonio,
- tetrakis-(2,3,4,6-tetrafluorofenil)borato de trietilamonio,
- 40 tetrakis-(2,3,4,6-tetrafluorofenil)borato de tripropilamonio,
- tetrakis-(2,3,4,6-tetrafluoro-fenil)borato de tri(n-butil)amonio,
- 45 tetrakis-(2,3,4,6-tetrafluorofenil)borato de dimetil(t-butil)amonio,
- tetrakis-(2,3,4,6-tetrafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio,
- tetrakis-(2,3,4,6-tetrafluorofenil)borato de N,N-dietilanilinio,
- 50 tetrakis-(2,3,4,6-tetrafluorofenil)borato de N,N-dimetil-(2,4,6-trimetilanilinio),
- tetrakis-(2,3,4,6-tetrafluorofenil)borato de tropilio,
- 55 tetrakis-(2,3,4,6-tetrafluorofenil)borato de trifenilcarbenio,
- tetrakis-(2,3,4,6-tetrafluorofenil)borato de trifenilfosfonio,
- tetrakis-(2,3,4,6-tetrafluorofenil)borato de trietilsililio,
- 60 tetrakis-(2,3,4,6-tetrafluorofenil)borato de benceno(diazonio),
- tetrakis(perfluoronaftil)borato de trimetilamonio,
- tetrakis(perfluoronaftil)borato de trietilamonio,
- 65 tetrakis(perfluoronaftil)borato de tripropilamonio,

tetrakis(perfluoronaftil)borato de tri(n-butil)amonio,
 5 tetrakis(perfluoronaftil)borato de tri(t-butil)amonio,
 tetrakis(perfluoronaftil)borato de N,N-dimetilanilinio,
 tetrakis(perfluoronaftil)borato de N,N-dietilanilinio,
 10 tetrakis(perfluoronaftil)borato de N,N-dimetil-(2,4,6-trimetilanilinio),
 tetrakis(perfluoronaftil)borato de tropilio,
 tetrakis(perfluoronaftil)borato de trifenilcarbenio,
 15 tetrakis(perfluoronaftil)borato de trifenilfosfonio,
 tetrakis(perfluoronaftil)borato de trietilsililio,
 20 tetrakis(perfluoronaftil)borato de benceno(diazonio),
 tetrakis(perfluorobifenil)borato de trimetilamonio,
 tetrakis(perfluorobifenil)borato de trietilamonio,
 25 tetrakis(perfluorobifenil)borato de tripropilamonio,
 tetrakis(perfluorobifenil)borato de tri(n-butil)amonio,
 30 tetrakis(perfluorobifenil)borato de tri(t-butil)amonio,
 tetrakis(perfluorobifenil)borato de N,N-dimetilanilinio,
 tetrakis(perfluorobifenil)borato de N,N-dietilanilinio,
 35 tetrakis(perfluorobifenil)borato de N,N-dimetil-(2,4,6-trimetilanilinio),
 tetrakis(perfluorobifenil)borato de tropilio,
 40 tetrakis(perfluorobifenil)borato de trifenilcarbenio,
 tetrakis(perfluorobifenil)borato de trifenilfosfonio,
 tetrakis(perfluorobifenil)borato de trietilsililio,
 45 tetrakis(perfluorobifenil)borato de benceno(diazonio),
 tetrakis(3,5-bis(trifluorometil)fenil)borato de trimetilamonio,
 50 tetrakis(3,5-bis(trifluorometil)fenil)borato de trietilamonio,
 tetrakis(3,5-bis(trifluorometil)fenil)borato de tripropilamonio,
 tetrakis(3,5-bis(trifluorometil)fenil)borato de tri(n-butil)amonio,
 55 tetrakis(3,5-bis(trifluorometil)fenil)borato de tri(t-butil)amonio,
 tetrakis(3,5-bis(trifluorometil)fenil)borato de N,N-dimetilanilinio,
 60 tetrakis(3,5-bis(trifluorometil)fenil)borato de N,N-dietilanilinio,
 tetrakis(3,5-bis(trifluorometil)fenil)borato de N,N-dimetil-(2,4,6-trimetilanilinio),
 tetrakis(3,5-bis(trifluorometil)fenil)borato de tropilio,
 65 tetrakis(3,5-bis(trifluorometil)fenil)borato de trifenilcarbenio,

tetrakis(3,5-bis(trifluorometil)fenil)borato de trifenilfosfonio,

tetrakis(3,5-bis(trifluorometil)fenil)borato de trietilsililio,

tetrakis(3,5-bis(trifluorometil)fenil)borato de benceno(diazonio),

y sales de dialquilamonio tales como:

tetrakis(pentafluorofenil)borato de di-(i-propil)amonio y tetrakis(pentafluorofenil)borato de dicitlohexilamonio;

y sales de fosfonio tri-sustituido adicionales tales como

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

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

Más específicamente, el activador estequiométrico iónico $(L-H)^{d+}(A^{d-})$ es

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

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

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

tetrakis(3,5-bis(trifluorometil)fenil)borato de N,N-dimetilanilinio,

tetrakis(perfluoronaftil)borato de trifenilcarbenio,

tetrakis(perfluorobifenil)borato de trifenilcarbenio,

tetrakis(3,5-bis(trifluorometil)fenil)borato de trifenilcarbenio, o

tetra(perfluorofenil)borato de trifenilcarbenio.

Otros ejemplos de activadores de ionización preferidos incluyen, $[HNMe(C_{18}H_{37})_2]^+[B(C_6F_5)_4]^-$; $[HNPh(C_{18}H_{37})_2]^+[B(C_6F_5)_4]^-$ y $[((4-n-Bu-C_6H_4)NH(n-hexil)_2)B(C_6F_5)_4]$ y $[((4-n-Bu-C_6H_4)NH(n-decil)_2)B(C_6F_5)_4]$. Los cationes $(L-H)^+$ preferidos específicos son cationes de N,N-dialquilanilinio, tales como $HNMe_2Ph^+$, cationes de N,N-dialquilanilinio sustituido, tales como $(4-n-Bu-C_6H_4)NH(n-C_6H_{13})_2^+$ y $(4-n-Bu-C_6H_4)NH(n-C_{10}H_{21})_2^+$ y $HNMe(C_{18}H_{37})_2^+$. Los ejemplos específicos de aniones son tetrakis(3,5-bis(trifluorometil)fenil)borato y tetrakis(pentafluorofenil)borato.

En una realización, también se contemplan métodos de activación que usan compuestos iónicos de ionización que no contienen un protón activo pero pueden producir un catalizador de oligomerización activo. Tales métodos se describen en relación a compuestos catalizadores de metaloceno en los documentos EP 0426637A1, EP 0573403A1 y la patente estadounidense n.º 5.387.568.

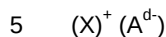
El procedimiento también puede emplear compuestos activadores que son ácidos de Lewis inicialmente neutros pero forman un complejo metálico catiónico y un anión de no coordinación, o un complejo zwitteriónico tras la reacción con los compuestos de esta invención. Por ejemplo, tris(pentafluorofenil)boro o aluminio pueden actuar para abstraer un ligando de hidrocarbilo o hidruro para producir un complejo metálico catiónico y estabilizar el anión de no coordinación.

En otra realización, los compuestos activadores mencionados anteriormente también pueden reaccionar con los compuestos de la presente invención para producir un catalizador no cargado, neutro que puede realizar oligomerización de etileno selectiva. Por ejemplo, los reactivos ácidos de Lewis tales como, por ejemplo, compuestos alquilo o aril-aluminio o boro, pueden abstraer un ligando básico de Lewis tal como, por ejemplo, THF o Et_2O , a partir de un compuesto que produce un catalizador coordinativamente insaturado que puede realizar oligomerización de etileno selectiva.

Cuando los cationes de precursores de anión de no coordinación son ácidos de Brønsted tales como protones o bases de Lewis protonadas (excluyendo el agua), o ácidos de Lewis reducibles como cationes ferroceno o plata, o cationes de metal alcalino o alcalinotérreo tales como los de sodio, magnesio o litio, la razón molar de activador con respecto a precursor de catalizador puede ser cualquier razón, sin embargo, las razones útiles pueden ser desde 1000:1 hasta 1:1.

Las combinaciones de dos o más activadores también pueden usarse en la práctica de esta invención.

Otros compuestos activadores de formación de ion adecuados comprenden una sal de un agente catiónico y un anión compatible de no coordinación, caracterizados por la fórmula general:



X⁺ es un agente catiónico que puede aceptar/abstraer un grupo aniónico; A^{d-} es un anión de no coordinación que tiene la carga d-; y d es un número entero desde 1 hasta 3.

- 10 Los ejemplos específicos de (X)⁺ incluyen R₃C⁺, R₃Si⁺, R₂Al⁺, en los que R es hidrocarbilo, hidrocarbilo sustituido, halocarbilo, halocarbilo sustituido y radicales hidrocarbilo halo-sustituido. Los ejemplos específicos incluyen pero no se limitan a Ph₃C⁺, Et₃Si⁺, (C₁₈H₃₇)₂MeSi⁺, Cp₂Al⁺.

- 15 Otro cocatalizador de activación, de formación de ion adecuado comprende una sal de un agente de oxidación catiónico y un anión compatible de no coordinación, caracterizado por la fórmula general: (OX^{e+})_d(A^{d-})_e donde OX^{e+} es un agente de oxidación catiónico que tiene una carga de e+; e es un número entero desde 1 hasta 3; d es un número entero desde 1 hasta 3, y A^{d-} es tal como se definió anteriormente. Los ejemplos de agentes oxidantes catiónicos incluyen: ferrocenio, ferrocenio sustituido por hidrocarbilo, amoniomilo (R³N⁺), Ag⁺ o Pb²⁺. Las realizaciones preferidas de A^{d-} son los aniones definidos anteriormente con respecto a los activadores que contienen ácido de Brønsted, especialmente tetrakis(pentafluorofenil)borato.

Los ejemplos específicos de grupos amoniomilo incluyen (p-Br-C₆H₄)₃N⁺, (p-NO₂-C₆H₄)₃N⁺, (p-F-C₆H₄)₃N⁺, (p-Me-C₆H₄)₃N⁺, (p-OMe-C₆H₄)₃N⁺.

25 Reactivos del grupo 13, reactivos de metal divalente y reactivos de metal alcalino

- Pueden usarse otros activadores o compuestos generales útiles en una reacción de oligomerización. Estos compuestos pueden ser activadores en algunos contextos, pero también pueden tener otras funciones en el sistema de reacción, tal como alquilar un centro metálico o eliminar impurezas. Estos compuestos están dentro de la definición general de "activador," pero no se consideran en el presente documento que sean activadores de formación de ion. Estos compuestos incluyen un reactivo del grupo 13 que pueden caracterizarse por la fórmula G¹³R⁵⁰_{3-p}D_p donde G¹³ se selecciona del grupo que consiste en B, Al, Ga, In y combinaciones de los mismos, p es 0, 1 ó 2, cada R⁵⁰ se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, halógeno y alquilo, alquenilo, alquinilo, heteroalquilo, heteroalquenilo, heteroalquinilo, arilo, heteroarilo opcionalmente sustituidos y combinaciones de los mismos, y cada D se selecciona independientemente del grupo que consiste en halógeno, hidrógeno, alcoxilo, ariloxilo, amino, mercapto, alquilio, arilitio, fosfino y combinaciones de los mismos.

- En otras realizaciones, el activador del grupo 13 es un compuesto de alumoxano oligomérico o polimérico, tal como metilalumoxano y las modificaciones conocidas del mismo. Véase, por ejemplo, Barron, "Alkylalumoxanes, Synthesis, Structure and Reactivity", págs. 33-67 en Metallocene-Based Polyolefins: Preparation, Properties and Technology, J. Schiers y W. Kaminsky (eds.), Wiley Series in Polymer Science, John Wiley & Sons Ltd., Chichester, Inglaterra, 2000, y referencias citadas en el mismo.

- En otras realizaciones, puede usarse un reactivo de metal divalente que se caracteriza por la fórmula general M'R⁵⁰_{2-p}D_p y p' es 0 ó 1 en esta realización y R⁵⁰ y D son tal como se definieron anteriormente. M' es el metal y se selecciona del grupo que consiste en Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Cu y combinaciones de los mismos.

- Todavía en otras realizaciones, puede usarse un reactivo de metal alcalino que se define por la fórmula general M^{iv}R⁵⁰ y en esta realización R⁵⁰ es tal como se definió anteriormente, y M^{iv} es el metal alcalino y se selecciona del grupo que consiste en Li, Na, K, Rb, Cs y combinaciones de los mismos. Adicionalmente, pueden usarse hidrógeno y/o silanos en la composición catalítica o añadirse al sistema de polimerización. Los silanos pueden caracterizarse por la fórmula SiR⁵⁰_{4-q}D_q donde R⁵⁰ se define tal como anteriormente, q es 1, 2, 3 ó 4 y D es tal como se definió anteriormente, con la condición de que al menos un D sea hidrógeno.

- Los ejemplos no limitativos de reactivos del grupo 13, reactivos de metal divalente y reactivos de metal alcalino útiles como activadores para los compuestos catalizadores descritos anteriormente incluyen metil-litio, butil-litio, fenil-litio, dihexil-mercurio, butil-magnesio, dietil-cadmio, bencil-potasio, tri-n-butil-aluminio, diisobutil-etilboro, dietil-cadmio y tri-n-amil-boro, y, en particular, los alquilos de aluminio, tales como hexil-aluminio, etil-aluminio, metil-aluminio e isobutil-aluminio, bromuro de diisobutil-aluminio, cloruro de dietil-aluminio, dicloruro de etil-aluminio, dicloruro de isobutil-boro, cloruro de metil-magnesio, cloruro de etil-berilio, bromuro de etil-calcio, hidruro de diisobutil-aluminio, hidruro de metil-cadmio, hidruro de dietil-boro, hidruro de hexil-berilio, hidruro de dipropil-boro, hidruro de octal-magnesio, hidruro de dicloro-boro, hidruro de di-bromo-aluminio e hidruro de bromo-cadmio. Otros reactivos del grupo 13, reactivos de metal divalente y reactivos de metal alcalino útiles como activadores para los compuestos catalizadores descritos anteriormente se conocen por los expertos en la técnica, y una descripción más completa de estos compuestos puede encontrarse en las patentes estadounidenses n.ºs 3.221.002 y 5.093.415.

Otros activadores incluyen los descritos en la publicación PCT WO 98/0751 5 tal como tris(2,2',2''-nonafluorobifenil)fluoroaluminato, cuya publicación se incorpora completamente en el presente documento como referencia. Las combinaciones de activadores también se contemplan por la invención, por ejemplo, alumoxanos y activadores de ionización en combinaciones, véanse por ejemplo, el documento EP 0573120B1, las publicaciones PCT WO 94/07928 y WO 95/14044 y las patentes estadounidenses n.^{os} 5.153.157 y 5.453.410.

Otros activadores adecuados se dan a conocer en el documento WO 98/09996 que describe la activación de compuestos catalizadores de metaloceno de ligando voluminoso con percloratos, peryodatos y yodatos incluyendo sus hidratos. Los documentos WO 98/30602 y WO 98/30603, incorporados como referencia, describen el uso de (2,2'-bisfenil-ditrimetilsilicato)•4THF de litio como activador para un compuesto catalizador de metaloceno de ligando voluminoso.

El documento WO 99/18135, describe el uso de activadores de organo-boron-aluminio. El documento EP 0781299B1 describe el uso de una sal de sililio en combinación con un anión compatible de no coordinación. Además, los métodos de activación tal como el uso de radiación (véase el documento EP 0615981B1), oxidación electroquímica, y similares también se contemplan como métodos de activación para los fines de hacer que los complejos o composiciones de cromo sean activos para la oligomerización selectiva de olefinas. Otros activadores o métodos se describen por ejemplo en las patentes estadounidenses n.^{os} 5.849.852, 5.859.653 y 5.869.723 y en los documentos WO 98/32775 y WO 99/42467 (dioctadecilmetilamonio-bis(tri(pentafluorofenil)borano) bencimidazolidina).

Los activadores opcionales adicionales incluyen sales metálicas de aniones de no coordinación o aniones débilmente de coordinación, por ejemplo cuando el metal se selecciona de Li, Na, K, Ag, Ti, Zn, Mg, Cs, y Ba.

Co-activador

Preferiblemente, el co-activador es un compuesto de organoaluminio y/o un compuesto de organoboro. Alternativamente, puede ser una sal orgánica tal como bromuro de metil-litio y/o metil-magnesio, o un ácido inorgánico o sal tal como eterato de ácido tetrafluorobórico, tetrafluoroborato de plata, hexafluoroantimonato de sodio, y similares.

Ejemplos de compuestos de organoboro adecuados son boroxinas, trietilborano, tris(pentafluorofenil)borano, tributilborano y similares.

Los compuestos de organoaluminio adecuados incluyen compuestos de fórmula $Al(R^9)_3$ (R^9 que es igual o diferente), donde cada R^9 es independientemente un grupo organilo, un grupo organilo halogenado o un haluro, siendo al menos uno de R^9 un grupo organilo o un grupo organilo halogenado. Los ejemplos incluyen trimetil-aluminio (TMA), trietil-aluminio (TEA), tri-isobutil-aluminio (TIBA), tri-n-octil-aluminio, dicloruro de metil-aluminio, dicloruro de etil-aluminio, cloruro de dimetil-aluminio, cloruro de dietil-aluminio, isopropóxido de aluminio, sesquicloruro de etil-aluminio, sesquicloruro de metil-aluminio y aluminoxanos.

Se conocen bien en la técnica aluminoxanos como compuestos normalmente oligoméricos que pueden prepararse mediante la adición controlada de agua a un compuesto de alquil-aluminio, por ejemplo trimetil-aluminio. Tales compuestos pueden ser lineales, cíclicos, jaulas o mezclas de los mismos. También pueden usarse mezclas de diferentes aluminoxanos en el procedimiento.

En una realización de la invención, el co-activador puede comprender un compuesto de fórmula



en la que M se selecciona del grupo que consiste en un átomo del grupo 3A, un átomo del grupo 4A y un átomo de metal, incluyendo un átomo de metal alcalino y un átomo de metal alcalinotérreo;

n es 1 o un número entero mayor; y

R es un grupo orgánico, siendo R igual o diferente cuando n es mayor que 1.

Preferiblemente, M se selecciona del grupo que consiste en un átomo del grupo 3A, un átomo del grupo 4A y un átomo de metal de transición. Preferiblemente, el grupo R se une a un átomo del grupo 3A. Preferiblemente, el átomo del grupo 3A se selecciona del grupo que consiste en Al y B, preferiblemente es Al.

El grupo orgánico R puede ser un grupo organilo, y preferiblemente comprende un grupo hidrocarbilo, preferiblemente comprende un grupo alquilo, preferiblemente metilo, etilo o un grupo alquilo mayor.

En una realización de la invención, el co-activador comprende AlR''_3 en el que R'' es un grupo alquilo.

El co-catalizador puede seleccionarse del grupo que consiste en trimetil-aluminio (TMA); trietil-aluminio (TEA),

tributil-aluminio, tri-isobutil-aluminio (TIBA) y tri-n-octil-aluminio.

Se apreciará que TMA es relativamente caro y por consiguiente puede desearse evitar el uso del mismo. Se ha encontrado que usando un activador tal como se define en la presente invención en combinación con un co-activador tal como se definió anteriormente (pero excluyendo MAO) puede evitarse el uso de TMA como co-catalizador.

Se prevé que un co-activador tal como se definió anteriormente en el presente documento habitualmente se usará en combinación con un activador tal como se definió anteriormente.

En uso, cuando se usan tanto un activador como un co-activador, el co-activador puede añadirse en primer lugar y el activador puede añadirse posteriormente.

Compuesto de zinc

Puede usarse un aditivo en forma de una especie que contiene zinc. Las especies pueden estar en cualquier forma de zinc o cualquier compuesto que contenga zinc. El compuesto de zinc puede experimentar reacción *in situ* con el trialquil-aluminio para formar una nueva especie de zinc *in situ*.

Los ejemplos específicos de compuestos de zinc adecuados incluyen zinc, zinc activado, haluros de zinc, alquilos de zinc, oxigenatos de zinc (incluyendo acetato de zinc, acetilacetatos y carboxilatos) y porfirina de zinc. Preferiblemente, el compuesto de zinc es dialquilo de zinc, lo más preferiblemente dimetil-zinc o dietil-zinc.

El compuesto de zinc está presente en la reacción de la invención en una cantidad suficiente de modo que la razón de la cantidad molar de zinc en el compuesto de zinc con respecto a la cantidad molar de cromo en la fuente de cromo es de entre 1 y 10000, preferiblemente entre 10 y 1000 y más preferiblemente entre 50 y 450.

El zinc puede usarse como cualquier concentración de disolución madre y la concentración *in situ* en el reactor debe ser de entre 0,0001 mmol/l y 1 mol/l, más preferiblemente entre 0,001 mmol/l y 0,1 mol/l, y lo más preferiblemente entre 0,01 mmol/l y 0,01 mol/l.

El compuesto de zinc puede añadirse a cualquier fase durante el procedimiento de activación, lo más preferiblemente se añade directamente al reactor. El zinc puede usarse como una disolución madre mixta con el trialquil-aluminio, o con cualquier otro componente.

El solicitante ha encontrado que el uso del compuesto de zinc conjuntamente con el compuesto activador reduce significativamente el nivel de sólidos/polímero formado como subproducto durante la reacción de oligomerización.

Compuesto olefínico que va a oligomerizarse

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 dobles enlaces carbono-carbono, pero preferiblemente comprende un único doble enlace carbono-carbono. La olefina puede comprender una α -olefina con de 2 a 30 átomos de carbono, preferiblemente de 2 a 10 átomos de carbono. El compuesto olefínico puede seleccionarse del grupo que consiste en etileno, propeno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno y 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno, 3-metil-1-penteno, 3-metil-1-penteno, 4-metil-1-penteno, estireno, p-metil-estireno, 1-dodeceno o combinaciones de los mismos. Preferiblemente, comprende etileno o propeno, preferiblemente etileno. El etileno puede usarse para producir hexeno y/o octeno, preferiblemente 1-hexeno y/o 1-octeno.

Oligomerización

El procedimiento de oligomerización puede comprender un procedimiento de trimerización, alternativa o adicionalmente puede comprender un procedimiento de tetramerización.

El procedimiento puede ser la oligomerización de dos o más compuestos olefínicos diferentes para producir un oligómero que contiene el producto de reacción de los dos o más compuestos olefínicos diferentes. Preferiblemente, sin embargo, la oligomerización (preferiblemente trimerización y/o tetramerización) comprende la oligomerización de un único compuesto olefínico de monómero.

En una realización preferida de la invención, el procedimiento de oligomerización es oligomerización de una única α -olefina para producir una α -olefina oligomérica. Preferiblemente, comprende la trimerización y/o tetramerización de etileno, preferiblemente en 1-hexeno y/o 1-octeno.

Producto oligomérico

El producto oligomérico puede ser una olefina, o un compuesto que incluye un resto olefínico. Preferiblemente, el producto oligomérico incluye una olefina, más preferiblemente una olefina que contiene un único doble enlace carbono-carbono, y preferiblemente incluye una α -olefina. El producto de olefina puede incluir hexeno, preferiblemente 1-hexeno, pero más preferiblemente incluye octeno, preferiblemente 1-octeno. En una realización preferida de la invención, el producto olefínico incluye una mezcla de hexeno y octeno, preferiblemente una mezcla de 1-hexeno y 1-octeno.

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

Preferiblemente el producto contiene al menos el 35% de dicha olefina, preferiblemente α -olefina, pero puede ser más del 40%, 50% o incluso el 60% en masa.

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

Preparación de catalizador

Se prevé que i) la fuente de cromo y ii) el compuesto de ligamiento (al que se hace referencia en (a) de la exposición principal de la invención) pueden hacerse reaccionar en primer lugar entre sí y el producto resultante puede incluso aislarse, antes de combinarlo con el activador de catalizador iii). Sin embargo, i), ii) y iii) pueden combinarse en cualquier orden adecuado en presencia o ausencia de un disolvente, pero preferiblemente al menos alguno, pero preferiblemente todos de i), ii) y iii) se combinan en primer lugar y posteriormente se ponen en contacto con el compuesto olefínico.

La puesta en contacto del compuesto olefínico con los compuestos i) a iii) y b) preferiblemente tiene lugar en condiciones para permitir la oligomerización del compuesto olefínico. Estas condiciones se conocen bien por un experto en la técnica e incluyen presión y temperaturas elevadas. La oligomerización de sólidos puede llevarse a cabo a temperaturas de desde 100°C hasta 250°C, pero se prefieren temperaturas en el intervalo de 15°C a 130°C, particularmente temperaturas en el intervalo de desde 50°C hasta 120°C. La oligomerización se lleva a cabo preferiblemente a una temperatura de al menos 0°C, preferiblemente al menos 40°C y preferiblemente al menos 50°C. Preferiblemente, se lleva a cabo a una presión de al menos 100 kPa, preferiblemente al menos 1000 kPa, preferiblemente al menos 3000 kPa.

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

El catalizador de oligomerización activado antes de la dilución puede prepararse en el mismo recipiente que aquél en el que el catalizador de oligomerización activado diluido entra en contacto con el compuesto olefínico que va a oligomerizarse. Preferiblemente, el catalizador de oligomerización activado antes de la dilución se prepara en un recipiente separado que aquél en el que el catalizador de oligomerización entra en contacto con el compuesto olefínico que va a oligomerizarse.

La fuente de cromo y compuesto de ligamiento pueden combinarse para proporcionar cualquier razón molar adecuada, preferiblemente una razón molar de cromo con respecto a compuesto de ligando, de desde aproximadamente 0,01:100 hasta 10 000:1, preferiblemente desde aproximadamente 0,1:1 hasta 10:1.

El zinc puede usarse en cualquier carga en comparación con el cromo, preferiblemente entre 1 y 10000, más preferiblemente entre 10 y 1000, lo más preferiblemente entre 50 y 450. El zinc puede usarse como cualquier concentración de disolución madre y la concentración *in situ* en el reactor puede estar entre 0,0001 mmol/l y 1 mol/l, más preferiblemente entre 0,001 mmol/l y 0,1 mol/l, lo más preferiblemente entre 0,01 mmol/l y 0,01 mol/l.

Puede añadirse el aditivo de zinc en cualquier fase durante el procedimiento de activación, lo más preferiblemente se añade directamente al reactor. El zinc puede usarse como una disolución madre mixta con el triálquil-aluminio.

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

El catalizador de oligomerización o sus componentes individuales, según la invención, también pueden inmovilizarse soportándolos sobre un material soporte, por ejemplo, sílice, alúmina, $MgCl_2$, circonita, arcillas de hectorita o esmectorita artificiales tales como Laponite™ RD o mezclas de los mismos, o en un polímero, por ejemplo polietileno, polipropileno, poliestireno, o poli(aminoestireno). El catalizador puede formarse *in situ* en presencia del material de soporte, o el soporte puede impregnarse previamente o mezclarse previamente, simultánea o

secuencialmente, con uno o más de los componentes de catalizador o el catalizador de oligomerización. En algunos casos, el material de soporte también puede actuar como componente del activador. Este enfoque también facilitaría la recuperación del catalizador de la mezcla de reacción para su reutilización.

- 5 La invención se describirá ahora, a modo de ejemplos no limitativos:

Ejemplos

- 10 En esta memoria descriptiva, la abreviatura TEA se usa para trietil-aluminio y PNP se usa para ligando de bis(diarilfosfanil)amina

Se calentó un reactor de acero inoxidable de 1 ó 1,2 l hasta 120°C a vacío durante 30 minutos, se enfrió hasta 60°C y se cargó de nuevo con Ar. Se cargó el reactor con disolvente y se saturó con etileno.

- 15 Por separado, se añadieron secuencialmente TEA luego sal activadora (como disoluciones madre) a una disolución con agitación de $\text{Cr}(\text{Bu}_2\text{acac})_3/\text{PNP}$. Se añadió la disolución de activación al reactor y se presurizó el reactor a 50 bares con etileno. Se mantuvo la presión de reacción constante a través de la adición de etileno monitorizado a través de un medidor de flujo. Tras cesar la captación de etileno, se cerró el suministro de gas y se enfrió el reactor hasta 0°C. Se retiró el etileno en exceso y se trató el contenido en el reactor secuencialmente con 1000 μl de nonano (patrón interno de GC), MeOH y HCl al 10% (ac). Se tomó una muestra de la fase orgánica para análisis de GC-FID. Se recogió cualquier sólido formado, se lavó repetidamente con HCl al 10% (ac.) y EtOH, se secó durante la noche y se pesó.

Ejemplo 1: Oligomerización de etileno usando un sistema basado en $\text{Cr}/\text{PNP}/[\text{C}_{18}\text{H}_{37}]_2(\text{H})(\text{Me})$ $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]/\text{TEA}$

- 25 En todas las pruebas usando este reactivo se añadió la cantidad total de ZnEt_2 al reactor con el disolvente en la fase de lavado químico previo. Se ha realizado toda catálisis en el equipo de 1,2 l donde las series típicas consumen > 400 g de etileno, por tanto la cantidad absoluta de polímero formado es aproximadamente 1 - 3 g. Dada la capacidad de recoger, lavar, secar y pesar el polímero con una precisión de 10 mg, la exactitud de la cuantificación del polímero es mejor del 0,0025%.

La tabla 1 a continuación muestra frente la entrada n.º 316 una serie convencional que usa $\text{Cr}/\text{PNP}/\text{TEA}/\text{borato}$ en PhCl; la formación de polímero sólido total es del 0,65% de polímero.

- 35 En contraposición, la entrada 330 muestra una serie que usa las mismas condiciones excepto con 420 eq. adicionales de ZnEt_2 . Puede observarse que la formación de sólidos totales se reduce al 0,38%, representando una reducción del 42% en la formación de polímero.

- 40 La entrada 312 es una serie de borato en el disolvente alifático ciclohexano, incluida para comparación; la formación de polímero es del 0,57%. Tal como puede observarse a partir de las entradas 354 (25 eq.), 346 (50 eq.), 345 (100 eq.), 73 (150 eq.), 348 (420 eq.), la adición de ZnEt_2 a 50 equivalentes o más reduce satisfactoriamente el nivel de formación de polímero a un promedio del 0,35%, una reducción promedio del 35%. Las entradas 234 (1000 eq), 237 (5000 eq) y 238 (10000 eq) muestran todas ellas que incluso a altas cargas de zinc, el nivel de polímero se reduce, mientras que se mantiene buena actividad.

- 45 La entrada 239 es una serie de borato en el disolvente alifático ciclohexano con una fuente de cromo y ligando diferentes, incluida para comparación; la formación de polímero es del 0,78%. Tal como puede observarse a partir de las entradas 236 (1 eq.) y 235 (10 eq.), la adición de ZnEt_2 incluso a estas cargas muy bajas, reduce satisfactoriamente el nivel de formación de polímero a un promedio del 0,45%.

- 50 La entrada 324 es una serie realizada en 2,2,4-trimetilpentano (TMP) que muestra un nivel de formación de polímero del 0,92%. Las series 347 y 332 muestran que la adición de 50 y 420 eq. de ZnEt_2 puede reducir este nivel de polímero a un promedio del 0,46%.

- 55 Considerando todos los ejemplos en la tabla 1, puede observarse que la adición de ZnEt_2 tiene poco o ningún efecto sobre la cantidad de 1-hexeno y 1-octeno formada.

Tabla 1. Resultados de las pruebas de catalizador con cantidades variables de dietil-zinc.

N.º de entrada	Disolvente	Eq. de ZnEt_2	Tiempo de cat. (min.)	Actividad g/g de Cr/h	% en peso de hexeno y octeno ^b	% en peso de polímero ^c (g)
316	PhCl	0	75,3	5.214.575	83,2	0,65 (2,63)
330	PhCl	420	43,3	9.081.307	82,0	0,38 (1,49)
312	CyH	0	86,0	4.549.445	81,9	0,57 (2,41)
239 ^e	CyH	0	154	1.786.201	87,5	0,78 (2,34)

236 ^e	CyH	1	111,6	2.935.441	85,6	0,43 (1,53)
235 ^e	CyH	10	87,1	3.670.522	86,5	0,46 (1,59)
354	CyH	25	85,3	4.133.342	82,3	0,37 (1,41)
346	CyH	50	97,0	3.733.376	82,5	0,31 (1,22)
345	CyH	100	94,5	4.046.426	81,6	0,47 (1,96)
73	CyH	150	112,6	3.469.238	83,4	0,25 (1,08)
348	CyH	420	94,6	3.774.950	83,3	0,37 (1,45)
234 ^e	CyH	1000	99,6	3.161.004	86,8	0,45 (1,54)
237 ^e	CyH	5000	120,0	2.291.502	87,0	0,32 (0,95)
238 ^e	CyH	10000	224,0	1.014.743	87,4	0,21 (0,52)
324	TMP	0	114,2	3.531.036	82,2	0,92 (4,01)
347	TMP	50	154,7	2.407.089	81,2	0,47 (1,89)
332	TMP	420	232,0	1.660.724	82,1	0,44 (1,77)

Condiciones generales: ^a 1,25 μmol de $\text{Cr}(\text{Bu}_2\text{acac})_3$; 1,2 eq. de $\text{Ph}_2\text{P-N}\{\text{C}(\text{H})(\text{Me})\{\text{CH}_2\}_5\text{CH}_3\}$ -PPh₂; 1,2 eq. de $[(\text{C}_{18}\text{H}_{37})_2\text{N}(\text{H})(\text{Me})][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]_2$; 420 eq. de TEA (50 eq. de activación, 370 eq. de reactor); p(=) 50 bares 60°C; 200 ml de disolvente; equipo de 1,2 l ^b = % de fracción líquida ^c = % de producto total formado (líquido y sólido). ^e 1,25 μmol $\text{Cr}(\text{2-EH})_3$; 1,2 eq. de $\text{Ph}_2\text{P-N}\{\text{C}(\text{H})(\text{Me})(\text{C}(\text{H})(\text{Me})\{\text{CH}_2\}_4\text{CH}_3)\}$ -PPh₂

Ejemplo 2: Oligomerización de etileno usando un sistema basado en MAO

Para este estudio, se realizó catálisis o bien en ciclohexano o bien en 2,2,4-trimetilpentano. Los datos de actividad de catalizador y selectividad de producto se resumen en la tabla 2. Se aisló con cuidado el producto polimérico obtenido en la catálisis, se lavó repetidamente y se secó.

La entrada 056 representa la catálisis activada por MAO óptima que puede lograrse en CH para los dos conjuntos de precatalizadores y la entrada 181 para catálisis en 2,2,4-trimetilpentano. Se añade dietil o dimetil-zinc al reactor en la "fase de lavado químico previo" normal, que sigue inmediatamente a la adición de disolvente al reactor.

El rendimiento del catalizador se muestra para la serie convencional que contiene 50 eq. de dietil-zinc (entrada 059), y va acompañada adicionalmente por una reducción notable en sólidos (desde el 0,8% hasta el 0,6%). El dietil-zinc parece tener de nuevo poco efecto sobre la selectividad total del catalizador; entrada 056 (el 83,5%) frente a 059 (el 83,9%).

Aunque se observa una clara mejora de actividad cuando se usan 50 eq. de ZnMe_2 (entrada 185), no hay reducción en sólidos. Sin embargo, aumentando los equivalentes desde 50 hasta 100 se muestra una reducción desde el 0,49 hasta el 0,41%, así como un aumento significativo en la actividad.

Tabla 2. El efecto de $\text{ZnR}^2\text{R} = \text{Me}$ o Et sobre la catálisis de MMAO.

Entrada (eq. de ZnEt_2)	Productividad g/g de Cr	Actividad g/g de Cr/H	% en peso de hexeno y octeno ^b	% en peso de polímero (g) ^c
056 ^a (0 eq. de ZnEt_2)	3 446895	1 969654	80,7	0,80 (2,83)
058 ^a (100 eq. de ZnEt_2)	2 476986	1 170230	82,4	0,60 (1,49)
059 ^a (50 eq. de ZnEt_2)	3 298861	1 691724	83,9	0,60 (1,49)
181 ^d (0 eq. de ZnMe_2)	1 805992	2 642916	87,1	0,49 (0,92)
190 ^d (100 eq. de ZnMe_2)	1 899827	3 864054	86,8	0,41 (0,81)

Condiciones generales: ^a 2,0 μmol $\text{Cr}(\text{acac})_3$ y 1,2 eq. de $\text{Ph}_2\text{P-N}\{\text{C}(\text{H})(\text{Me})\{\text{CH}_2\}_2\text{CH}_3\}$ -PPh₂; MAO (480 eq.); 50 bares de etileno; 60°C; 200 ml de ciclohexano. ^b = % de fracción líquida ^c = % de producto total formado (líquido y sólido) ^d 2,0 μmol $\text{Cr}(\text{acac})_3$ y 1,1 eq. de $\text{Ph}_2\text{P-N}\{\text{C}(\text{H})(\text{Me})(\text{iPr})\}$ -PPh₂ en 2,2,4-trimetilpentano; MAO (480 eq.); 45 bares de etileno; 60°C; 300 ml.

Ejemplo 3: Cambio en condiciones

Los resultados reflejados en la tabla 3 a continuación muestran que el efecto de la adición de ZnEt_2 no se ve afectado por la elección de la fuente de cromo y los co-catalizadores usados. Este efecto también no es único para el sistema de ligando de PNP ya que no sólo funciona con $\text{Ph}_2\text{P-N}\{\text{C}(\text{H})(\text{Me})(\text{iPr})\}$ -PPh₂, $\text{Ph}_2\text{P-N}\{\text{C}(\text{H})(\text{Me})\{\text{CH}_2\}_5\text{CH}_3\}$ -PPh₂, y los ligandos (o-Me-C₆H₄)₂P-N(iPr)-PPh₂ voluminosos, sino también con otros ligandos tales como $\text{Ph}_2\text{P-N}(\text{Me})\text{-N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Pr}^i)\text{-P}$, bis(difenilfosfanil)etano (DPPE) y bis(difenilfosfanil)metano (DPPM). Esto indica que el efecto de ZnEt_2 no es exclusivo para los sistemas de tetramerización PNP, PNNP y DPPE sino que también, como se esperaba, se aplica a sistemas de oligomerización no selectivos, DPPM. El cambio más significativo en el uso de ZnEt_2 viene tras la serie en disolventes alternativos.

Tabla 3. Resultados de la prueba de catalizador con condiciones variables.

N.º de entrada	Cr/L/A†	Eq. De ZnEt ₂	Tiempo de cat. (min.)	Actividad g/g de Cr/h	% en peso de hexeno y octeno ^d	% en peso de polímero ^c (g) ^e
424	Cr ^t Bu ₂ acac) ₃ / Ph ₂ P-N{C(H)(Me)}{(CH ₂) ₅ CH ₃ }-PPh ₂ / OAB	0	207,0	1.744.506	83,0	0,85 (3,34)
423	Cr ^t Bu ₂ acac) ₃ / Ph ₂ P-N{C(H)(Me)}{(CH ₂) ₅ CH ₃ }-PPh ₂ / OAB	420	151,5	2.469.579	82,4	0,77 (3,12)
427	Cr(acac) ₃ / Ph ₂ P-N{C(H)(Me)}{(CH ₂) ₂ CH ₃ }-PPh ₂ / TA	0	39,9	9.962.823	84,1	1,76 (7,55)
426	Cr(acac) ₃ / Ph ₂ P-N{C(H)(Me)}{(CH ₂) ₂ CH ₃ }-PPh ₂ / TA	420	49,6	8.718.296	83,2	0,38 (1,79)
434 ^c	Cr ^t Bu ₂ acac) ₃ / Ph ₂ P-N{C(H)(Me)}{(CH ₂) ₅ CH ₃ }-PPh ₂ / RB	0	135,0	2.874.486	83,1	2,36 (9,93)
435 ^c	Cr ^t Bu ₂ acac) ₃ / Ph ₂ P-N{C(H)(Me)}{(CH ₂) ₅ CH ₃ }-PPh ₂ / RB	100	89,6	3.530.896	83,8	1,85 (6,35)
445 ^b	Cr(2-EH) ₃ / DPPE/ RB	0	74,0	115.961	70,5	24,7 (4,59)
446 ^b	Cr(2-EH) ₃ / DPPE/ RB	100	107,0	147.931	71,1	13,0 (4,44)
447 ^b	Cr(2-EH) ₃ / DPPM/ RB	0	95,7	17.092	28,8	77,9 (2,76)
448 ^b	Cr(2-EH) ₃ / DPPM/ RB	100	107,2	16.159	27,9	66,2 (2,48)
452 ^b	Cr(2-EH) ₃ / (o-Me-C ₆ H ₄) ₂ P-N ('Pr)-PPh ₂ / RB	100	49,5	632.715	91,0	4,94 (1,67)
453 ^b	Cr(2-EH) ₃ / (o-Me-C ₆ H ₄) ₂ P-N ('Pr)-PPh ₂ / RB	0	18,0	443.168	91,0	23,02 (1,99)
454 ^b	Cr(2-EH) ₃ / Ph ₂ P-N (Me)-N-(CH ₂ CH ₂ Pr ¹)-PPh ₂ / RB	100	51,5	441.991	90,2	11,47 (2,83)
455 ^b	Cr(2-EH) ₃ / Ph ₂ P-N (Me)-N-(CH ₂ CH ₂ Pr ¹)-PPh ₂ / RB	0	65,8	80.240	86,9	61,88 (3,54)
428	Cr ^t Bu ₂ acac) ₃ / Ph ₂ P-N{C(H)(Me)}{(CH ₂) ₅ CH ₃ }-PPh ₂ / RB	420 ZnMe ₂	80,3	4.044.548	83,9	0,43 (1,50)

- 5 Condiciones generales: ^a 1,25 μmol de Cr; 1,2 eq. de ligando; 1,2 eq. de anión; 420 eq. de TEA (50 eq. de activación, 370 eq.; 200 ml de disolvente, reactor de 1,2 l, p(=) 50 bares; 60°C; 200 ml de disolvente; equipo de 1,2 l. ^b 150 eq. de TEA (activación), 65 ml de disolvente, reactor de 300 ml. ^c AlⁱBu₃ en lugar de TEA. ^d = % de fracción líquida ^e = % de producto total formado (líquido y sólido). ^f OAB = [Oct₃NH][B(C₆F₅)₄]; RB = [(C₁₈H₃₇)₂N(H)Me][B(C₆F₅)₄]; TA = [Ph₃C][Al(OⁱBuF)₄]; Cr(2-EH)₃ = Cr(2-etilhexanoato)₃; DPPE = bis(difenilfosfanil)etano; DPPM = bis(difenilfosfanil)metano.

El uso de alquilo de zinc, en particular dietil-zinc conjuntamente con el sistema de catalizador Cr/PNP/TEA/borato y dimetil-zinc conjuntamente con el sistema Cr/PNP/MMAO claramente tiene beneficios en la reducción del nivel de formación de polímero en una cantidad significativa, mientras que aumenta la velocidad de catálisis.

Se observa adicionalmente que sólo se requiere un bajo nivel de ZnEt₂ para lograr ese efecto, alrededor de 50-100 equivalentes, ofreciendo cargas superiores de Zn poca ventaja adicional.

El uso de este reactivo también cumple el requisito de tener poco o ningún efecto sobre el mecanismo de oligomerización selectiva con poca perturbación en el valor de oligómero objetivo total que se observa.

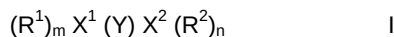
REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para producir un producto oligomérico mediante la oligomerización de al menos un compuesto olefínico, incluyendo el procedimiento:

a) proporcionar un catalizador de oligomerización activado combinando, en cualquier orden,

i) una fuente de cromo;

ii) un compuesto de ligamiento de fórmula I



en la que: X^1 y X^2 son independientemente un átomo seleccionado del grupo que consiste en nitrógeno, fósforo, arsénico, antimonio, bismuto, oxígeno, azufre y selenio o dicho átomo oxidado por S, Se, N u O donde la valencia de X^1 y/o X^2 permite tal oxidación;

Y es un grupo de unión 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, un grupo organoheterilo o un grupo heterohidrocarbilo, y siendo R^1 igual o diferente cuando $m > 1$ y siendo R^2 igual o diferente cuando $n > 1$;

iii) un activador de catalizador o combinación de activadores de catalizador;

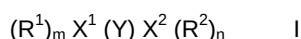
b) proporcionar un compuesto de zinc; y

c) poner en contacto el al menos un compuesto olefínico con una composición que contiene el catalizador de oligomerización activado y el compuesto de zinc, estando presente el compuesto de zinc en una cantidad suficiente de modo que la razón de la cantidad molar de zinc en el compuesto de zinc con respecto a la cantidad molar de cromo en la fuente de cromo es de entre 1 y 10000.

2. Procedimiento para activar un catalizador de oligomerización que va a usarse para producir un producto oligomérico a partir al menos un compuesto olefínico, comprendiendo el procedimiento la combinación, en cualquier orden, de

i) una fuente de cromo;

ii) un compuesto de ligamiento de fórmula I



en la que: X^1 y X^2 son independientemente un átomo seleccionado del grupo que consiste en nitrógeno, fósforo, arsénico, antimonio, bismuto, oxígeno, azufre y selenio o dicho átomo oxidado por S, Se, N u O donde la valencia de X^1 y/o X^2 permite tal oxidación;

Y es un grupo de unión 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 un grupo organoheterilo o un grupo heterohidrocarbilo, y siendo R^1 igual o diferente cuando $m > 1$ y siendo R^2 igual o diferente cuando $n > 1$;

iii) un activador de catalizador o combinación de activadores de catalizador;

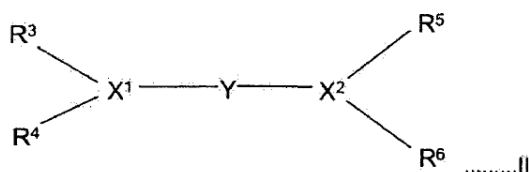
iv) un compuesto de zinc, estando presente el compuesto de zinc en una cantidad suficiente de modo que la razón de la cantidad molar de zinc en el compuesto de zinc con respecto a la cantidad molar de cromo en la fuente de cromo es de entre 1 y 10000.

3. Procedimiento según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que el compuesto de zinc está presente en la reacción de la invención en una cantidad suficiente de modo que la razón de la cantidad molar de zinc en el compuesto de zinc con respecto a la cantidad molar de cromo en la fuente de cromo es de entre 10 y 1000.

4. Procedimiento según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que el compuesto de zinc está presente

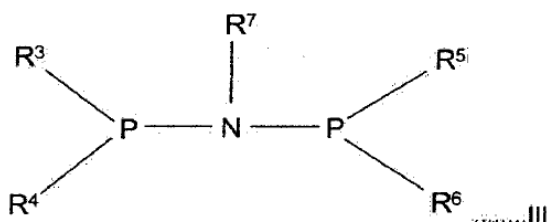
en la reacción de la invención en una cantidad suficiente de modo que la razón de la cantidad molar de zinc en el compuesto de zinc con respecto a la cantidad molar de cromo en la fuente de cromo es de entre 50 y 450.

5. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el procedimiento incluye el uso de un disolvente.
6. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el catalizador de oligomerización es un catalizador de trimerización o un catalizador de tetramerización.
7. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que X^1 y X^2 son independientemente fósforo o fósforo oxidado por S o Se o N u O.
8. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el compuesto de ligamiento es de fórmula II



en la que Y es un grupo de unión entre X^1 y X^2 , X^1 y X^2 se seleccionan independientemente del grupo que consiste en nitrógeno, fósforo, arsénico, antimonio y bismuto y R^3 a R^6 son cada uno independientemente un grupo hidrocarbilo o un grupo heterohidrocarbilo.

9. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que Y se selecciona del grupo que consiste en un grupo de unión orgánico que comprende un hidrocarbilo, hidrocarbilo sustituido, heterohidrocarbilo y un heterohidrocarbilo sustituido; un grupo de unión inorgánico que comprende un ligador espaciador o bien de uno o bien de dos átomos; y un grupo que comprende metileno; dimetilmetileno; etileno; eten-1,2-diilo; propan-1,2-diilo, propan-1,3-diilo; ciclopropan-1,1-diilo; ciclopropan-1,2-diilo; ciclobutan-1,2-diilo, ciclopentan-1,2-diilo, ciclohexan-1,2-diilo, ciclohexan-1,1-diilo; 1,2-fenileno; naftalen-1,8-diilo; fenantren-9,10-diilo, fenantren-4,5-diilo, 1,2-catecolato, 1,2-diarilhidrazin-1,2-diil(-N(Ar)-N(Ar)-) donde Ar es un grupo arilo; 1,2-dialquilhidrazin-1,2-diil(-N(Alk)-N(Alk)-) donde Alk es un grupo alquilo; -B(R^7)-, -Si(R^7)₂-, -P(R^7)- y -N(R^7)- donde R^7 es hidrógeno, un hidrocarbilo o heterocarbilo o halógeno.
10. Procedimiento según la reivindicación 8, en el que el compuesto de ligamiento es de fórmula III



en la que R^3 a R^7 son cada uno independientemente un grupo hidrocarbilo o un grupo heterohidrocarbilo.

11. Procedimiento según la reivindicación 10, en el que cada uno de R^3 a R^6 es un alquilo seleccionado del grupo que consiste en metilo, etilo e isopropilo o un grupo aromático seleccionado del grupo que consiste en fenilo y fenilo sustituido.
12. Procedimiento según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que el activador se selecciona del grupo de compuesto de organoboro, alumoxanos incluyendo aluminoxanos modificados, alquilo de aluminio, compuestos de arilo o alquilo como grupo principal u otro metal, activadores de ionización que son neutros o iónicos, ácidos de Lewis, ácidos reductores, agentes oxidantes y combinaciones de los mismos.
13. Procedimiento según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que el procedimiento incluye un reactivo seleccionado de un reactivo del grupo 13, un reactivo de metal divalente o un reactivo de metal alcalino.
14. Procedimiento según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que el compuesto de zinc se selecciona de zinc, zinc activado, y compuestos que contienen zinc seleccionados del grupo que comprende haluros de zinc, alquilo de zinc, oxigenatos de zinc incluyendo acetato de zinc, acetilacetatos de zinc y

carboxilatos de zinc y porfirina de zinc.

15. Procedimiento según la reivindicación 15, en el que el compuesto que contiene zinc es un dialquilo de zinc, incluyendo dimetil-zinc y dietil-zinc.