

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 450 759**

51 Int. Cl.:

**C07F 9/46** (2006.01)  
**B01J 23/89** (2006.01)  
**C07C 2/36** (2006.01)  
**C08F 110/02** (2006.01)  
**C08F 4/62** (2006.01)  
**C08F 4/70** (2006.01)  
**C07C 2/32** (2006.01)  
**C08F 4/69** (2006.01)  
**B01J 31/18** (2006.01)  
**C08F 10/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.08.2009 E 09815514 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.01.2014 EP 2328905**

54 Título: **Catalizadores de tetramerización de etileno que comprenden ligandos P-N-P**

30 Prioridad:

**29.09.2008 CA 2639882**

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

**25.03.2014**

73 Titular/es:

**NOVA CHEMICALS (INTERNATIONAL) S.A.  
(100.0%)  
Avenue de la Gare 14  
1700 Fribourg, CH**

72 Inventor/es:

**GAO, XIAOLIANG;  
CARTER, CHARLES ASHTON GARRET y  
HENDERSON, LEE DOUGLAS**

74 Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

ES 2 450 759 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

Catalizadores de tetramerización de etileno que comprenden ligandos P-N-P

5 **Campo técnico**

La presente invención proporciona una nueva familia de ligandos P-N-P. Los ligandos son útiles en las reacciones de oligomerización de etileno.

10 **Antecedentes de la técnica**

Las alfa olefinas se producen comercialmente por la oligomerización del etileno en presencia de un catalizador simple de alquil aluminio (en el proceso denominado "crecimiento de cadena") o como alternativa, en presencia de un catalizador organometálico de níquel (en el proceso denominado Olefinas de Cáscara Superior o "SHOP").  
 15 Ambos procesos normalmente producen un producto oligomérico en bruto que tiene una amplia distribución de alfa olefinas con un número constante de átomos de carbono (es decir, buteno-1, hexeno-1, octeno-1 etc.). Después, las diversas alfa olefinas en el producto oligomérico en bruto normalmente se separan en una serie de columnas de destilación. El buteno-1 es generalmente el menos valioso de estas olefinas ya que también se produce en grandes cantidades como un subproducto en diversos procesos de craqueo y refinación. Normalmente, hexeno-1 y octeno-1  
 20 dominan precios comparativamente altos debido a que estas olefinas tienen gran demanda como comonómeros para el polietileno lineal de baja densidad (LLDPE).

La tecnología para la trimerización selectiva del etileno a hexeno-1 se ha puesto recientemente en uso comercial en respuesta a la demanda de hexeno-1. Las referencias bibliográficas de patentes desvelan catalizadores que  
 25 comprenden una fuente de cromo y un ligando de pirrolida como que son útiles para este proceso - ver, por ejemplo, Patente de Estados Unidos ("USP") 5.198.563 (Reagen et al., asignado a Phillips Petroleum).

Otra familia de catalizadores de trimerización altamente activos lo desvelan Wass et al. en el documento WO 02/04119 (ahora documentos Patentes de Estados Unidos 7.143.633 y 6.800.702). Los catalizadores desvelados por  
 30 Wass et al. están formados por una fuente de cromo y un ligando quelante de difosfina y lo describen con mayor detalle Carter et al. (Chem. Comm. 2002, p 858-9). Como se describe en el artículo Chem. Comm., estos catalizadores preferentemente comprenden un ligando de difosfina en el que cada uno de los dos átomos de fosfina están unidos a dos grupos fenilo que están sustituidos cada uno con un grupo orto-metoxi. El hexeno-1 se produce con una alta actividad y alta selectividad por estos catalizadores.

Blann et al. también describen, en un artículo de Chemical Communications (Chem. Comm. 2005, p 620-621) la  
 35 preparación *in situ* de catalizadores de cromo que contienen ligandos voluminosos de difosfinoamina que, tras la activación con metilalumoxano, son catalizadores para la trimerización de etileno a 1-hexeno. Los catalizadores son de la forma  $Ar_2PN(R)PA_2$  donde los grupos Ar están sustituidos con alquilos en la posición orto.

Overett et al. describen, en un artículo de Chemical Communications (Chem. Comm., 2005 p 622 a 624), sistemas  
 40 de catalizadores basados en cromo con ligandos de difosfinoamina con sustitución polar (difosfinoaminas metoxi sustituidas) que son selectivos para la trimerización o tetramerización del etileno, dependiendo de la posición de los grupos polares en los anillos arilo.

Se desvelan ligandos similares de difosfina/tetrafenilo por Blann et al. en los documentos WO 04/056478 y WO  
 45 04/056479 (ahora documentos US 2006/0229480 y US 2006/013226). Sin embargo, en comparación con los ligandos de Wass et al., los ligandos de difosfina/tetrafenilo desvelados por Blann et al. generalmente no contienen sustituyentes polares en posiciones orto. Los ligandos de "tetrafenil" difosfina reivindicados en la solicitud '480 no deben tener sustituyentes en posición orto (de ningún tipo) en los cuatro de los grupos fenilo y los ligandos de "tetrafenil" difosfina reivindicados en '226 están caracterizados por tener un sustituyente polar en una posición meta o para. Se muestra que ambos de estos enfoques reducen la cantidad de hexenos producidos y aumentan la cantidad de octeno (en comparación con los ligandos de Wass et al.). Sin embargo, la fracción hexeno generalmente  
 50 contiene una gran porción de hexenos internos, que es indeseable. De esta manera, los catalizadores basados en cromo que contienen los ligandos de Blann et al. normalmente producen más octeno (que puede ser ventajoso si la demanda de octeno es alta) pero estos ligandos tienen la desventaja de producir una corriente de hexeno que está contaminada con una cantidad comparativamente alta de olefinas internas.

Las olefinas internas son contaminantes indeseados en las instalaciones de producción de polietileno lineal de baja  
 60 densidad (LLDPE) debido a que las olefinas internas no se incorporan fácilmente en el LLDPE con la mayoría de catalizadores de metales de transición. De esta manera, es preferible eliminar/separar las olefinas internas de las alfa olefinas si el alfa olefina va a usarse en un proceso de LLDPE. Como apreciarán los expertos en la materia, es comparativamente difícil separar el hexeno-1 de los hexenos internos por destilación debido a los cercanos puntos de ebullición de esos isómeros de hexeno.

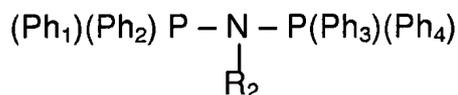
65

En consecuencia, un proceso que produzca selectivamente una mezcla de hexeno-1 y octeno-1 con niveles muy bajos de olefinas internas representa una contribución deseable para la técnica.

### Divulgación de la invención

5

En una realización, la presente invención proporciona una nueva familia de ligandos P-N-P definidos por la fórmula:



10 en la que cada uno de Ph<sub>1</sub>, Ph<sub>2</sub>, Ph<sub>3</sub> y Ph<sub>4</sub> es un grupo fenilo enlazado a un átomo de fósforo, con la condición de que:

- 15
- i) al menos uno de Ph<sub>1</sub>, Ph<sub>2</sub>, Ph<sub>3</sub> y Ph<sub>4</sub> esté sustituido en la posición orto con un halógeno seleccionado entre el grupo que consiste en flúor, bromo y cloro;
  - ii) al menos uno de Ph<sub>1</sub>, Ph<sub>2</sub>, Ph<sub>3</sub> y Ph<sub>4</sub> tiene únicamente hidrógeno enlazado a cada carbono en posición orto; y
  - iii) R<sub>2</sub> se selecciona entre el grupo que consiste en hidrógeno, hidrocarbilo C<sub>1-20</sub> y sililo.

20 Estas moléculas son particularmente adecuadas para su uso como un ligando en un proceso para oligomerizar etileno. Los usos potenciales alternativos incluyen ligandos para reacciones de hidrogenación y/o hidroformilación.

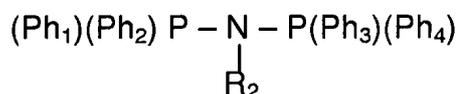
Los intentos para producir los nuevos ligandos por reacciones de condensación convencionales (es decir, usando un precursor amina y un precursor cloruro de difosfina) no tuvieron éxito. En consecuencia, la presente solicitud describe una nueva ruta sintética para esta familia de moléculas. Una síntesis preferida se describe con mayor detalle en los Ejemplos.

25

Otra realización de la presente invención proporciona un sistema catalizador que comprende:

- a) un metal de transición seleccionado entre el grupo que consiste en Cr, V, Ti, Ni y W;
- b) un ligando definido por la fórmula:

30



35 en la que cada uno de Ph<sub>1</sub>, Ph<sub>2</sub>, Ph<sub>3</sub> y Ph<sub>4</sub> es un grupo fenilo enlazado a un átomo de fósforo, con la condición de que:

35

- i) al menos uno de Ph<sub>1</sub>, Ph<sub>2</sub>, Ph<sub>3</sub> y Ph<sub>4</sub> esté sustituido en la posición orto con un halógeno seleccionado entre el grupo que consiste en flúor, bromo y cloro;
- ii) al menos uno de Ph<sub>1</sub>, Ph<sub>2</sub>, Ph<sub>3</sub> y Ph<sub>4</sub> tenga únicamente hidrógeno unido a cada carbono en posición orto;
- iii) R<sub>2</sub> se seleccione entre el grupo que consiste en hidrógeno, hidrocarbilo C<sub>1-20</sub> y sililo; y

40

c) un activador.

45 El proceso de oligomerización de la reivindicación 6 de la presente invención puede realizarse en condiciones de oligomerización convencionales. Una ventaja importante de la presente invención es que las olefinas de producto pueden comprender una mezcla deseable de hexeno y octeno (en particular, más del 80 % en peso del etileno que se convierte en un producto líquido durante el proceso pueden ser hexenos y octenos) con niveles muy bajos de olefinas internas (preferentemente menos del 15 % en peso de la corriente mixta de hexeno y octeno son olefinas internas) cuando el proceso se realiza en las condiciones de temperatura y presión preferidas.

### 50 Mejor forma para realizar la invención

#### PARTE A: SISTEMA DE CATALIZADORES

55 El sistema de catalizadores usado en el proceso de la presente invención debe contener tres componentes esenciales, a saber:

- i) una fuente de cromo;
- ii) un ligando P-N-P definido; y
- iii) un activador.

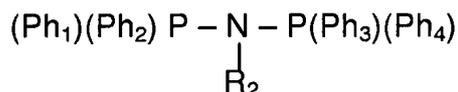
Las formas preferidas de cada uno de estos componentes se describen a continuación.

Fuente de cromo ("Componente (i)")

- 5 Puede usarse cualquier fuente de cromo que permita el proceso de oligomerización de la presente invención. Las fuentes de cromo preferidas incluyen tricloruro de cromo; 2-etilhexanoato de cromo (III); acetilacetonato de cromo (III) y complejos de cromo carboxilo, tales como como cromo hexacarboxilo.

Ligando usado en el proceso de oligomerización ("Componente (ii)")

- 10 En general, el ligando usado en el proceso de oligomerización de la presente invención se define por la fórmula:



- 15 en la que cada uno de Ph<sub>1</sub>, Ph<sub>2</sub>, Ph<sub>3</sub> y Ph<sub>4</sub> es un grupo fenilo unido a un átomo de fósforo, con la condición de que:

- i) al menos uno de Ph<sub>1</sub>, Ph<sub>2</sub>, Ph<sub>3</sub> y Ph<sub>4</sub> está sustituido en la posición orto con un halógeno seleccionado entre el grupo que consiste en flúor, bromo y cloro;  
 ii) al menos uno de Ph<sub>1</sub>, Ph<sub>2</sub>, Ph<sub>3</sub> y Ph<sub>4</sub> tiene únicamente hidrógeno unido a cada carbono en posición orto; y  
 20 iii) R<sub>2</sub> se selecciona entre el grupo que consiste en hidrógeno, hidrocarbilo C<sub>1-20</sub> y sililo.

Preferentemente, cada halógeno es flúor.

- R<sub>2</sub> es preferentemente un grupo hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono. Los grupos sililo análogos también pueden emplearse. Los grupos hidrocarbilo de R<sub>2</sub> pueden contener sustituyentes de heteroátomos (teniendo un heteroátomo seleccionado entre O, N, P y S). Se prefieren grupos alquilo simples que tengan de 1 a 12 átomos de carbono. Se prefiere particularmente isopropilo.

- El sustituyente o los sustituyentes halógeno en posición orto en los grupos fenilo de los presentes ligandos son críticos para la presente invención. Generalmente, los sustituyentes en posiciones meta o para son menos importantes pero se contemplan dentro del alcance de la presente invención. Además del requisito de que al menos uno de los grupos fenilo contenga un sustituyente halógeno en posición orto, hay un segundo requisito de que al menos uno de los otros grupos fenilo tenga únicamente hidrógeno enlazado con cada carbono en posición orto - es decir, los átomos de carbono del anillo fenilo que son adyacentes al átomo de carbono enlazado al fósforo están enlazados a un único átomo de hidrógeno. En una realización preferida, los grupos fenilo que tienen únicamente hidrógeno enlazado a cada carbono en posición orto se caracterizan además por ser completamente no sustituidos.

- En otra realización, los sustituyentes de los cuatro grupos fenilo satisfacen otra condición, específicamente, que Ph<sub>1</sub>, Ph<sub>2</sub>, Ph<sub>3</sub> y Ph<sub>4</sub> estén sustituidos en la posición orto con un halógeno (preferentemente flúor) o tengan únicamente hidrógeno enlazado a cada carbono en posición orto.

Activador ("Componente (iii)")

- El activador (componente (iii)) puede ser cualquier compuesto que genere una catálisis activa para la oligomerización del etileno con los componentes (i) y (ii). También pueden usarse mezclas de activadores. Los compuestos adecuados incluyen compuestos de organoaluminio, compuestos de organoboro y ácidos y sales inorgánicas, tales como eterato de ácido tetrafluorobórico, tetrafluoroborato de plata, hexafluoroantimoniato sódico y similares. Los compuestos organoaluminicos adecuados incluyen compuestos de la fórmula AlR<sub>3</sub>, en la que cada R es independientemente alquilo C<sub>1-C12</sub>, oxígeno o haluro, y compuestos como LiAlH<sub>4</sub> y similares. Los ejemplos incluyen trimetilaluminio (TMA), trietilaluminio (TEA), triisobutilaluminio (TIBA), tri-n-octilaluminio, dicloruro de metilaluminio, dicloruro de etilaluminio, cloruro de dimetilaluminio, cloruro de dietilaluminio, sesquicloruro de etilaluminio, sesquicloruro de metilaluminio y alumoxanos. Los alumoxanos son bien conocidos en la técnica como compuestos normalmente oligoméricos que pueden prepararse por la adición controlada de agua a un compuesto de alquilaluminio, por ejemplo trimetilaluminio. Dichos compuestos pueden ser lineales, cíclicos, anidados o mezclas de los mismos. Generalmente, se cree que los alumoxanos disponibles en el mercado son mezclas de compuestos lineales y cíclicos. Los alumoxanos cíclicos pueden representarse por la fórmula [R<sup>6</sup>AlO]<sub>s</sub> y los alumoxanos lineales por la fórmula R<sup>7</sup>(R<sup>8</sup>AlO)<sub>s</sub>, en la que s es un número de aproximadamente de 2 a 50, y en la que R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> y R<sup>8</sup> representan grupos hidrocarbilo, preferentemente grupos alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub>, por ejemplo, grupos metilo, etilo o butilo.

- 60 Se prefieren alquilalumoxanos, especialmente metilalumoxano (MAO). (MAO también se denomina metalumoxano y metilaluminoxano en las referencias bibliográficas).

Se reconocerá por los expertos en la materia que los alquilalumoxanos disponibles en el mercado pueden contener una proporción de trialquilaluminio. Por ejemplo, el MAO comercial contiene normalmente aproximadamente el 10 % en peso de trimetilaluminio (TMA), y el "MAO modificado" comercial (o "MMAO") contiene TMA y TIBA. Generalmente, en el presente documento se citan cantidades de alquilalumoxano en una base molar de aluminio (e incluyen dicho trialquilaluminio "libre"). El alquilalumoxano y/o alquilaluminio puede añadirse a los medios de reacción (es decir, etileno y/o diluyente y/o disolvente) antes de la adición del catalizador o al mismo tiempo que se añade el catalizador. Dichas técnicas son conocidas en la técnica de la oligomerización y se describen con mayor detalle en, por ejemplo, los documentos U.S.P. 5.491.272; 5.750.817; 5.856.257; 5.910.619; y 5.919.996.

10 Son ejemplos de compuestos de organoboro adecuados, boroxinas, NaBH<sub>4</sub>, trimetilboro, trietilboro, dimetilfenilamoniotetra(fenil)borato, trilitetra(fenil)borato, trifenilboro, dimetilfenilamónio tetra(pentafluorofenil)borato, tetraquis[(bis-3,5-trifluorometil)fenil]borato sódico, trilitetra(pentafluorofenil)borato y tris(pentafluorofenil)bora.

15 El compuesto (iii) activador también puede ser, o contener, un compuesto que actúe como un agente reductor u oxidante, tal como sodio o metal de zinc y similares, u oxígeno y similares.

En la preparación de los sistemas catalizadores usados en la presente invención, la cantidad de compuesto activador que debe emplearse se determina fácilmente mediante pruebas sencillas, por ejemplo, mediante la preparación de pequeñas muestras de ensayo que pueden usarse para oligomerizar pequeñas cantidades de etileno y de esta manera determinar la actividad del catalizador producido. Generalmente, se encuentra que la cantidad empleada es suficiente con proporcionar de 0,5 a 1000 moles de aluminio (o boro) por mol de cromo. El MAO es el activador preferido actualmente. Se prefieren las proporciones molares de Al/Cr de 1/1 a 500/1.

#### 25 **PARTE B: CONDICIONES DE PROCESO**

El cromo (componente (i)) y el ligando (componente (ii)) pueden estar presentes en cualquier proporción molar que produzca oligómero, preferentemente entre 100:1 y 1:100, y más preferentemente de 10:1 a 1:10, particularmente de 3:1 a 1:3. Generalmente, las cantidades de (i) y (ii) son aproximadamente iguales, es decir, una proporción entre 1,5:1 y 1:1,5.

30 Los componentes (i)-(iii) del sistema catalizador utilizados en la presente invención pueden añadirse juntos simultánea o secuencialmente, en cualquier orden, y en presencia o ausencia de etileno en cualquier disolvente adecuado, a fin de dar un catalizador activo. Por ejemplo, los componentes (i), (ii), (iii) y el etileno pueden ponerse en contacto entre sí simultáneamente, o los componentes (i), (ii) y (iii) pueden añadirse juntos simultánea o secuencialmente, en cualquier orden y después ponerse en contacto con etileno, o los componentes (i) y (ii) pueden añadirse juntos para formar un complejo metal-ligando aislable y después añadirse al componente (iii) y ponerse en contacto con etileno, o los componentes (i), (ii) y (iii) pueden añadirse juntos para formar un complejo metal-ligando aislable y después ponerse en contacto con etileno. Los disolventes adecuados para poner en contacto los componentes del catalizador o del sistema catalizador incluyen, pero no se limitan a, disolventes de hidrocarburo, tales como heptano, tolueno, 1-hexeno y similares, y disolventes polares, tales como dietil éter, tetrahidrofurano, acetonitrilo, diclorometano, cloroformo, clorobenceno, metanol, acetona y similares.

45 Los componentes del catalizador (i), (ii) y (iii) utilizados en la presente invención pueden ser sin soporte o soportados en un material de soporte, por ejemplo, sílice, alúmina, MgCl<sub>2</sub> o circonia, o en un polímero, por ejemplo, polietileno, polipropileno, poliestireno o poli(aminoestireno). Si se desea, los catalizadores pueden formarse *in situ*, en presencia del material de soporte, o el material de soporte puede pre-impregnarse o premezclarse, simultánea o secuencialmente, con uno o más de los componentes del catalizador. La cantidad del material de soporte empleada puede variar ampliamente, por ejemplo de 100.000 a 1 gramos por gramo de metal presente en el compuesto del metal de transición. En algunos casos, el material de soporte puede también actuar como tal o como componente del compuesto activador (iii). Los ejemplos incluyen soportes que contienen fracciones de alumoxano.

50 La oligomerización puede realizarse en condiciones de fase de solución, fase de suspensión, fase gaseosa o fase libre. Las temperaturas adecuadas varían de 10 °C a +300 °C, preferentemente de 10 °C a 100 °C, especialmente de 30 °C a 60 °C. Las presiones adecuadas van desde la atmosférica hasta 800 atmósferas (0,1 - 81 MPa) (manómetro), preferentemente de 5 atmósferas a 100 atmósferas (0,5 - 10 MPa), especialmente de 10 a 50 atmósferas (1 - 5 MPa).

60 Independientemente de las condiciones del proceso empleadas, la oligomerización se realiza normalmente en condiciones que sustancialmente excluyen oxígeno, agua y otros materiales que actúan como venenos catalíticos. Además, la oligomerización puede realizarse en presencia de aditivos para controlar la selectividad, potenciar la actividad y reducir la cantidad de polímero formado en los procesos de oligomerización. Los aditivos potencialmente adecuados incluyen, pero no se limitan a, hidrógeno o una fuente de haluro.

65 Existe diversas opciones para el reactor de oligomerización, incluyendo funcionamiento en discontinuo, semicontinuo y en continuo. Las reacciones de la presente invención pueden realizarse en un intervalo de condiciones de proceso que son evidentes para los expertos en la materia: como una reacción en fase líquida homogénea en presencia o

ausencia de un diluyente hidrocarburo inerte, tal como tolueno o heptanos; como una reacción en dos fases líquido/líquido; como un proceso de suspensión donde el catalizador está en una forma que presenta poca o ninguna solubilidad; como un proceso general en el que las olefinas de reactivo y/o producto esencialmente ordenadas sirven como medio dominante; como un proceso en fase gaseosa en el que al menos una porción de la olefina u olefinas de reactivo o de producto se transportan a, o desde una forma soportada del catalizador a través del estado gaseoso. El enfriamiento por evaporación de uno o más monómeros o líquidos volátiles inertes es sino un método que puede emplearse para efectuar la eliminación de calor de la reacción. Las reacciones pueden realizarse en los tipos de reactores de fase gaseosa conocidos, tales como lechos circulantes, lechos agitados vertical u horizontalmente, lechos fijos, o reactores de lecho fluido, reactores de fase líquida, tales como el flujo pistón, tanque continuamente agitado, o reactores en bucle, o combinaciones de los mismos. Un amplio rango de métodos para efectuar la separación y/o purificación de producto, reactivo y catalizador son conocidos por los expertos en la materia y pueden emplearse: destilación, filtración, separación líquido-líquido, asentamiento de purinas, extracción, etc. Uno o más de estos métodos puede realizarse por separado de la reacción de oligomerización o puede ser ventajoso integrar alguno de ellos con la reacción; un ejemplo no limitante de esto sería un proceso empleando destilación catalítica (o reactiva). También puede ser ventajoso un proceso que incluya más de un reactor, un sistema que elimine el catalizador entre reactores o después del reactor final, o un reactor/separador/purificador integrado. Mientras que todos los componentes del catalizador, reactivos, inertes y productos pueden emplearse en la presente invención en una base de un solo paso, normalmente es económicamente ventajoso reciclar uno o más de esos materiales; en el caso del sistema catalizador, puede requerir reconstituir uno o más de los componentes del catalizador para conseguir el sistema catalizador activo. Está dentro del alcance de la presente invención que un producto de oligomerización también pueda servir como un disolvente o diluyente. También pueden emplearse mezclas de diluyentes o disolventes inertes. Los diluyentes o disolventes preferidos son hidrocarburos alifáticos y aromáticos e hidrocarburos halogenados como, por ejemplo, isobutano, pentano, tolueno, xileno, etilbenceno, cumeno, mesitileno, heptano, ciclohexano, metilciclohexano, 1-hexeno, 1-octeno, clorobenceno, diclorobenceno y similares, y mezclas como Isopar<sup>TM</sup>.

Las técnicas para la variación de la distribución de productos de las reacciones de oligomerización incluyen el control de las condiciones del proceso (por ejemplo, la concentración de los componentes (i)-(iii), temperatura de reacción, presión, tiempo de residencia) y la selección adecuada del diseño del proceso son bien conocidas para los expertos en la materia.

La materia prima del etileno para la oligomerización puede ser sustancialmente pura o puede contener impurezas de olefinicas y/o de etano. Una realización del proceso de la presente invención comprende la oligomerización de corrientes residuales que contienen etileno de otros procesos químicos o una mezcla de etileno en bruto/etano de un craqueo.

También está en el alcance de la presente invención realizar una reacción de oligomerización de acuerdo con la reivindicación 6 en presencia de dos o más catalizadores de oligomerización. En una realización, todos los catalizadores de oligomerización pueden prepararse con variantes de los presentes nuevos ligandos P-N-P. En otra realización, una forma diferente de catalizador de oligomerización puede usarse en combinación con un catalizador preparado con los presentes ligandos P-N-P.

En una realización altamente preferida de la presente invención, el producto de oligomerización producido desde la presente invención se añade a una corriente de producto de otro proceso de fabricación de alfa olefinas para la separación en diferentes alfa olefinas. Como se ha descrito previamente, las "plantas convencionales de alfa olefinas" (en las que el término incluye i) aquellos procesos que producen alfa olefinas por un proceso de crecimiento de cadena usando un catalizador de alquil aluminio, ii) el citado proceso "SHOP" y iii) la producción de olefinas por gas de síntesis usando el llamado proceso Lurgi) tienen una serie de columnas de destilación para separar el "producto en bruto alfa" (es decir, una mezcla de alfa olefinas) en alfa olefinas (como buteno-1, hexeno-1 y octeno-1). El producto hexeno-octeno mixto que se produce de acuerdo con la presente invención es altamente adecuado para la adición/mezcla con un producto en bruto de alfa olefina de una planta de alfa olefinas existente (o un "corte" o fracción del producto de dicha planta) debido a que el producto hexeno-octeno mixto producido de acuerdo con la presente invención puede tener niveles muy bajos de olefinas internas. De esta manera, el producto hexeno-octeno de la presente invención puede separarse fácilmente en las columnas de destilación existentes de las plantas de alfa olefinas (sin provocar la gran sobrecarga en el funcionamiento de estas columnas de destilación, que de otro modo existirían si la presente corriente de producto hexeno-octeno contuviera grandes cantidades de olefinas internas). Como se usa en el presente documento, se entiende que el término "producto líquido" se refiere a los oligómeros producidos por el proceso de la presente invención que tienen de 4 a (aproximadamente) 20 átomos de carbono.

El producto líquido del proceso de oligomerización de la presente invención consiste preferentemente en octenos lineales del 50 al 70 % en peso, donde el porcentaje en peso está expresado basado en el peso total del producto líquido. En vista de la gran cantidad de octeno producida, la reacción de oligomerización de la presente invención puede denominarse como "tetramerización".

El proceso de oligomerización preferido de la presente invención también está caracterizado por producir niveles muy bajos de olefinas internas (es decir, bajos niveles de hexeno-2, hexeno-3, octeno-2, octeno-3, etc.), siendo los niveles preferidos de menos del 10 % en peso (especialmente menos del 5 % en peso) de los hexenos y octenos, olefinas internas. Bajos niveles de olefinas internas (por , hexeno-2 u octeno-2) son altamente deseables debido a que:

- a) las olefinas internas tienen generalmente puntos de ebullición que son muy cercanos al punto de ebullición de la correspondiente alfa olefina (y por lo tanto, es difícil separar las olefinas por destilación); y
- b) las olefinas internas son difíciles de copolimerizar con etileno usando catalizadores convencionales (en comparación con las alfa olefinas) y por lo tanto no son deseables para su uso en la mayoría de las copolimerizaciones.

Aunque sin desear quedar ligado a teoría alguna, se cree que los sustituyentes fluoro en posición orto de los ligandos preferidos están asociados con los bajos niveles de olefinas internas. En particular, se informa en las referencias bibliográficas que ligandos de oligomerización de otra manera (es decir, ligandos P-N-P que no contienen sustituyentes fluoro en posición orto) que producen productos mixtos de octeno/hexeno que son ricos en octeno producen generalmente altos niveles de hexenos internos.

Generalmente se prefiere desactivar el catalizador de oligomerización al final de la reacción de polimerización. En general, muchos compuestos polares (como agua, alcoholes y ácidos carboxílicos) desactivarán el catalizador. Se prefiere el uso de alcoholes y/o ácidos carboxílicos - y se contemplan combinaciones de ambos.

También se prefiere eliminar el catalizador (y el polímero subproducto si lo hay) de la corriente de producto líquido. Las técnicas para la desactivación del catalizador/recuperación del producto que se conocen para el uso con otros catalizadores de oligomerización deberían también ser adecuadas para el uso con los presentes catalizadores (véase, por ejemplo, documentos U.S. 5.689.208 y 5.340.785).

Una realización de la presente invención abarca el uso de los componentes (i), (ii) y (iii) junto con uno o más tipos de sistemas catalizadores de polimerización de olefinas (iv) para oligomerizar etileno y después incorporar una porción del producto o productos de oligomerización en un polímero superior.

El componente (iv) puede ser uno o más sistemas catalizadores de polimerización adecuados, los ejemplos de los mismos incluyen, pero no se limitan a, catalizadores Ziegler-Natta convencionales, catalizadores de metalloceno, catalizadores de monociclopentadienilo o "de geometría constreñida", catalizadores de fosfinimina, catalizadores de óxido de cromo en soporte activados por calor (por ejemplo, catalizadores tipo "Phillips"), catalizadores de polimerización de metales de transición tardía (por ejemplo catalizadores de diimina, difosfina y salicilaldimina de níquel/paladio, catalizadores de piridildiimina de hierro y cobalto y similares) y otros llamados "catalizadores de sitio único" (SSC).

Los catalizadores Ziegler-Natta, en general, consisten en dos componentes principales. Un componente es un alquilo o hidruro de un metal del Grupo I al III, más comúnmente  $\text{Al}(\text{Et})_3$  o  $\text{Al}(\text{iBu})_3$  o  $\text{Al}(\text{Et})_2\text{Cl}$ , pero también abarcando reactivos de Grignard, n-butillitio o compuestos dialquilzinc. El segundo componente es una sal de un metal de transición del Grupo IV al VIII, más comúnmente haluros de titanio o vanadio como  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{TiCl}_3$ ,  $\text{VCl}_4$  o  $\text{VOCl}_3$ . Los componentes del catalizador cuando se mezclan, normalmente en un disolvente hidrocarburo, pueden formar un producto homogéneo o heterogéneo. Dichos catalizadores pueden impregnarse en un soporte, si se desea, por medios conocidos por los expertos en la materia y de esta manera usarse en cualquiera de los procesos principales conocidos por la catálisis de coordinación de poliolefinas como fase de solución, suspensión y gas. Además de los dos componentes principales descritos anteriormente, cantidad de otros compuestos (normalmente donadores de electrones) pueden añadirse para modificar aún más el comportamiento de la polimerización o la actividad del catalizador.

Los catalizadores de metalloceno, en general, consisten en complejos de metales de transición, la mayoría comúnmente basados en metales del Grupo IV, ligados con grupos tipo ciclopentadienilo(Cp). Se conoce un amplio rango de estructuras de este tipo de catalizadores, incluyendo aquellos con grupos Cp sustituidos, enlazados y/o que contienen heteroátomos, grupos Cp condensados a otros sistemas de anillos y similares. Activadores adicionales, como boranos o alumoxano, se usan normalmente y los catalizadores pueden ser soportados, si se desea.

Los catalizadores de monociclopentadienil o "de geometría constreñida", en general, consisten en complejos de metales de transición, la mayoría comúnmente basados en metales del Grupo IV, ligados con un grupo tipo ciclopentadienil(Cp), normalmente enlazado a un grupo donador adicional. Se conoce un amplio rango de estructuras de este tipo de catalizador, incluyendo aquellos con grupos Cp sustituidos, enlazados y/o que contienen heteroátomos, grupos Cp condensados a otros sistemas de anillos y diversos grupos donadores adicionales enlazados y no enlazados, tales como amidas, aminas y alcóxidos. Se usan habitualmente activadores adicionales, tales como boranos o alumoxano, y los catalizadores pueden estar soportados, si se desea.

Un catalizador de óxido de cromo activado por calor tipo "Phillips" típico emplea una combinación de un material de soporte al que se le ha añadido en primer lugar un material que contiene cromo, en el que al menos parte del cromo está en estado hexavalente, por calentamiento en presencia de oxígeno molecular. El soporte está generalmente compuesto de sílice a aproximadamente del 80 al 100 % en peso, seleccionándose el resto, si lo hay, entre el grupo  
 5 que consiste en óxidos de metales refractarios, como aluminio, boro, magnesio, torio, circonio, titanio y mezclas de dos o más de estos óxidos de metales refractarios. Los soportes también pueden comprender alúmina, fosfato de aluminio, fosfato de boro y mezclas de los mismos con entre ellos, o con sílice. El compuesto de cromo se añade normalmente al soporte en forma de un compuesto de cromo (III), tal como el acetato o acetilacetato para evitar la toxicidad del cromo (VI). Después, el catalizador en bruto se calcina en aire a una temperatura entre 250 y 1000 °C,  
 10 durante un periodo de unos pocos segundos a varias horas. Esto convierte al menos parte del cromo al estado hexavalente. La reducción del Cr (VI) a su forma activa normalmente ocurre en la reacción de polimerización, pero puede hacerse al final del ciclo de calcinación con CO a unos 350 °C. Pueden añadirse compuestos adicionales, tales como flúor, aluminio y/o titanio al catalizador de Philips en bruto para modificarlo.

15 Los catalizadores de metales de transición tardía y de sitio único cubren un amplio rango de estructuras catalizadoras basadas en metales a través de las series de transición.

El componente (iv) puede comprender además uno o más catalizadores de polimerización o sistemas catalizadores, junto con uno o más catalizadores de oligomerización o sistemas catalizadores adicionales. Los catalizadores de oligomerización adecuados incluyen, pero no se limitan a, aquellos que dimerizan (por ejemplo catalizadores de dimerización de níquel fosfina) u olefinas que trimerizan o de otro modo olefinas que oligomerizan a, por ejemplo, una distribución más amplia de 1-olefinas (por ejemplo, catalizadores de oligomerización de piridildiimina de hierro y cobalto).

25 El componente (iv) puede independientemente estar soportado o no soportado. Cuando los componentes (i) y (ii) y opcionalmente (iii) están soportados, (iv) puede estar co-soportado secuencialmente en cualquier orden o simultáneamente, en el mismo soporte o puede estar en un soporte separado. Para algunas combinaciones, los componentes (i) (iii) pueden ser parte o todo el componente (iv). Por ejemplo, si el componente (iv) es un catalizador de óxido de cromo activado por calor, entonces este puede ser (i), una fuente de cromo, y si el componente (iv)  
 30 contiene un activador de alumoxano, entonces este también puede ser el activador opcional (iii).

Los componentes (i), (ii), (iii) y (iv) pueden estar esencialmente en cualquier proporción molar que produzca un producto polímero. La proporción precisa requerida depende de la reactividad relativa de los componentes y también de las propiedades deseadas del producto o los sistemas catalizadores.

35 Un proceso "en serie" podría realizarse en primer lugar, realizando la reacción de oligomerización, después pasando el producto de oligomerización a una reacción de polimerización. En caso de un proceso de diversas purificaciones "en serie", los análisis y los pasos de control para el producto oligomérico podrían incorporarse potencialmente entre la trimerización y las posteriores etapas de reacción. También es posible reciclar entre reactores configurados en serie. Un ejemplo de dicho proceso sería la oligomerización del etileno en un único reactor con un catalizador que comprende los componentes (i)-(iii), seguido de una copolimerización del producto de oligomerización con etileno en un reactor separado, vinculado para dar polietileno ramificado. Otro ejemplo sería la oligomerización de una corriente residual que contenga etileno de un proceso de polietileno, seguido de la introducción del producto de oligomerización de vuelta en el proceso de polietileno como un co-monómero para la producción de polietileno ramificado.  
 45

Un ejemplo de un proceso "*in situ*" es la producción de polietileno ramificado catalizado por los componentes (i)-(iv), añadidos en cualquier orden de forma que las especies catalíticas activas derivadas de los componentes (i)-(iii) estén en algún punto presentes en un reactor con el componente (iv).  
 50

Los enfoques "en serie" e "*in situ*" pueden ser adaptaciones de la actual tecnología de polimerización para las fases del proceso que incluyen el componente (iv). Los principales procesos de polimerización de olefinas, incluyendo los procesos de múltiples reactores, se consideran adaptables a esta aproximación. Una adaptación es la incorporación de un lecho de catalizador de oligomerización en un bucle de reciclaje de una fase gaseosa de un proceso de polimerización, esto podría ser una corriente lateral o de reciclaje dentro del bucle principal de reciclaje de fluidización y/o dentro de la recuperación desgasificante y el sistema de reciclaje.  
 55

Las condiciones de polimerización cuando el componente (iv) está presente pueden ser, por ejemplo, fase de solución, fase de suspensión, fase gaseosa o fase libre, con temperaturas que varían de -100 °C a +300 °C, y a presiones de la atmosférica y por encima de esta, particularmente de 1,5 a 50 atmósferas. Las condiciones de reacción, tendrán normalmente un impacto significativo sobre las propiedades (por ejemplo, densidad, índice de fusión, rendimiento) del polímero que se está preparando y es probable que los requerimientos del polímero dicten muchas de las variables de la reacción. Ante todo, se seleccionará típica y preferentemente la temperatura de reacción, particularmente en procesos donde es importante operar por debajo de la temperatura de sinterización del polímero, para optimizar las condiciones de la reacción de polimerización. También, la polimerización o copolimerización puede realizarse en presencia de aditivos para controlar los pesos moleculares del polímero o  
 60  
 65

copolímero. El uso de gas de hidrógeno como medio de control del peso molecular medio del polímero o copolímero se aplica generalmente al proceso de polimerización de la presente invención.

5 Las condiciones de la polimerización en fase de suspensión o las condiciones de la polimerización en fase gaseosa son particularmente útiles para la producción de grados de alta o baja densidad de polietileno, y polipropileno. En estos procesos las condiciones de polimerización pueden ser discontinuas, continuas o semicontinuas. Además, pueden usarse uno o más reactores, por ejemplo de dos a cinco reactores en serie. Pueden emplearse diferentes condiciones de reacción, como diferentes temperaturas o concentraciones de hidrógeno, en los diferentes reactores.

10 Una vez que el polímero producto es descargado del reactor, cualquier hidrocarburo asociado y absorbido es sustancialmente eliminado, o desgasificado, del polímero por, por ejemplo, liberación de presión o purga de gas usando vapor fresco o reciclado, nitrógeno o hidrocarburos ligeros (como el etileno). Los hidrocarburos recuperados gaseosos o líquidos pueden reciclarse en un sistema de purificación o en la zona de polimerización.

15 En el proceso de polimerización de fase de suspensión, el diluyente de polimerización es compatible con el polímero o polímeros y los catalizadores, y puede ser un alcano, tal como hexano, heptano, isobutano o una mezcla de hidrocarburos o parafinas. La zona de polimerización puede ser, por ejemplo, un autoclave o un recipiente de reacción similar, o un reactor continuo de ciclo completo de líquidos, por ejemplo, del tipo bien conocido en la fabricación de polietileno por el Proceso Phillips. Cuando el proceso de polimerización de la presente invención se realiza en condiciones de suspensión, la polimerización se realiza preferentemente a una temperatura por encima de 0 °C, más preferentemente por encima de 15 °C. En condiciones de suspensión, la temperatura de polimerización se mantiene preferentemente por debajo de la temperatura a la cual el polímero se empieza a ablandar o sinterizar, en presencia del diluyente de polimerización. Si se permite que la temperatura llegue por encima de la última temperatura, puede ocurrir el ensuciamiento del reactor. El ajuste de la polimerización dentro de estos intervalos  
20 definidos de temperatura puede proporcionar un medio de control útil del peso molecular medio del polímero producido. Un medio útil adicional para controlar el peso molecular es realizar la polimerización en presencia de gas de hidrógeno que actúa como un agente de transferencia de cadena. Generalmente, cuanto mayor es la concentración de hidrógeno empleada, menor es el peso molecular del polímero producido.

30 En procesos de polimerización en masa, el monómero líquido, tal como propileno, se usa como medio de polimerización.

Los métodos para hacer funcionar los procesos de polimerización en fase gaseosa son bien conocidos en la técnica. Dichos métodos implican generalmente agitación (por ejemplo, agitando, habiendo vibrar o fluidizando) de un lecho de catalizador, o un lecho del polímero diana (es decir, el polímero que tiene las mismas o similares propiedades físicas a aquel que se desea hacer en el proceso de polimerización) que contiene un catalizador, y alimentando el mismo a una corriente de monómero (en condiciones tales que al menos parte del monómero se polimerice en contacto con el catalizador en el lecho). Generalmente, el lecho se enfría por la adición de gas frío (por ejemplo, monómero gaseoso reciclado) y/o líquido volátil (por ejemplo un hidrocarburo volátil inerte, o monómero gaseoso  
40 que ha sido condensado para formar un líquido). El polímero producido en, y aislado de, procesos de fase gaseosa forma directamente un sólido en la zona de polimerización y está libre de, o sustancialmente libre de líquido. Como es bien conocido por los expertos en la materia, si se permite entrar a cualquier líquido en la zona de polimerización de una polimerización en fase gaseosa la cantidad de líquido en la zona de polimerización es pequeña en relación a la cantidad de polímero presente. Esto está en contraste con procesos de "fase de solución" en los que el polímero se forma disuelto en un disolvente, y con procesos de "fase de suspensión" en los que el polímero se forma como suspensión en un líquido diluyente.

Los procesos en fase gaseosa pueden operarse en condiciones discontinuas, semicontinuas, o las llamadas "continuas". Se prefiere operar en condiciones en las que el monómero es continuamente reciclado a una zona de polimerización agitada que contiene catalizador de polimerización, monómero de maquillaje que se proporciona para reemplazar el monómero polimerizado, y continua o intermitentemente retirando polímero producido de la zona de polimerización a una tasa comparable a la tasa de formación del polímero, siendo añadido catalizador fresco en la zona de polimerización para reemplazar el catalizador retirado de la zona de polimerización con el polímero  
50 producido.

Los métodos para operar en procesos de lechos fluidizados en fase gaseosa para hacer polietileno, copolímeros de etileno y polipropileno son bien conocidos en la técnica. El proceso puede operarse, por ejemplo, en un reactor vertical cilíndrico equipado con una placa de distribución perforada para soportar el lecho y para distribuir la corriente de gas fluidizante entrante a través del lecho. El gas fluidizante circulando a través del lecho sirve para eliminar el calor de la polimerización del lecho y para suministrar el monómero para la polimerización en el lecho. De esta manera, el gas fluidizante generalmente comprende el monómero o monómeros, normalmente junto con algún gas inerte (por ejemplo nitrógeno o hidrocarburos inertes, tales como metano, etano, propano, butano, pentano o hexano) y opcionalmente con hidrógeno como modificador del peso molecular. El gas fluidizante caliente emergente de lo alto del lecho es llevado opcionalmente a través de una zona de reducción de velocidad (esto puede ser una  
60 porción cilíndrica del reactor que tenga un diámetro más amplio) y, si se desea, un ciclón o filtros para retirar partículas sólidas finas de la corriente de gas. Después, el gas caliente se lleva a un intercambiador de calor para

- eliminar al menos parte del calor de polimerización. Los catalizadores se alimentan preferentemente de forma continua o a intervalos regulares en el lecho. Al principio del proceso, el lecho comprende el polímero fluidizable que es preferentemente similar al polímero objetivo. El polímero se produce continuamente en el lecho por la polimerización del monómero o monómeros. Preferentemente, se proporcionan medios para descargar el polímero del lecho continuamente o a intervalos regulares para mantener el lecho fluidizado a la altura deseada. El proceso generalmente se opera a presión relativamente baja, por ejemplo, de 10 a 50 atmósferas, y a temperaturas por ejemplo, entre 50 y 135 °C. La temperatura del lecho se mantiene por debajo de la temperatura de sinterización del polímero fluidizado para evitar problemas de aglomeración.
- En los procesos de lechos fluidizados en fase gaseosa para la polimerización de olefinas, el calor desprendido por la reacción exotérmica de polimerización normalmente se elimina de la zona de polimerización (es decir, el lecho fluidizado) por medio de la corriente de gas fluidizante como se ha descrito anteriormente. El gas caliente que sale del reactor por la parte superior del lecho se lleva a través de uno o más intercambiadores de calor en los que el gas se enfría. En el proceso de polimerización por lechos fluidizados en fase gaseosa de la presente invención, es deseable proporcionar un enfriamiento adicional para el lecho (y de este modo mejorar el rendimiento en espacio tiempo del proceso) alimentando el lecho con un líquido volátil en condiciones en las que el líquido se evapora en el lecho de modo que absorba el calor adicional de polimerización del lecho por el efecto del "calor latente de evaporación". Cuando el gas de reciclaje caliente del lecho entra al intercambiador de calor, el líquido volátil puede condensarse. En una realización de la presente invención, el líquido volátil se separa del gas de reciclaje y se reintroduce separadamente en el lecho. De esta manera, por ejemplo, el líquido volátil puede separarse y rociarse en el lecho. En otra realización de la presente invención, el líquido volátil se recicla en el lecho con el gas de reciclaje. De esta manera, el líquido volátil puede condensarse desde la corriente de gas fluidizante emergente del reactor y puede reciclarse en el lecho con el gas de reciclaje, o puede separarse del gas de reciclaje y después ser devuelto al lecho.
- Puede preverse diversas opciones del proceso cuando se usan los catalizadores de la presente invención en un proceso integrado para preparar polímeros superiores, es decir, cuando el componente (iv) está presente. Estas opciones incluyen procesos "en serie" en los que la oligomerización y la sucesiva polimerización se realizan en reactores separados pero asociados y procesos "in situ", en los que ambas etapas de reacción se realizan en el mismo reactor.
- En el caso de un proceso de polimerización en fase gaseosa "in situ", el componente (iv) puede, por ejemplo, introducirse en la zona de reacción de polimerización en forma líquida, por ejemplo, como solución en un líquido diluyente sustancialmente inerte. Los componentes (i)-(iv) pueden añadirse independientemente en cualquier parte del reactor de polimerización simultánea o secuencialmente, juntos o separados. En estas circunstancias, se prefiere que el líquido que contiene el componente o componentes se rocíe en forma de gotitas finas en la zona de polimerización. El diámetro de la gotita está preferentemente en el intervalo de 1 a 1.000 micrómetros.
- Aunque, por lo general, no se requiere, tras la finalización de la polimerización o copolimerización, o cuando se desea terminar la polimerización o copolimerización, o al menos desactivar temporalmente el catalizador o el componente catalizador de la presente invención, el catalizador puede contactarse con agua, alcoholes, acetona u otros desactivadores catalíticos adecuados de una manera conocida por los expertos en la materia.
- Un rango de polímeros de polietileno se considera accesible incluyendo polietileno de alta densidad, polietileno de media densidad, polietileno de baja densidad, polietileno de ultra baja densidad y materiales elastoméricos. Son particularmente importantes los polímeros que tienen una densidad en el intervalo de 0,91 a 0,93 gramos por centímetro cúbico (g/cc), generalmente denominados en la técnica polietileno lineal de baja densidad. Dichos polímeros y copolímeros se usan extensamente en la fabricación de películas sopladas o coladas flexibles.
- Dependiendo del uso del producto polímero, se incorporan normalmente menores cantidades de aditivos en la formulación del polímero, tales como eliminadores de ácido, antioxidantes, estabilizantes y similares. Generalmente, estos aditivos se incorporan en niveles de 25 a 2000 partes por millón en peso (ppm), normalmente de aproximadamente 50 a aproximadamente 1000 ppm, y más normalmente de 400 a 1000 ppm, basado en el polímero. En la práctica, polímeros o copolímeros preparados de acuerdo con la presente invención en forma de polvo, se componen convencionalmente en forma de gránulos. Los ejemplos de usos para composiciones de polímeros preparados de acuerdo con la presente invención incluyen el uso para formar fibras, películas extruidas, cintas, tejidos no tejidos, productos moldeados o termoformados, y similares. Los polímeros pueden soplarse o fundirse en películas, o pueden usarse para hacer diversos artículos moldeados o extruidos, tales como tuberías, y contenedores, tales como botellas o bidones. Pueden seleccionarse paquetes de aditivos específicos para cada aplicación como se conoce en la técnica. Los ejemplos de aditivos suplementarios incluyen agentes de deslizamiento, anti-bloqueo, anti-estáticos, agentes de liberación de moldes, antioxidantes primarios y secundarios, clarificantes, nucleantes, estabilizantes UV y similares. Las clases de aditivos son bien conocidas en la técnica e incluyen antioxidantes de fosfito, antioxidantes de hidroxilamina (tales como N,N-dialquilhidroxilamina) y óxido de amina (tal como óxido de dialquil metilamina), estabilizantes luz (UV) de amina con impedimentos estéricos, estabilizantes fenólicos, estabilizantes de benzofuranona y similares.

También pueden añadirse cargas, tales como sílice, fibra vidrio, talco y similares, agentes nucleantes y colorantes a las composiciones del polímero como se conoce en la técnica.

La presente invención se ilustra con más detalle mediante los siguientes ejemplos no limitantes.

5

## Ejemplos

Las siguientes abreviaturas se usan en los ejemplos:

- 10     Å = unidades Angstrom  
 RMN = resonancia magnética nuclear  
 Et = etilo  
 Bu = butilo  
 iPr = isopropilo  
 15     H<sub>2</sub> = hidrógeno  
 MPa (Psi) = Megapascales (libras por pulgada cuadrada)  
 c\* = comparativo  
 rpm = revoluciones por minuto  
 CG = cromatografía de gases  
 20     FID = detector de ionización de llama  
 R<sub>x</sub> = reacción  
 P = peso  
 C<sub>4</sub> = butenos  
 C<sub>6</sub> = hexenos (y 1-C<sub>6</sub> = hexeno-1)  
 25     C<sub>8</sub> = octenos (y 1-C<sub>8</sub> = octeno-1)  
 PE = polietileno  
 MAO = metilalumoxano  
 THF = tetrahidrofurano

## 30 Síntesis de ligando

### Condiciones experimentales generales para la síntesis de ligando

- 35     Todas las reacciones que implican aire y/o compuestos sensibles a la humedad se realizaron en una atmósfera de nitrógeno, usando técnicas de Schlenk convencionales y en caja de manipulación con guantes. Los disolventes de reacción se purificaron usando el sistema descrito por Pangborn *et al* (Pangborn, A. B. G., M. A.; Grubbs, R. H.; Rosen, R. K.; Timmers, F. J., *Organometallics* 1996, 15, 1.518) y después se almacenaron sobre tamices moleculares activados. Se adquirieron diisopropilamina y 2-bromoanisol de Aldrich y se secaron sobre tamices moleculares de 4 Å antes de usarlos. Se adquirieron 1-bromo-2-fluoro-benceno, tricloruro de fósforo (PCl<sub>3</sub>), gas de cloruro de hidrógeno y n-butilitio de Aldrich y se usaron según se recibieron. El MAO, declarado que era Al al 10 % en peso en tolueno, se adquirió de Akzo y se usó según se recibió. Se adquirieron disolventes deuterados de CIL (tolueno-d<sub>8</sub>, THF-d<sub>8</sub>) y se almacenaron sobre tamices moleculares de 4 Å. Los espectros de RMN se registraron en un espectrómetro Bruker de 300 MHz (300,1 MHz para <sup>1</sup>H, 125,5 MHz para <sup>31</sup>P, 282,4 para <sup>19</sup>F).

### 45 **A. Preparación de (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>P[N(i-Pr)]P(orto-F-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub> - Ligando 1**

- 50     Se añadió (orto-F-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>PCl (5,50 g, 1,95 mmol) en éter (15 ml) a una solución de dietil éter (en lo sucesivo "éter") de i-PrNH<sub>2</sub> (1,8 ml), (exceso) a -70 °C. El baño frío se retiró y la reacción se agitó a temperatura ambiente durante 1 hora. La suspensión se filtró para retirar i-PrNH<sub>2</sub>HCl y el filtrado se bombeó a sequedad.

- 55     En el matraz de antes, se añadió pentano (30 ml) para preparar una solución, y la solución se enfrió a -8 °C. Se añadió lentamente n-BuLi (1,95 mmol, 1,22 ml de una solución 1,6 M en hexano) a la solución. Se formó una suspensión amarillenta clara. La suspensión se agitó a -8 °C durante 15 minutos.

- 60     Una solución de pentano (50 ml) de Ph<sub>2</sub>PCl (0,47 g, 1,94 mmol) se añadió a la suspensión de reacción anterior a -8 °C. La suspensión se volvió de color en blanco y más fina. El baño frío se retiró y la reacción se agitó a temperatura ambiente durante 2 horas. Se retiró pentano y el residuo se extrajo con diclorometano (~30 ml). La suspensión de diclorometano se filtró y el filtrado se bombeó a sequedad. El residuo se disolvió en 60 ml de pentano. Mientras que el volumen de la solución se redujo a aproximadamente 30 ml, el producto empezó a cristalizar. La solución se dejó reposar durante 4 horas para cristalizar el producto. Las aguas madres se decantaron y el sólido se secó para dar 0,67 g del producto. Las aguas madres se dejaron evaporar a casi sequedad en un día. Los cristales se lavaron con pentano frío (-60 °C) y se secaron. El segundo cultivo pesó 0,18 g. El rendimiento combinado fue 0,85 g, 94 %.

RMN <sup>1</sup>H (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, δ): 7,31 (m, 14H), 7,11 (m, 2H), 7,00 (m, 2H), 3,83 (m, 1H), 1,17 (d, 6H, J = 6,3 Hz).

RMN <sup>19</sup>F (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, δ): -105,69 (d, J = 49,7 Hz).

65

**B. Preparación de (orto-F-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)P[N(i-Pr)]P(orto-F-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub> - Ligando 2**Preparación de (orto-F-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)PCl(NEt<sub>2</sub>)

- 5 Se añadió Et<sub>2</sub>NH (1,10 ml, 10,63 mmol) mediante una jeringa a una solución en éter (100 ml) de orto-F-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>PCl<sub>2</sub> y Et<sub>3</sub>N (3 ml, 47 mmol) a -70 °C. Un precipitado de color blanco se formó casi inmediatamente. El baño frío se retiró y la reacción se agitó a temperatura ambiente durante 2 horas. El sólido se separó por filtración y se enjuagó con éter (2 x 15 ml). El filtrado se bombeó a sequedad. CG-EM: 100% puro. M<sup>n</sup> = 233.

10

Preparación de (orto-F-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)PNEt<sub>2</sub>

- Se añadió PhMgBr preparado haciendo reaccionar PhBr (2,11 g, 13 mmol) y limaduras de magnesio activado (0,51 g) en THF durante la noche a una solución en THF (50 ml) de orto-F-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>PCl(Net<sub>2</sub>) (10,66 mmol) a -80 °C. El baño frío se retiró y la reacción se agitó a temperatura ambiente durante 3 horas y a 60 °C durante 1 hora. El disolvente THF se retiró al vacío y el residuo se extrajo a fondo con pentano (150 ml). La solución de pentano se bombeó a sequedad para dar (orto-F-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)PNEt<sub>2</sub> con rendimiento cuantitativo.
- 15 RMN <sup>1</sup>H (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, δ): 7,36 (m, 7H), 7,18 (m, 1H), 7,04 (m, 1H), 3,10 (m, 4H), 0,96 (t, 6H).

20 Preparación de (orto-F-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)PCl

- Se introdujo HCl (g) en el espacio libre de un matraz Schlenk de 100 ml que contenía una solución en dietil éter (50 ml) de (orto-F-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)PNEt<sub>2</sub> producido en la última etapa. Se observó un precipitado inmediatamente. La presión del HCl (g) se mantuvo a 34,5 kPa (5 psi) durante 0,5 horas mientras se agitaba la suspensión. Los volátiles se retiraron al vacío y el residuo se extrajo con pentano (3 x 50 ml). El pentano se retiró al vacío para dar el producto con rendimiento cuantitativo.
- 25 RMN <sup>1</sup>H (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, δ): 7,64 (m, 2H), 7,57 (m, 1H), 7,46 (m, 4H), 7,26 (m, 1H), 7,07 (m, 1H).

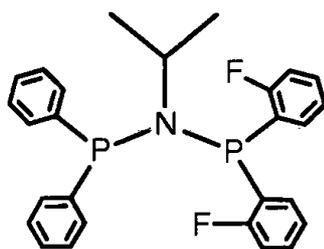
Preparación de (orto-F-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)P[N(i-Pr)]P(orto-F-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>

30

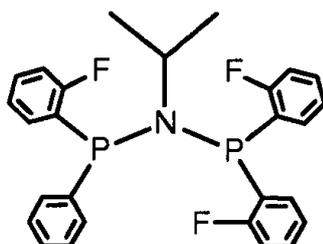
- Se añadió i-PrNH<sub>2</sub> (0,6 ml, 7 mmol) a una solución de pentano (30 ml) de (orto-F-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)PCl (0,715 g, 2,78 mmol). Se observó un precipitado inmediatamente. La suspensión se agitó durante 30 minutos y se bombeó a sequedad. El residuo se extrajo con pentano a fondo para eliminar i-PrNH<sub>2</sub>HCl. La solución de pentano se enfrió a -60 °C (en un refrigerador de caja de manipulación con guantes) durante 20 minutos para la siguiente reacción. Se añadió n-BuLi (1,74 ml de una solución de hexanos 1,6 M, 2,78 mmol) a la solución de pentano fría generada en la última etapa. Se observó un precipitado blanco. La suspensión se agitó durante 15 minutos a temperatura ambiente.
- 35

- Una solución en pentano (20 ml) de (Ph)(orto-F-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)PCl (0,725 g, 3,037 mmol) se añadió a la suspensión anterior. La mezcla se agitó durante la noche y después se filtró para retirar el LiCl. El filtrado de pentano se concentró aproximadamente 40 ml cuando se observó la cristalización del producto. La solución se dejó reposar durante 3 h a temperatura ambiente. Las aguas madres se decantaron y los cristales se lavaron brevemente con pentano frío y se secaron al vacío. El rendimiento fue 0,94 g. Las aguas madre se dejaron evaporar a casi sequedad para proporcionar cristales grandes del producto (0,27 g). El rendimiento combinado fue 1,21 g (90%).
- 40

- 45 RMN <sup>1</sup>H (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, δ): 7,5 - 6,9 (multipletes solapados, 17 H), 3,86 (m, 1H), 1,33 (d, 3H, J = 4,8 Hz), 1,03 (d, 3H, J = 4,2 Hz).  
RMN <sup>19</sup>F (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, δ): -104,54 (br. s), -105,45 (br. d, J = 33 Hz), -105,93 (br. d, J = 37 Hz).



Ligando 1



Ligando 2

### Reacciones de oligomerización

#### 5 Ejemplo 1

Un reactor de 600 ml equipado con un agitador (1700 rpm) se purgó 3 veces con argón mientras se calentaba a 80 °C. Después, el reactor se enfrió a 30 °C y se transfirió una solución de MAO (5,74 g, MAO al 10 % en peso) en 63,26 g de tolueno mediante una cánula de acero inoxidable al reactor, seguido de 86,7 g de tolueno. Después, el reactor se presurizó con hidrógeno (241 kPa (manómetro) (35 psig)) y etileno (3,5 MPa (manómetro) (35 atmósferas (manómetro))) y la temperatura se ajustó a 45 °C. El ligando 1 (15,51 mg, 0,0335 mmol) en 8,69 g de tolueno se añadió a acetilacetonato de cromo (11,56 mg, 0,0331 mmol) en 8,68 g de tolueno en un hipovial. La mezcla se transfirió en una atmósfera de etileno al reactor presurizado. Inmediatamente después, se añadió etileno para incrementar la presión del reactor a 4,1 MPa (manómetro) (40 atmósferas (manómetro)). La reacción se terminó después de 9 minutos deteniendo el flujo de etileno al reactor y enfriando los contenidos a 30 °C, momento en el que el exceso de etileno se liberó lentamente del reactor, enfriando los contenidos a 0 °C. El producto mezclado se transfirió a un matraz previamente pesado que contenía aproximadamente 1 g de etanol. La masa del producto producido (78,3 g) se recogió como la diferencia de pesos antes y después de que los contenidos del reactor se añadieran al matraz con el etanol. Se analizó una muestra del producto líquido por CG-FID. (Ejemplo 1, Tabla 1).

#### 20 Ejemplo 2

Un reactor de 600 ml equipado con un agitador (1700 rpm) se purgó 3 veces con argón mientras se calentaba a 80 °C. Después, el reactor se enfrió a 30 °C y se transfirió una solución de MAO (2,88 g, MAO al 10 % en peso) en 63,12 g de tolueno mediante una cánula de acero inoxidable al reactor, seguido de 86,7 g de tolueno. Después, el reactor se presurizó con hidrógeno (241 kPa (manómetro) (35 psig)) y etileno (3,5 MPa (manómetro) (35 atmósferas (manómetro))) y la temperatura se ajustó a 45 °C. El ligando 1 (7,71 mg, 0,0166 mmol) en 8,69 g de tolueno se añadió a acetilacetonato de cromo (5,75 mg, 0,0165 mmol) en 8,68 g de tolueno en un hipovial. La mezcla se transfirió en etileno al reactor presurizado. Inmediatamente después, se añadió etileno para incrementar la presión del reactor a 4,1 MPa (manómetro) (40 atmósferas (manómetro)). La reacción se terminó después de 13 minutos deteniendo el flujo de etileno al reactor y enfriando los contenidos a 30 °C, momento en el que el exceso de etileno se liberó lentamente del reactor y enfriando los contenidos a 0 °C. El producto mezclado se transfirió a un matraz previamente pesado que contenía aproximadamente 1 g de etanol. La masa del producto producido (72 g) se tomó como diferencia de pesos antes y después de que los contenidos del reactor se añadieran al matraz con el etanol. Se analizó una muestra del producto líquido por CG-FID. (Ejemplo 2, Tabla 1).

#### 35 Ejemplo 3

Un reactor de 600 ml equipado con un agitador (1700 rpm) se purgó 3 veces con argón mientras se calentaba a 80 °C. Después, el reactor se enfrió a 30 °C y se transfirió una solución de MAO (2,88 g, MAO al 10 % en peso) en 66,12 g de tolueno mediante una cánula de acero inoxidable al reactor, seguido de 86,7 g de tolueno. Después, el reactor se presurizó con hidrógeno (241 kPa (manómetro) (35 psig)) y etileno (3,5 MPa (manómetro) (35 atmósferas (manómetro))) y la temperatura se ajustó a 55 °C. El ligando 1 (7,68 mg, 0,0166 mmol) en 8,69 g de tolueno se añadió a acetilacetonato de cromo (5,74 mg, 0,0164 mmol) en 8,68 g de tolueno en un hipovial. La mezcla se transfirió en etileno al reactor presurizado. Inmediatamente después, se añadió etileno para incrementar la presión del reactor a 4,1 MPa (manómetro) (40 atmósferas (manómetro)). La reacción se terminó tras 10,5 minutos deteniendo el flujo de etileno al reactor y enfriando los contenidos a 30 °C, momento en el que el exceso de etileno

se liberó lentamente del reactor, enfriando los contenidos a 0 °C. El producto mezclado se transfirió a un matraz previamente pesado que contenía aproximadamente 1 g de etanol. La masa del producto producido (64,7 g) se recogió como diferencia de pesos antes y después de que los contenidos del reactor se añadieran al matraz con el etanol. Se analizó una muestra del producto líquido por CG-FID. (Ejemplo 3, Tabla 1).

5

#### Ejemplo 4

Un reactor de 600 ml equipado con un agitador (1700 rpm) se purgó 3 veces con argón mientras se calentaba a 80 °C. Después, el reactor se enfrió a 30 °C y se transfirió una solución de MAO (3,02 g, MAO al 10 % en peso) en 65,98 g de tolueno mediante una cánula de acero inoxidable al reactor, seguido de 86,7 g de tolueno. Después, el reactor se presurizó con hidrógeno (241 kPa (manómetro) (35 psig)) y etileno (1,5 MPa (manómetro) (15 atmósferas (manómetro))) y la temperatura se ajustó a 75 °C. El ligando 1 (8,20 mg, 0,0177 mmol) en 8,69 g de tolueno se añadió a acetilacetato de cromo (6,00 mg, 0,0172 mmol) en 8,69 g de tolueno en un hipovial. La mezcla se transfirió en etileno al reactor presurizado. Inmediatamente después, se añadió etileno para incrementar la presión del reactor a 4,1 MPa (manómetro) (40 atmósferas (manómetro)). La reacción se terminó tras 20 minutos deteniendo el flujo de etileno al reactor y enfriando los contenidos a 30 °C, momento en el que el exceso de etileno se liberó lentamente del reactor, enfriando los contenidos a 0 °C. El producto mezclado se transfirió a un matraz previamente pesado que contenía aproximadamente 1 g de etanol. La masa del producto producido (50,0 g) se tomó como diferencia de pesos antes y después de que los contenidos del reactor se añadieran al matraz con el etanol. Se analizó una muestra del producto líquido por CG-FID. (Ejemplo 4, Tabla 1).

#### Ejemplo 5

Un reactor de 600 ml equipado con un agitador con arrastre de gas (1700 rpm) se purgó 3 veces con argón mientras se calentaba a 50 °C. Después, el reactor se enfrió a 30 °C y se transfirió una solución de MAO (55,79 g, MAO al 10 % en peso) en 63,24 g de tolueno mediante una cánula de acero inoxidable al reactor, seguido de 86,7 g de tolueno. Después, el reactor se presurizó con hidrógeno (124 kPa (manómetro) (18 psig)) y etileno (1,5 MPa (manómetro) (15 atmósferas (manómetro))) y la temperatura se ajustó a 45 °C. El ligando 1 (15,81 mg, 0,0341 mmol) en 8,69 g de tolueno se añadió a acetilacetato de cromo (11,49 mg, 0,0329 mmol) en 8,68 g de tolueno en un hipovial. La mezcla se transfirió en etileno al reactor presurizado. Inmediatamente después, se añadió etileno para incrementar la presión del reactor a 2 MPa (manómetro) (20 atmósferas (manómetro)). La reacción se terminó tras 20 minutos deteniendo el flujo de etileno al reactor y enfriando los contenidos a 30 °C, momento en el que el exceso de etileno se liberó lentamente del reactor, enfriando los contenidos a 0 °C. El producto mezclado se transfirió a un matraz previamente pesado que contenía aproximadamente 1 g de etanol. La masa del producto producido (58,5 g) se tomó como diferencia de pesos antes y después de que los contenidos del reactor se añadieran al matraz con el etanol. Se analizó una muestra del producto líquido por CG-FID. (Ejemplo 5, Tabla 1).

#### Ejemplo 6

Un reactor de 600 ml equipado con un agitador con arrastre de gas (1700 rpm) se purgó 3 veces con argón mientras se calentaba a 80 °C. Después, el reactor se enfrió a 30 °C y se transfirió una solución de MAO (5,75 g, MAO al 10 % en peso) en 63,25 g de tolueno mediante una cánula de acero inoxidable al reactor, seguido de 86,7 g de tolueno. Después, el reactor se presurizó con hidrógeno (124 kPa (manómetro) (18 psig)) y etileno (1,5 MPa (manómetro) (15 atmósferas (manómetro))) y la temperatura se ajustó a 75 °C. El ligando 1 (14,60 mg, 0,0315 mmol) en 8,69 g de tolueno se añadió a acetilacetato de cromo (10,87 mg, 0,0311 mmol) en 8,68 g de tolueno en un hipovial. La mezcla se transfirió en etileno al reactor presurizado. Inmediatamente después, se añadió etileno para incrementar la presión del reactor a 2 MPa (manómetro) (20 atmósferas (manómetro)). La reacción se terminó tras 20 minutos deteniendo el flujo de etileno al reactor y enfriando los contenidos a 30 °C, momento en el que el exceso de etileno se liberó lentamente del reactor, y enfriando los contenidos a 0 °C. El producto mezclado se transfirió a un matraz previamente pesado que contenía aproximadamente 1 g de etanol. La masa del producto producido (16,5 g) se tomó como diferencia de pesos antes y después de que los contenidos del reactor se añadieran al matraz con el etanol. Se analizó una muestra del producto líquido por CG-FID. (Ejemplo 6, Tabla 1).

#### Ejemplo 7

Un reactor de 600 ml equipado con un agitador (1700 rpm) se purgó 3 veces con argón mientras se calentaba a 80 °C. Después, el reactor se enfrió a 30 °C y se transfirió una solución de MAO (2,88 g, MAO al 10 % en peso) en 66,12 g de tolueno mediante una cánula de acero inoxidable al reactor, seguido de 86,7 g de tolueno. Después, el reactor se presurizó con hidrógeno (269 kPa (manómetro) (39 psig)) y etileno (3,5 MPa (manómetro) (35 atmósferas (manómetro))) y la temperatura se ajustó a 45 °C. El ligando 2 (8,01 mg, 0,0166 mmol) en 8,69 g de tolueno se añadió a acetilacetato de cromo (5,76 mg, 0,0165 mmol) en 8,68 g de tolueno en un hipovial. La mezcla se transfirió en etileno al reactor presurizado. Inmediatamente después, se añadió etileno para incrementar la presión del reactor a 4,1 MPa (manómetro) (40 atmósferas (manómetro)). La reacción se terminó tras 13 minutos deteniendo el flujo de etileno al reactor y enfriando los contenidos a 30 °C, momento en el que el exceso de etileno se liberó lentamente del reactor, enfriando los contenidos a 0 °C. El producto mezclado se transfirió a un matraz previamente pesado que contenía aproximadamente 1 g de etanol. La masa del producto producido (65,4 g) se tomó como

65

diferencia de pesos antes y después de que los contenidos del reactor se añadieran al matraz con el etanol. Se analizó una muestra del producto líquido por CG-FID. (Ejemplo 7, Tabla 1).

#### Ejemplo 8

5 Un reactor de 600 ml equipado con un agitador (1700 rpm) se purgó 3 veces con argón mientras se calentaba a 80 °C. Después, el reactor se enfrió a 30 °C y una solución de MAO (2,87 g, MAO al 10 % en peso) en 66,13 g de tolueno se transfirió mediante una cánula de acero inoxidable al reactor, seguido de 86,7 g de tolueno. Después, el reactor se presurizó con hidrógeno (241 kPa (manómetro) (35 psig)) y etileno (3,5 MPa (manómetro) (35 atmósferas (manómetro))) y la temperatura se ajustó a 75 °C. El ligando 2 (8,01 mg, 0,0166 mmol) en 8,69 g de tolueno se añadió a acetilacetato de cromo (5,80 mg, 0,0166 mmol) en 8,68 g de tolueno en un hipovial. La mezcla se transfirió en etileno al reactor presurizado. Inmediatamente después, se añadió etileno para incrementar la presión del reactor a 4,1 MPa (manómetro) (40 atmósferas (manómetro)). La reacción se terminó tras 20 minutos deteniendo el flujo de etileno al reactor y enfriando los contenidos a 30 °C, momento en el que el exceso de etileno se liberó lentamente del reactor, enfriando los contenidos a 0 °C. El producto mezclado se transfirió a un matraz previamente pesado que contenía aproximadamente 1 g de etanol. La masa del producto producido (18,2 g) se tomó como diferencia de pesos antes y después de que los contenidos del reactor se añadieran al matraz con el etanol. Se analizó una muestra del producto líquido por CG-FID. (Ejemplo 8, Tabla 1).

#### Ejemplo 9

20 Un reactor de 600 ml equipado con un agitador (1700 rpm) se purgó 3 veces con argón mientras se calentaba a 80 °C. Después, el reactor se enfrió a 30 °C y una solución de MAO (2,88 g, MAO al 10 % en peso) en 66,12 g de tolueno se transfirió mediante una cánula de acero inoxidable al reactor, seguido de 86,7 g de tolueno. Después, el reactor se presurizó con hidrógeno (241 kPa (manómetro) (35 psig)) y etileno (3,5 MPa (manómetro) (35 atmósferas (manómetro))) y la temperatura se ajustó a 55 °C. El ligando 2 (7,96 mg, 0,0165 mmol) en 8,69 g de tolueno se añadió a acetilacetato de cromo (5,75 mg, 0,0165 mmol) en 8,68 g de tolueno en un hipovial. La mezcla se transfirió en etileno al reactor presurizado. Inmediatamente después, se añadió etileno para incrementar la presión del reactor a 4,1 MPa (manómetro) (40 atmósferas (manómetro)). La reacción se terminó tras 16 minutos deteniendo el flujo de etileno al reactor y enfriando los contenidos a 30 °C, momento en el que el exceso de etileno se liberó lentamente del reactor, enfriando los contenidos a 0 °C. El producto mezclado se transfirió a un matraz previamente pesado que contenía aproximadamente 1 g de etanol. La masa del producto producido (47,3 g) se tomó como diferencia de pesos antes y después de que los contenidos del reactor se añadieran al matraz con el etanol. Se analizó una muestra del producto líquido por CG-FID. (Ejemplo 9, Tabla 1).

35



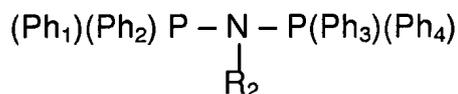
**Aplicabilidad industrial**

5 Se proporciona un nuevo ligando fósforo-nitrógeno-fósforo ("P-N-P"). Cada fósforo del ligando P-N-P está enlazado a dos grupos fenilo. Al menos uno de esos cuatro grupos fósforo contiene un sustituyente halógeno en una posición orto (es decir, en un átomo del anillo fenilo que es adyacente al enlace fósforo-fenilo) y al menos otro de estos grupos fenilo tiene únicamente hidrógeno unido a cada carbono en posición orto. El flúor es el sustituyente halógeno preferido. En combinación con i) una fuente de cromo y ii) un activador como metilalumoxano, el ligando puede usarse para oligomerizar etileno en una mezcla que contiene predominantemente octeno y hexeno lineales. El octeno y hexeno lineales son adecuados para una gran diversidad de usos finales, especialmente como comonomeros para la producción de copolímeros de etileno-alfa olefina.

10

## REIVINDICACIONES

1. Un ligando definido por la fórmula



5

en la que cada uno de Ph<sub>1</sub>, Ph<sub>2</sub>, Ph<sub>3</sub> y Ph<sub>4</sub> es un grupo fenilo enlazado a un átomo de fósforo, con las condiciones de que:

- 10 i) al menos uno de Ph<sub>1</sub>, Ph<sub>2</sub>, Ph<sub>3</sub> y Ph<sub>4</sub> esté sustituido en la posición orto con un halógeno seleccionado entre el grupo que consiste en flúor, bromo y cloro;  
 ii) al menos uno de Ph<sub>1</sub>, Ph<sub>2</sub>, Ph<sub>3</sub> y Ph<sub>4</sub> tenga únicamente hidrógeno enlazado a cada carbono en posición orto; y  
 iii) R<sub>2</sub> se seleccione entre el grupo que consiste en hidrógeno, hidrocarbilo C<sub>1-20</sub> y sililo.

15 2. El ligando de la reivindicación 1, en el que dicho halógeno es flúor.

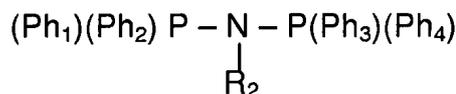
3. El ligando de la reivindicación 1, en el que R<sub>2</sub> es un hidrocarbilo C<sub>1-4</sub>.

20 4. El ligando de la reivindicación 3, en el que R<sub>2</sub> es isopropilo.

5. Un sistema catalizador que comprende:

- a) un metal de transición seleccionado entre el grupo que consiste en Cr, V, Ti, Ni y W;  
 b) Un ligando definido por la fórmula:

25



en la que cada uno de Ph<sub>1</sub>, Ph<sub>2</sub>, Ph<sub>3</sub> y Ph<sub>4</sub> es un grupo fenilo enlazado a un átomo de fósforo, con la condición de que:

30

- i) al menos uno de Ph<sub>1</sub>, Ph<sub>2</sub>, Ph<sub>3</sub> y Ph<sub>4</sub> esté sustituido en la posición orto con un halógeno seleccionado entre el grupo que consiste en flúor, bromo y cloro;  
 ii) al menos uno de Ph<sub>1</sub>, Ph<sub>2</sub>, Ph<sub>3</sub> y Ph<sub>4</sub> tenga únicamente hidrógeno enlazado a cada carbono en posición orto; y  
 35 iii) R<sub>2</sub> se seleccione entre el grupo que consiste en hidrógeno, hidrocarbilo C<sub>1-20</sub> y sililo; y

c) un activador.

40 6. Un proceso para la oligomerización de etileno que comprende poner en contacto el sistema catalizador de la reivindicación 5 con etileno en condiciones de oligomerización.

7. El proceso de la reivindicación 6 cuando se realiza a una temperatura de 10 °C a 300 °C y a una presión de 0,5 a 10 MPa (de 5 a 100 atmósferas).

45 8. El proceso de la reivindicación 6, en el que dicho metal de transición es Cr.

9. El proceso de la reivindicación 6, en el que dicho activador es metilaluminoxano.