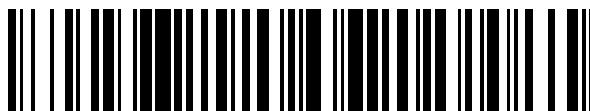


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 456 962**

51 Int. Cl.:

**B01J 31/18** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.03.2008 E 08733578 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.02.2014 EP 2139906**

54 Título: **Aminofosfina**

30 Prioridad:

**29.03.2007 CA 2583007**

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

**24.04.2014**

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;  
FAN, LIANGYOU y  
HENDERSON, LEE DOUGLAS**

74 Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

**ES 2 456 962 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

Aminofosfina

5 **Campo técnico**

La presente invención proporciona un nuevo ligando P-N-P. El ligando es útil en reacciones de oligomerización de etileno.

10 **Antecedentes de la técnica**

Las  $\alpha$ -olefinas se producen a nivel comercial mediante la oligomerización de etileno en presencia de un catalizador de alquilaluminio sencillo (en el denominado proceso de "crecimiento en cadena") o, como alternativa, en presencia de un catalizador de níquel organometálico (en el denominado proceso para olefinas superiores de Shell o proceso "SHOP"). Por lo general, ambos procesos dan lugar a un producto oligomérico en bruto que tiene una amplia distribución de  $\alpha$ -olefinas con un número par de átomos de carbono (es decir, buteno-1, hexeno-1, octeno-1, etc.). A continuación, normalmente, se separan las diversas  $\alpha$ -olefinas del producto oligomérico en bruto en una serie de columnas de destilación. El buteno-1 es generalmente la menos valiosa de estas olefinas, ya que también se produce en grandes cantidades como subproducto en diversos procesos de craqueo y refinado. El hexeno-1 y octeno-1 suelen tener precios relativamente altos debido a que estas olefinas tienen una gran demanda como comonomeros de polietileno de baja densidad lineal (LLDPE).

La tecnología para la trimerización selectiva de etileno en hexeno-1 ha adquirido recientemente un uso comercial como respuesta a la demanda de hexeno-1. La literatura de patentes desvela catalizadores que comprenden una fuente de cromo y un ligando de pirrolida como útiles para este proceso - véase, por ejemplo, la patente de EE.UU. Nº 5.198.563 (Reagen *et al.*, asignada a Phillips Petroleum).

Otra familia de catalizadores de trimerización muy activos es desvelada por Wass *et al.*, en el documento WO 02/04119 (en la actualidad patentes de EE.UU. Nº 7.143.633 y 6.800.702). Los catalizadores descritos por Wass *et al.* se forman a partir de una fuente de cromo y un ligando de difosfina quelante, y están descritos más detalladamente por Carter *et al.*, (*Chem. Comm.* 2002, pág. 858-9). Como se describe en el documento de *Chem. Comm.*, estos catalizadores comprenden preferentemente un ligando de difosfina en el que ambos átomos de fosfina están unidos a dos grupos fenilo, cada uno sustituido con un grupo *orto*-metoxi. Estos catalizadores producen hexeno-1 con alta actividad y alta selectividad.

Blann *et al.*, en los documentos WO04/056478 y WO 04/056479 (actualmente, US 2006/0229480 y US 2006/0173226), desvelan ligandos de difosfina/tetrafenilo similares. 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 "tetrafenilo" y difosfina reivindicados en la solicitud .480 no deben tener sustituyentes *orto* (de ningún tipo) en ninguno de los cuatro grupos fenilo, y los ligandos de "tetrafenilo" y difosfina reivindicados en .226 se caracterizan por tener un sustituyente polar en una posición *meta* o *para*. Ambos enfoques han demostrado reducir la cantidad de hexenos producidos y aumentar la cantidad de octeno (en comparación con los ligandos de Wass *et al.*). Sin embargo, la fracción de hexeno generalmente contiene una gran parte de hexenos internos, lo que no es deseable. Por lo tanto, los catalizadores basados en cromo que contienen los ligandos de Wass *et al.* normalmente producen más octeno (lo 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 elevada de olefinas internas.

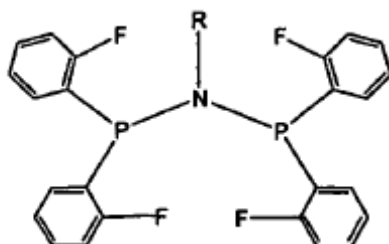
Las olefinas internas son contaminantes no deseados en las instalaciones de producción de polietileno de baja densidad lineal (LLDPE), porque las olefinas internas no se incorporan fácilmente al LLDPE con la mayoría de los catalizadores de metales de transición. Por lo tanto, es preferible eliminar/separar las olefinas internas de las  $\alpha$ -olefinas si la  $\alpha$ -olefina se va a usar en un proceso de LLDPE. Como los expertos en la materia apreciarán, es comparativamente difícil separar el hexeno-1 de los hexenos internos por destilación debido a los limitados puntos de ebullición de estas resinas de hexeno.

Bollmann A., *et al.* en "Ethylene Tetramerization: A New Route to Produce 1-Octene in Exceptionally High Selectivities" describen un proceso de una etapa para la tetramerización de etileno usando un sistema catalizador  $((R^2)_2P)_2NR^1$  de cromo activado con aluminóxano.

Por consiguiente, un proceso que produzca selectivamente una mezcla de hexeno-1 y octeno-1 con niveles muy bajos de olefinas internas representa una adición deseable a la técnica.

**Divulgación de la invención**

65 En una realización, la presente invención proporciona una nueva molécula definida por la fórmula:



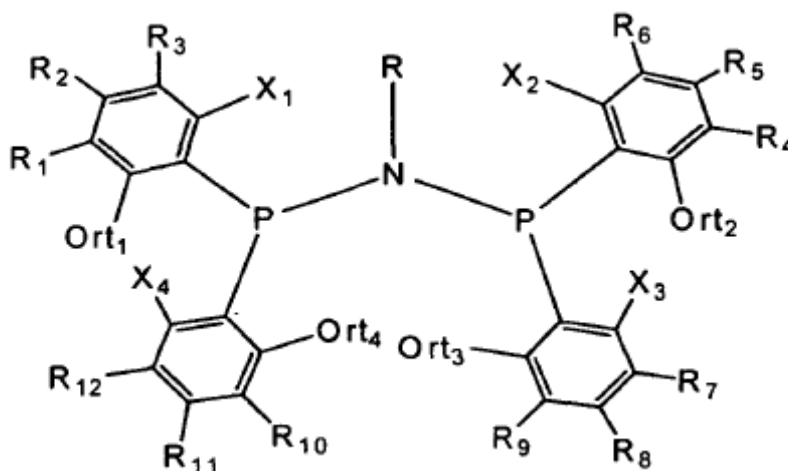
en la que R es isopropilo.

5 La molécula es particularmente adecuada para su uso como ligando en un proceso de oligomerización de etileno. Los posibles usos alternativos incluyen ligandos para reacciones de hidrogenación y/o hidroformilación.

10 Los intentos por producir la nueva molécula mediante reacciones de condensación convencionales (es decir, usando una amina precursora y un cloruro de difosfina precursor) no tuvieron éxito. Por consiguiente, otro aspecto de la presente divulgación proporciona una nueva ruta sintética para esta molécula. Una síntesis preferida usa una molécula definida por la fórmula (orto-F-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>PX, en la que X es cloro y bromo, y se describe más detalladamente en los ejemplos.

15 Otra realización de la presente invención proporciona un proceso de oligomerización de etileno. Un proceso para la oligomerización selectiva de etileno en una mezcla que comprende hexeno-1 y octeno-1, comprendiendo dicho proceso poner en contacto etileno en condiciones de reacción de oligomerización con un sistema catalizador para producir un producto de oligomerización que comprenda hexeno-1 y octeno-1, comprendiendo dicho sistema catalizador:

- 20 i) una fuente de cromo;  
ii) un ligando definido por la fórmula:



25 en la que cada uno de X<sub>1</sub> a X<sub>4</sub> se selecciona, de manera independiente, del grupo que consiste en F, Br o Cl; y cada R ort<sup>1</sup> a ort<sup>4</sup> y R<sub>1</sub> a R<sub>12</sub> se seleccionan, de manera independiente, del grupo que consiste en H y "sustituyentes no interferentes" (es decir, sustituyentes que no interfieren con la reacción de oligomerización);  
y  
iii) un activador.

30 En general, el ligando usado en el proceso de oligomerización de la presente invención tiene cuatro sustituyentes haluro *orto*; más específicamente, cada uno de los cuatro grupos fenilo tiene un sustituyente haluro *orto*. En el sentido más general, cada uno de ort<sup>1</sup> a ort<sup>4</sup>, X<sub>1</sub> a X<sub>4</sub> y R<sub>1</sub> a R<sub>12</sub> son hidrógeno o "sustituyentes no interferentes" (expresión que significa simplemente que los sustituyentes no interfieran con el proceso de oligomerización).

35 El proceso de oligomerización de la presente invención se puede llevar a cabo en condiciones de oligomerización convencionales. Una ventaja importante de la presente invención es que los productos de olefina pueden comprender una mezcla deseable de hexeno y octeno (en particular, más del 80 % en peso de etileno que se convierte en un producto líquido durante el proceso puede 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 es olefinas internas) cuando el proceso se lleva a cabo en condiciones de temperatura y presión preferidas.

**Mejor modo de llevar a cabo la invención****PARTE A. SISTEMA CATALIZADOR**

5 El sistema catalizador usado en el proceso de la presente invención debe contener tres componentes esenciales, concretamente:

- (i) una fuente de cromo;  
 (ii) ligando de aminodifosfina; y  
 10 (iii) un activador.

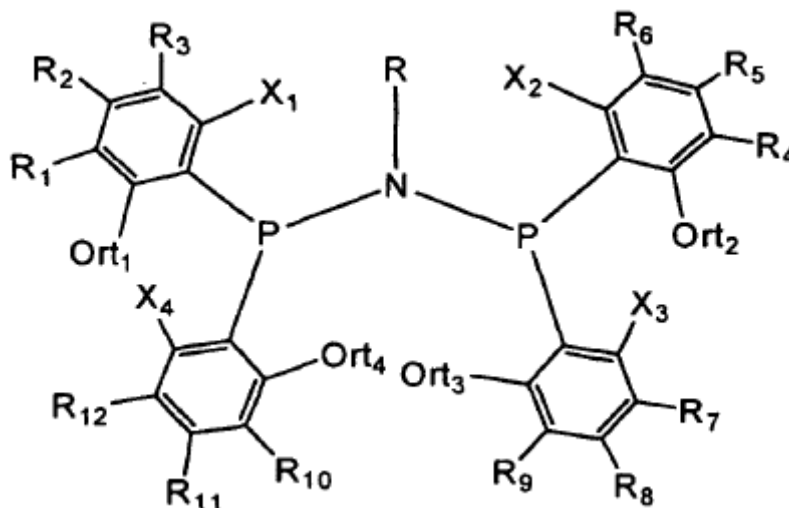
A continuación, se describen las formas preferidas de cada uno de estos componentes.

Fuente de cromo ("Componente (i)")

15 Se puede usar cualquier fuente de cromo que permita que el proceso de oligomerización de la presente invención tenga lugar. Las fuentes de cromo preferidas incluyen tricloruro de cromo; 2-etilhexanoato de cromo (III); acetilacetato de cromo (III) y complejos de carboxilo de cromo tales como hexacarboxilo de cromo.

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

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



25 en la que cada uno de  $X_1$  a  $X_4$  se selecciona, de manera independiente, del grupo que consiste en F, Br o Cl; y cada  $R_{ort^1}$  a  $ort^4$  y  $R_1$  a  $R_{12}$  se seleccionan, de manera independiente, del grupo que consiste en H y "sustituyentes no interferentes" (es decir, sustituyentes que no interfieren con la reacción de oligomerización);

Cada  $X_1$  a  $X_4$  es preferentemente flúor.

30 R es preferentemente un grupo hidrocarbilo que tiene de 1 a 30 átomos de carbono. Los grupos hidrocarbilo pueden contener sustituyentes heteroatómicos (que tienen un heteroátomo seleccionado entre O, N, P y S). Se prefieren los grupos alquilo simples que tienen de 1 a 12 átomos de carbono. El isopropilo es particularmente preferido.

35 Cada  $ort^1$  a  $ort^4$  se selecciona preferentemente del grupo que consiste en H, Br, Cl, F y grupos alquilo pequeños (que tienen de 1 a 3 átomos de carbono). El más preferido es H.

40 Cada  $R_1$  a  $R_{12}$  se selecciona, de manera independiente, del grupo que consiste en H, sustituyentes de hidrocarbilo que contienen de 1 a 30 átomos de carbono (sustituyentes hidrocarbilo que pueden contener heteroátomos seleccionados del grupo que consiste en O, N, P y S) y sustituyentes heteroatómicos (es decir, sustituyentes que están unidos al anillo de fenilo a través de un átomo de O, N, P o S) que contienen de 2 a 30 átomos. Es preferible que  $R_1$  a  $R_{12}$  no sean sustituyentes polares. Se prefiere especialmente que cada  $R_1$  a  $R_{12}$  se seleccione de entre H y alquilos  $C_1$  a  $C_6$  o arilos  $C_6$  a  $C_{12}$ .

Activador ("Componente (iii)")

45 El activador (componente (iii)) puede ser cualquier compuesto que genere un catalizador activo para la oligomerización de etileno con los componentes (i) y (ii). También se pueden usar 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 de sodio y similares. Los compuestos de organoaluminio adecuados incluyen compuestos de fórmula  $AlR_3$ , donde cada R es, de manera independiente, alquilo  $C_1$ - $C_{12}$ , oxígeno o haluro, y compuestos tales como  $LiAlH_4$  y similares. Los ejemplos incluyen trimetilaluminio (TMA), trietilaluminio (TEA), tri-isobutilaluminio (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 se pueden preparar mediante la adición controlada de agua a un compuesto de alquilaluminio, por ejemplo, trimetilaluminio. Dichos compuestos pueden ser lineales, cíclicos, armazones o mezclas de los mismos. En general, se cree que los alumoxanos disponibles en el mercado son mezclas de compuestos lineales y cíclicos. Los alumoxanos cíclicos se pueden representar mediante la fórmula  $[R^6AlO]_s$  y los alumoxanos lineales, mediante la fórmula  $R^7(R^8AlO)_s$ , en las que s es un número de aproximadamente 2 a 50, y en las que  $R^6$ ,  $R^7$  y  $R^8$  representan grupos hidrocarbilo, preferentemente grupos alquilo  $C_1$  a  $C_6$ , por ejemplo, grupos metilo, etilo o butilo. Se prefieren los alquilalumoxanos, especialmente, el metilalumoxano (MAO).

Los expertos en la materia reconocerán 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 tanto TMA como TIBA. En el presente documento, las cantidades de alquilalumoxano se citan generalmente basadas en los mol de aluminio (e incluyen dicho trialquilaluminio "libre").

Ejemplos de compuestos de organoboro adecuados son boroxinas,  $NaBH_4$ , trimetilboro, trietilboro, dimetilfenilamoniotetra(fenil)borato, tritiltetra(fenil)borato, trifenilboro, tetra(pentafluorofenil)borato de dimetilfenilamonio, tetraquis[(bis-3,5-trifluorometil)fenil]borato de sodio, tritiltetra(pentafluorofenil)borato y tris(pentafluorofenil)boro.

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

En la preparación de los sistemas catalizadores usados en la presente invención, la cantidad de compuesto activador por emplear se determina fácilmente mediante ensayos sencillos, por ejemplo, mediante la preparación de pequeñas muestras de ensayo que se pueden usar para oligomerizar pequeñas cantidades de etileno y, por lo tanto, para determinar la actividad del catalizador producido. En general, la cantidad empleada resulta ser suficiente para proporcionar de 0,5 a 1.000 mol de aluminio (o de boro) por mol de cromo. El MAO es el activador actualmente preferido. Se prefieren las proporciones molares de Al/Cr de 1/1 a 500/1.

## PARTE B. CONDICIONES DEL 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 lo más preferentemente de 10:1 a 1:10, en particular de 3:1-1:3. Generalmente, las cantidades de (i) y (ii) son aproximadamente iguales, es decir, una proporción de entre 1,5:1 y 1:1,5.

Los componentes (i)-(iii) del sistema catalizador utilizado en la presente invención se pueden añadir juntos de forma simultánea o secuencialmente, en cualquier orden, y en presencia o ausencia de etileno en cualquier disolvente adecuado, con el fin de dar un catalizador activo. Por ejemplo, los componentes (i), (ii) y (iii) y el etileno se pueden poner en contacto juntos de forma simultánea; o los componentes (i), (ii) y (iii) se pueden añadir juntos de forma simultánea o secuencialmente en cualquier orden, y luego ponerlos en contacto con el etileno; o los componentes (i) y (ii) se pueden añadir juntos para formar un complejo de metal-ligando aislable y luego añadirlos al componente (iii) y ponerlos en contacto con el etileno; o los componentes (i), (ii) y (iii) se pueden añadir juntos para formar un complejo de metal-ligando aislable y luego ponerlos en contacto con el etileno. Los disolventes adecuados para ponerlos en contacto los componentes del catalizador o sistema catalizador incluyen, pero sin limitación, disolventes hidrocarburos tales como heptano, tolueno, 1-hexeno y similares, y disolventes polares tales como dietiléter, tetrahidrofurano, acetonitrilo, diclorometano, cloroformo, clorobenceno, metanol, acetona y similares.

Los componentes del catalizador (i), (ii) y (iii) usados en la presente invención pueden no estar soportados o estar soportados sobre un material de soporte, por ejemplo, sílice, alúmina,  $MgCl_2$  o zirconia, o sobre un polímero, por ejemplo, polietileno, polipropileno, poliestireno o poli(aminoestireno). Si se desea, los catalizadores se pueden formar *in situ* en presencia del material de soporte, o se puede impregnar o mezclar previamente el material de soporte, simultánea o secuencialmente, con uno o más de los componentes del catalizador. La cantidad de material de soporte empleado puede variar ampliamente, por ejemplo, de 100.000 a 1 gramo por gramo de metal presente en el compuesto de metal de transición. En algunos casos, el material de soporte también puede actuar como un componente del compuesto activador (iii). Los ejemplos incluyen soportes que contienen restos de alumoxano.

La oligomerización se puede realizar en condiciones de fase de solución, fase de suspensión, fase gaseosa o fase en masa. Las temperaturas adecuadas varían de 10 °C a +300 °C, preferentemente de 10 °C a 100 °C, especialmente de 20 a 70 °C. Las presiones adecuadas son de la atmosférica a 81060 kPa (800 atmósferas (indicador)) preferentemente de 506,62 kPa a 10.132,5 kPa (5 atmósferas a 100 atmósferas), especialmente de 1.013,25 a 5.066,25 kPa (10 a 50 atmósferas).

Independientemente de las condiciones de proceso empleadas, por lo general, la oligomerización se lleva a cabo en condiciones que excluyen sustancialmente el oxígeno, agua y otros materiales que actúan como venenos del catalizador. Además, la oligomerización se puede llevar a cabo en presencia de aditivos para controlar la selectividad, mejorar la actividad y reducir la cantidad de polímero formado en los procesos de oligomerización. Los aditivos potencialmente adecuados incluyen, pero sin limitación, hidrógeno o una fuente de haluro.

Existe una serie de opciones para el reactor de oligomerización que incluye funcionamiento discontinuo, semidiscontinuo y continuo. Las reacciones de la presente invención se pueden llevar a cabo en una serie de condiciones de proceso que son muy evidentes para los expertos en la materia: como una reacción en fase líquida homogénea en presencia o ausencia de un diluyente de hidrocarburo inerte tal como tolueno o heptanos; como una reacción de dos fases líquida/líquida; como un proceso en suspensión en el que el catalizador está en una forma que muestra poca o ninguna solubilidad; como un proceso en masa en el que reactivos esencialmente puros y/o productos de olefina sirven como el medio dominante; como un proceso de fase gaseosa en el que al menos una parte del reactivo o producto/s de olefina son transportados hacia o desde una forma soportada del catalizador a través del estado gaseoso. El enfriamiento por evaporación a partir de uno o más monómeros o líquidos volátiles inertes es un método que se puede emplear para efectuar la eliminación del calor de la reacción. Las reacciones se pueden realizar en los tipos conocidos de reactores de fase gaseosa, tales como reactores de lecho circulante, de lecho agitado vertical u horizontalmente, de lecho fijo o de lecho fluidizado, reactores en fase líquida tales como de flujo de pistón, de tanque agitado de manera continua o reactores de bucle, o combinaciones de los mismos. Los expertos en la materia conocen una amplia selección de métodos para efectuar la separación y/o purificación de productos, reactivos y catalizadores, pudiéndose emplear: destilación, filtración, separación líquido-líquido, suspensión de decantación, extracción, etc. Uno o más de estos métodos se pueden realizar por separado de la reacción de oligomerización, o puede ser ventajoso integrar al menos algunos con la reacción; un ejemplo no limitante de esto sería un proceso que emplea destilación catalítica (o reactiva). También puede ser ventajoso un proceso que incluya más de un reactor, un sistema destructor de catalizadores entre los reactores o después del reactor final, o un reactor/separador/purificador integrado. Aunque todos los componentes catalizadores, reactivos, compuestos inertes y productos se podrían emplear en la presente invención una sola vez, a menudo es económicamente ventajoso reciclar uno o más de estos materiales. En el caso del sistema catalizador, esto podría requerir la reconstitución de uno o más de los componentes catalizadores para lograr el sistema catalizador activo. Está dentro del alcance de la presente invención que un producto de oligomerización también pueda servir como disolvente o diluyente. También se podrían emplear las mezclas de diluyentes o disolventes inertes. Los diluyentes o disolventes preferidos son hidrocarburos alifáticos y aromáticos e hidrocarburos halogenados tales como, por ejemplo, isobutano, pentano, tolueno, xileno, etilbenceno, cumeno, mesitileno, heptano, ciclohexano, metilciclohexano, 1-hexeno, 1-octeno, clorobenceno, diclorobenceno y similares, y las mezclas tales como Isopar<sup>TM</sup>.

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

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

En una realización muy preferida de la presente invención, el producto de oligomerización producido a partir de la presente invención se añade a una corriente de producto de otro proceso de fabricación de  $\alpha$ -olefinas para la separación en diferentes  $\alpha$ -olefinas. Como se ha descrito previamente, las "plantas de  $\alpha$ -olefinas convencionales" (en las que la expresión incluye i) aquellos procesos que producen  $\alpha$ -olefinas mediante un proceso de crecimiento en cadena usando un catalizador de alquilaluminio; ii) el proceso "SHOP" anteriormente mencionado; y iii) la producción de olefinas a partir del gas de síntesis usando el denominado proceso de Lurgi) tienen una serie de columnas de destilación para separar el "producto  $\alpha$  bruto" (es decir, una mezcla de  $\alpha$ -olefinas) en  $\alpha$ -olefinas (tales como buteno-1, hexeno-1 y octeno-1). El producto de hexeno-octeno mixto que se produce de acuerdo con la presente invención es muy adecuado para la adición/mezcla con un producto de  $\alpha$ -olefina bruto de una planta de  $\alpha$ -olefinas existente (o un "corte" o fracción del producto de dicha planta), porque el producto de hexeno-octeno mixto producido de acuerdo con la presente invención puede tener niveles muy bajos de olefinas internas. Por lo tanto, el producto de hexeno-octeno de la presente invención se puede separar fácilmente en las columnas de destilación existentes de las plantas de  $\alpha$ -olefinas (sin que suponga una gran carga para el funcionamiento de estas columnas de destilación que, de lo contrario, si supondría si la presente corriente de producto de hexeno-octeno contuviera

grandes cantidades de olefinas internas). Como se usa en el presente documento, se entiende que la expresión "producto líquido" se refiere a los oligómeros producidos mediante el proceso de la presente invención que tienen de 4 a (aproximadamente) 20 átomos de carbono.

- 5 El producto líquido del proceso de oligomerización de la presente invención consiste preferentemente en del 20 al 80 % en peso de octenos (especialmente, del 35 al 75 % en peso) de octenos y del 15 al 50 % en peso (especialmente, del 20 al 40 % en peso) de hexenos (donde todo el % en peso se calcula basado en el producto líquido en un 100 %).
- 10 El proceso de oligomerización preferido de la presente invención también se caracteriza por la producción de niveles muy bajos de olefinas internas (es decir, bajos niveles de hexeno-2, hexeno-3, octeno-2, octeno-3, etc.), siendo olefinas internas los niveles preferidos de menos del 10 % en peso (especialmente, menos del 5 % en peso) de los hexenos y octenos.
- 15 Una realización de la presente invención engloba el uso de los componentes (i) (ii) y (iii) en combinación con uno o más tipos de sistema catalizador de polimerización de olefinas (iv) para trimerizar etileno y, posteriormente, incorporar una porción del/de los producto/s de trimerización a un polímero superior.

- 20 El componente (iv) puede ser uno o más sistemas catalizadores de polimerización adecuados, cuyos ejemplos incluyen, pero sin limitación, catalizadores convencionales de Ziegler-Natta, catalizadores de metaloceno, catalizadores de monociclopentadienilo o "geometría restringida", catalizadores de fosfinimina, catalizadores de óxido de cromo soportados activados por calor (por ejemplo, catalizadores de tipo "Phillips"), catalizadores de polimerización de metales de transición finales (por ejemplo, catalizadores de níquel/paladio de diimina, difosfina y salicilaldimina, catalizadores de piridildiimina de hierro y cobalto y similares) y otros denominados "catalizadores de sitio único" (SSC).
- 25

- Los catalizadores de Ziegler-Natta, en general, consisten en dos componentes principales. Uno de los componentes es un alquilo o hidruro de un metal del Grupo I a III, lo más comúnmente  $\text{Al}(\text{Et})_3$  o  $\text{Al}(\text{iBu})_3$  o  $\text{Al}(\text{Et})_2\text{Cl}$ , pero englobando también los reactivos de Grignard, *n*-butil-litio o compuestos de dialquilcinc. El segundo componente es una sal de un metal de transición del Grupo IV a VIII, más comúnmente haluros de titanio o vanadio tales como  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{TiCl}_3$ ,  $\text{VCl}_3$  o  $\text{VOCl}_3$ . Los componentes catalizadores, cuando se mezclan, por lo general, en un disolvente de hidrocarburo, pueden formar un producto homogéneo o heterogéneo. Dichos catalizadores se pueden impregnar sobre un soporte, si se desea, mediante medios conocidos por los expertos en la materia y usarse así en cualquiera de los principales procesos conocidos para la catálisis de coordinación de poliolefinas tales como solución, suspensión y fase gaseosa. Además de los dos componentes principales descritos anteriormente, se pueden añadir cantidades de otros compuestos (normalmente, donantes de electrones) para modificar adicionalmente el comportamiento de polimerización o la actividad del catalizador.
- 30
- 35

- Los catalizadores de metaloceno, en general, consisten en complejos de metales de transición, más comúnmente basados en metales del Grupo IV, ligados con grupos del tipo ciclopentadienilo (Cp). Se conoce una amplia selección de estructuras de este tipo de catalizadores, incluyendo aquellas con grupos de tipo Cp sustituidos, ligados y/o que contienen heteroátomos, grupos Cp condensados a otros sistemas de anillos y similares. A menudo, se usan otros activadores adicionales, tales como boranos o alumoxano, y los catalizadores pueden estar soportados, si se desea.
- 40
- 45

- Los catalizadores de monociclopentadienilo o de "geometría restringida", en general, consisten en complejos de metales de transición, más comúnmente, basados en metales del Grupo IV, ligados con un grupo de tipo ciclopentadienilo (Cp) de tipo, a menudo ligado a un grupo donante adicional. Se conoce una amplia selección de estructuras de este tipo de catalizadores, incluyendo aquellas con grupos de tipo Cp sustituidos, ligados y/o que contienen heteroátomos, grupos Cp condensados a otros sistemas de anillos y una serie de grupos donantes adicionales ligados y no ligados, tales como amidas, aminas y alcóxidos. A menudo, se usan otros activadores adicionales, tales como boranos o alumoxano, y los catalizadores pueden estar soportados, si se desea.
- 50

- Un catalizador de tipo óxido de cromo activado por calor típico (Phillips) emplea una combinación de un material de soporte al que primero se ha añadido un material que contiene cromo en el que al menos parte del cromo se encuentra en estado hexavalente por calentamiento en presencia de oxígeno molecular. El soporte se compone generalmente del aproximadamente 80 al 100 % en peso de sílice, estando el resto, si lo hay, seleccionado del grupo que consiste en óxidos de metales refractarios tales como de aluminio, boro, magnesio, torio, zirconio, 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 entre sí o con sílice. El compuesto de cromo se añade normalmente al soporte como un compuesto de cromo (III) tal como el acetato o acetilacetato con el fin de evitar la toxicidad del cromo (VI). El catalizador en bruto se calcina entonces en aire a una temperatura de entre 250 y 1.000 °C durante un período de unos pocos segundos a varias horas. Esto convierte al menos parte del cromo en el estado hexavalente. La reducción del Cr (VI) en su forma activa normalmente tiene lugar en la reacción de polimerización, pero se puede realizar al final del ciclo de calcinación con CO a aproximadamente 350 °C. Se pueden añadir compuestos adicionales, tales como flúor, aluminio y/o titanio al catalizador de Phillips en bruto para
- 55
- 60
- 65

modificarlo.

Los catalizadores de metales de transición finales o de sitio único cubren una amplia selección de estructuras de catalizadores basadas en metales a través de la serie de transición.

5 El componente (iv) también puede comprender uno o más catalizadores o sistemas catalizadores de polimerización junto con uno o más catalizadores o sistemas catalizadores de oligomerización adicionales. Los catalizadores de oligomerización adecuados incluyen, pero sin limitación, aquellos que dimerizan (por ejemplo, catalizadores de dimerización de fosfinas y níquel) o trimerizan olefinas o, de lo contrario, oligomerizan olefinas en, por ejemplo, una  
10 distribución más amplia de 1-olefinas (por ejemplo, catalizadores de oligomerización de piridildiimina de hierro y cobalto).

15 El componente (iv) puede estar independiente soportado o no soportado. Cuando los componentes (i) y (ii) y, opcionalmente, (iii) están soportados, (iv) se puede soportar conjuntamente de manera secuencial en cualquier orden o simultáneamente en el mismo soporte, o puede estar sobre un soporte separado. Para algunas combinaciones, los componentes (i) e (iii) pueden ser parte del 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) contiene un activador de alumoxano, entonces este también puede ser el activador  
20 opcional (iii).

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

25 Para llevar a cabo primero la reacción de oligomerización, se podría realizar un proceso "en serie", y a continuación, pasar el producto de oligomerización a una reacción de polimerización. En el caso de un proceso "en serie", se podrían incorporar varias etapas de purificación, análisis y control para el producto oligomérico entre la trimerización y las etapas de reacción posteriores. También es posible el reciclaje entre los reactores configurados en serie. Un ejemplo de dicho proceso sería la oligomerización de etileno en un solo reactor con un catalizador que comprenda  
30 los componentes (i)-(iii), seguida de la copolimerización del producto de oligomerización con etileno en un reactor ligado separado para dar polietileno ramificado. Otro ejemplo sería la oligomerización de una corriente residual que contiene etileno de un proceso de polietileno, seguida de la introducción del producto de oligomerización de nuevo en el proceso de polietileno como un comonomero para la producción de polietileno ramificado.

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

40 Ambos enfoque "en serie" e "in situ" pueden ser adaptaciones de la tecnología de polimerización actual para las etapas del proceso que incluyen el componente (iv). Todos los principales procesos de polimerización de olefinas existentes, incluyendo los múltiples procesos de reactores, se consideran adaptables a este enfoque. Una adaptación es la incorporación de un lecho de catalizador de oligomerización a un bucle de reciclaje de un proceso de polimerización en fase gaseosa, que podría ser como una corriente lateral o de reciclaje del bucle principal de reciclaje de fluidización y/o del sistema de recuperación y reciclaje de desgasificación.  
45

Las condiciones de polimerización cuando está presente el componente (iv) pueden ser, por ejemplo, fase de solución, fase de suspensión, fase gaseosa o fase en masa, con temperaturas que varían de -100 °C a +300 °C, y a presiones de la atmosférica y superiores, en particular, de 151,98 a 5.066,25 kPa (1,5 a 50 atmósferas). Las condiciones de reacción, por lo general tienen un impacto significativo en las propiedades (por ejemplo, densidad,  
50 índice de fusión, rendimiento) del polímero que se está fabricando, y es probable que los requisitos del polímero dicten muchas de las variables de reacción. La temperatura de reacción, particularmente en procesos en los que es importante trabajar por debajo de la temperatura de sinterización del polímero, normal y preferentemente, se seleccionará principalmente para optimizar las condiciones de reacción de polimerización. Además, la polimerización o copolimerización se puede llevar a cabo en presencia de aditivos para controlar los pesos moleculares de los  
55 polímeros o copolímeros. El uso de gas hidrógeno como medio para controlar el peso molecular medio del polímero o copolímero se aplica generalmente al proceso de polimerización de la presente invención.

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

65 Una vez que se descarga del reactor el producto polimérico, se elimina sustancialmente, o se desgasifica, cualquier hidrocarburo asociado o absorbido del polímero mediante, por ejemplo, la liberación de presión o la purga de gas



usando vapor fresco o reciclado, nitrógeno o hidrocarburos ligeros (tales como de etileno). Los hidrocarburos gaseosos o líquidos recuperados se pueden reciclar para un sistema de purificación o la zona de polimerización.

5 En el proceso de polimerización en fase de suspensión, el diluyente de polimerización es compatible con el/los  
polímero/s y 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 bucle entero de líquido, por ejemplo, del tipo tan conocido en la fabricación  
de polietileno mediante el proceso de Phillips. Cuando el proceso de polimerización de la presente invención se lleva  
10 a cabo en condiciones de suspensión, la polimerización se lleva a cabo preferentemente a una temperatura superior  
a 0 °C, lo más preferentemente superior a 15 °C. En condiciones de suspensión, la temperatura de polimerización se  
mantiene preferentemente por debajo de la temperatura a la que el polímero comienza a ablandarse o sinterizarse  
en presencia del diluyente de polimerización. Si se permite que la temperatura ascienda por encima de la última  
temperatura, se puede ensuciar el reactor. El ajuste de la polimerización dentro de estos intervalos de temperatura  
15 definidos puede proporcionar un medio útil para controlar el peso molecular medio del polímero producido. Un medio  
más útil para controlar el peso molecular es llevar a cabo la polimerización en presencia de gas de hidrógeno que  
actúe como agente de transferencia en cadena. Generalmente, cuanto mayor es la concentración de hidrógeno  
empleada, más bajo es el peso molecular medio del polímero producido.

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

Los métodos para poner en marcha procesos de polimerización en fase gaseosa son bien conocidos en la técnica.  
Dichos métodos generalmente suponen la agitación (por ejemplo, mediante agitación, vibración o fluidificación) de  
25 un lecho de catalizador, o un lecho del polímero diana (es decir, polímero que tiene las mismas propiedades o  
propiedades físicas similares a las del polímero que se desea fabricar en el proceso de polimerización) que contiene  
un catalizador, y el suministro en el mismo de una corriente de monómero (en condiciones tales que al menos parte  
del monómero se polimerice en contacto con el catalizador en el lecho. El lecho generalmente se enfría mediante la  
adición de gas frío (por ejemplo, monómero gaseoso reciclado) y/o líquido volátil (por ejemplo, un hidrocarburo inerte  
30 volátil o un monómero gaseoso que se ha condensado para formar un líquido). El polímero producido en, y aislado  
de, los procesos en fase gaseosa forma directamente un sólido en la zona de polimerización y está libre o  
sustancialmente libre de líquido. Como es bien conocido por los expertos en la materia, si se deja que entre líquido  
en la zona de polimerización de un proceso de polimerización en fase gaseosa, la cantidad de líquido de la zona de  
polimerización es pequeña en relación con la cantidad de polímero presente. Esto es lo contrario de lo que ocurre en  
los procesos de "fase de solución", en los que el polímero se forma disuelto en un disolvente, y los procesos de "fase  
35 de suspensión", en los que el polímero se forma como una suspensión en un diluyente líquido.

El proceso de fase gaseosa se puede realizar en condiciones discontinuas, semidiscontinuas o las denominadas  
condiciones "continuas". Se prefiere trabajar en condiciones tales que el monómero se recicle continuamente a una  
zona de polimerización agitada que contenga catalizador de polimerización, proporcionándose la composición del  
40 monómero para reemplazar el monómero polimerizado, y retirándose de manera continua o intermitente el polímero  
producido de la zona de polimerización a una velocidad comparable a la velocidad de formación del polímero, siendo  
el catalizador recién preparado añadido a la zona de polimerización para sustituir el catalizador extraído de la zona  
de polimerización con el polímero producido.

45 Los métodos para llevar a cabo procesos de lecho fluidizado en fase gaseosa para la fabricación de polietileno,  
copolímeros de etileno y polipropileno son bien conocidos en la técnica. El proceso se puede realizar, por ejemplo,  
en un reactor cilíndrico vertical dotado de una placa de distribución perforada para soportar el lecho y distribuir la  
corriente entrante de gas de fluidización a través del lecho. El gas de fluidización que circula a través del lecho sirve  
para retirar el calor de polimerización del lecho y suministrar monómero para la polimerización en el lecho. Así pues,  
50 el gas de fluidización comprende generalmente el/los monómero/s 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 que emerge de la  
parte superior del lecho se llevó opcionalmente a través de una zona de reducción de la velocidad (esta puede ser  
una porción cilíndrica del reactor que tiene un diámetro más amplio) y, si se desea, un ciclón y/o filtros para retener  
55 partículas sólidas finas de la corriente de gas. Luego el gas caliente es conducido a un intercambiador térmico para  
eliminar al menos parte del calor de polimerización. Los catalizadores se cargan preferentemente de forma continua  
o a intervalos regulares en el lecho. En el arranque del proceso, el lecho comprende polímero fluidificable que  
preferentemente es similar al polímero diana. El polímero se produce de manera continua dentro del lecho mediante  
la polimerización del/ de los monómero/s. Preferentemente, se proporcionan medios para descargar polímero del  
60 lecho de forma continua o a intervalos regulares para mantener el lecho fluidizado a la altura deseada. El proceso  
generalmente se realiza a presión relativamente baja, por ejemplo, de 1.013,25 a 5.066,25 kPa (10 a 50 atmósferas),  
y a temperaturas, por ejemplo, de entre 50 y 135 °C. La temperatura del lecho se mantiene por debajo de la  
temperatura de sinterización del polímero fluidizado para evitar los problemas de aglomeración.

65 En el proceso de lecho fluidizado en fase gaseosa para la polimerización de olefinas, el calor desprendido por la  
reacción de polimerización exotérmica normalmente se retira de la zona de polimerización (es decir, el lecho

fluidizado) por medio de la corriente de gas de fluidización como se ha descrito anteriormente. El gas del reactor caliente que emerge de la parte superior del lecho es conducido a través de uno o más intercambiadores térmicos en los que el gas se enfría. El gas del reactor enfriado, junto con cualquier gas de reposición, se recicla hacia la base del lecho. En el proceso de polimerización de lecho fluidizado en fase gaseosa de la presente invención, es deseable proporcionar un enfriamiento adicional del lecho (y mejorar así el rendimiento espacio-tiempo del proceso) mediante el suministro de un líquido volátil al lecho en condiciones tales que el líquido se evapore en el lecho, absorbiendo así el calor adicional de la polimerización del lecho por el efecto de "calor latente de evaporación". Cuando el gas de reciclaje caliente del lecho entra en el intercambiador térmico, el líquido volátil se puede condensar. En una realización de la presente invención, el líquido volátil se separa del gas de reciclaje y se reintroduce por separado en el lecho. Así pues, por ejemplo, el líquido volátil se puede separar y pulverizar en el lecho. En otra realización de la presente invención, el líquido volátil se recicla hacia el lecho con el gas de reciclaje. Por lo tanto, el líquido volátil se puede condensar de la corriente de gas de fluidización que emerge del reactor y se puede reciclar hacia el lecho con gas de reciclaje, o se puede separar del gas de reciclaje, y luego volver al lecho.

Se puede prever una serie de opciones de 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 polimerización posterior se realizan en reactores separados, pero conectados, y procesos "in situ", en los que ambas etapas de reacción se llevan a cabo en el mismo reactor.

En caso de realizarse un proceso de polimerización "in situ" en fase gaseosa, el componente (iv) se puede introducir, por ejemplo, en la zona de reacción de polimerización en forma líquida, por ejemplo, como una solución en un diluyente líquido sustancialmente inerte. Los componentes (i)-(iv) se pueden añadir de forma independiente a cualquier parte del reactor de polimerización simultánea o secuencialmente, juntos o por separado. En estas circunstancias, se prefiere que el líquido que contiene el/los componente/s se pulverice en forma de finas gotitas en la zona de polimerización. El diámetro de las gotitas se encuentra preferentemente en el intervalo de 1 a 1.000 micrómetros.

Aunque generalmente no se requiere, al finalizar la polimerización o la copolimerización, o cuando se desee terminar la polimerización o la copolimerización, o desactivar al menos temporalmente el catalizador o el componente catalizador de la presente invención, el catalizador se puede poner en contacto con agua, alcoholes, acetona u otros desactivadores de catalizadores adecuados de una manera conocida por los expertos en la materia.

Hay una selección de polímeros de polietileno que se considera accesible incluyendo el polietileno de alta densidad, polietileno de densidad media, polietileno de baja densidad, polietileno de ultra baja densidad y materiales elastoméricos. Son de particular importancia los polímeros que tienen una densidad en el intervalo de 0,91 a 0,93 gramos por centímetro cúbico ( $\text{g/cm}^3$ ), denominados generalmente en la técnica polietileno lineal de baja densidad. Dichos polímeros y copolímeros se usan extensivamente en la fabricación de película soplada o colada flexible.

Dependiendo del uso del producto polimérico, normalmente, se incorporan pequeñas cantidades de aditivos a la formulación polimérica tales como captadores de ácidos, antioxidantes, estabilizantes y similares. Generalmente, estos aditivos se incorporan a niveles de aproximadamente 25 a 2.000 partes por millón en peso (ppm), normalmente de aproximadamente 50 a aproximadamente 1.000 ppm, y más normalmente de 400 a 1.000 ppm, basado en el polímero. En el uso, los polímeros o copolímeros fabricados de acuerdo con la invención en forma de polvo convencionalmente se preparan en microgránulos. Los ejemplos de usos para las composiciones poliméricas fabricadas de acuerdo con la invención incluyen el uso para formar fibras, películas extruidas, cintas, bandas unidas por hilado, productos moldeados o termoformados, y similares. Los polímeros se pueden soplar o colar en películas, o se pueden usar para la fabricación de varios de artículos moldeados o extruidos, tales como tuberías y recipientes tales como botellas o bidones. Los envases de aditivos específicos para cada aplicación se pueden seleccionar como se conoce en la técnica. Los ejemplos de aditivos suplementarios incluyen agentes de deslizamiento, anti-bloques, antiestáticos, agentes de desmoldeo, antioxidantes primarios y secundarios, clarificadores, nucleantes, estabilizadores UV, y similares. Las clases de aditivos son bien conocidas en la técnica e incluyen antioxidantes de fosfito, antioxidantes de hidroxilamina (tal como *N,N*-dialquilhidroxilamina) y óxido de amina (tal como óxido de dialquilmethylamina), estabilizadores de luz (UV) de amina impedida, estabilizadores fenólicos, estabilizadores de benzofuranona, y similares.

También se pueden añadir cargas tales como sílice, fibras de vidrio, talco, y similares, agentes de nucleación y colorantes a las composiciones poliméricas, como se conoce por la técnica.

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

### Ejemplos

En los ejemplos, se usan las siguientes abreviaturas:

A = unidades Angstrom

RMN = resonancia magnética nuclear

Et = etilo

Bu = butilo

iPr = isopropilo

5 c\* = comparativo

rpm = revoluciones por minuto

CG = cromatografía gaseosa

R<sub>x</sub> = reacción

p = peso

10 C<sub>4</sub> = butenos

C<sub>6</sub> = hexenos

C<sub>8</sub> = octenos

PE = polietileno

## 15 Síntesis de ligandos

### General

20 Todas las reacciones que implican compuestos sensibles al aire y/o a la humedad se llevaron a cabo en atmósfera de nitrógeno usando técnicas convencionales de Schlenk o cánula, o en una caja de manipulación con guantes. Los disolventes de reacción se purificaron antes de su uso (por ejemplo, mediante destilación) y se almacenaron sobre tamices 4 A activados. Se adquirieron dietilamina, trietilamina e isopropilamina en Aldrich y se secaron sobre tamices moleculares 4 A antes de su uso. Se adquirieron 1-bromo-2-fluoro-benceno, tricloruro de fósforo (PCl<sub>3</sub>), gas de cloruro de hidrógeno y *n*-butil-litio en Aldrich y se usaron como se recibieron. El metalumoxano (MAO), Al al 10 %  
25 en peso en tolueno, se adquirió en Akzo y se usó como se recibió. Se adquirieron disolventes deuterados (tolueno-d<sub>8</sub>, THF-d<sub>8</sub>) y se almacenaron sobre tamices 4 A. Los espectros de RMN se registraron en un espectrómetro Bruker de 300 MHz (300,1 MHz para <sup>1</sup>H; 121,5 MHz para <sup>31</sup>P, 282,4 para <sup>19</sup>F).

### Preparación de Et<sub>3</sub>NPCl<sub>2</sub>

30 Se añadió Et<sub>2</sub>NH (50,00 mmol, 5,17 ml) gota a gota a una solución de PCl<sub>3</sub> (25,00 mmol, 2,18 ml) en dietiléter (de aquí en adelante, se denominará éter) (200 ml) a -78 °C. Tras la adición, se retiró el baño frío y se dejó calentar la suspensión hasta la temperatura ambiente durante 2 horas. Se filtró la suspensión, y el filtrado se bombeó a sequedad. Se destiló el residuo (500 micrómetros, 55 °C), dando el producto con un rendimiento cuantitativo. RMN de <sup>1</sup>H (δ, tolueno-d<sub>8</sub>): 2,66 (doblete de cuartetos a, 4H, J<sub>PH</sub> = 13 Hz, J<sub>HH</sub> = 7 Hz), 0,75 (tripleto, 6H, J = 7 Hz).  
35

### Preparación de (orto-F-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>P-NET<sub>2</sub>

40 A una solución de *n*-BuLi (17,00 ml de solución en hexano de *n*-BuLi 1,6 M, 27,18 mmol) en éter (100 ml) mantenida a -85 °C, se añadió gota a gota una solución de 1-bromo-2-fluorobenceno (4,76 g, 27,18 mmol) en éter (40 ml) durante 2 horas. Después de la adición, se agitó el matraz de reacción durante 1 hora a -78 °C, generando una suspensión blanca. A continuación, se añadió Et<sub>2</sub>NPCl<sub>2</sub> (2,36 g, 13,58 mmol) en éter (20 ml) muy lentamente mientras que se mantenía la temperatura de reacción a -85 °C. Se dejó calentar la reacción hasta -10 °C durante una noche. Entonces, se añadió tolueno (10 ml) al matraz de reacción y se eliminaron los compuestos volátiles al vacío. Se extrajo el residuo con tolueno y la solución se bombeó a sequedad. Se destiló el producto en bruto (300 micrómetros, 100 °C), produciendo 3,78 g (95 %) de producto. RMN de <sup>1</sup>H (δ, tolueno-d<sub>8</sub>): 7,40-7,01 (4 multipletes intensos iguales, 8H), 3,11 (dobletes de cuarteto, 4H, J<sub>PH</sub> = 13 Hz, J<sub>HH</sub> = 7 Hz), 0,97 (tripleto, 6H, J = 7 Hz). RMN de <sup>19</sup>F (δ, tolueno-d<sub>8</sub>): -163,21 (doblete de multipletes, J = 48 Hz). EM-CG. M\* = 293.  
45

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

50 Se introdujo HCl(g) anhidro en el espacio de cabeza de una solución etérea (100 ml) de (orto-F-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)P-Net<sub>2</sub> (3,73 g, 12,70 mmol) a una presión de 20,68 kPa (3 psi). Inmediatamente, se formó un precipitado blanco. Se agitó la reacción durante un período adicional de 0,5 horas momento en el cual se bombeó la suspensión a sequedad para eliminar los volátiles. Se volvió a suspender el residuo en éter (100 ml) y se filtró. Se bombeó el filtrado a sequedad, produciendo (orto-F-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>PCl en forma de un aceite incoloro con un rendimiento cuantitativo. RMN de <sup>1</sup>H (δ, tolueno-d<sub>8</sub>): 7,60 (m, 4H), 7,20 (m, 2H), 7,08 (m, 2H). RMN de <sup>19</sup>F (δ, tolueno-d<sub>8</sub>): -106,94 (doblete de multipletes, J = 67 Hz).  
55

### Preparación de (orto-F-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>PNH(i-Pr)

60 A una solución de (orto-F-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)PCl (1,00 g, 3,90 mmol) en éter (50 ml) y NET<sub>3</sub> (3 ml), se añadió una solución etérea de *i*-PrNH<sub>2</sub> (0,42 ml, 4,90 mmol) a -5 °C. Se observó precipitado inmediato. Se agitó la suspensión durante 3 horas y se filtró. Se bombeó el filtrado a sequedad, dando un aceite incoloro de (orto-F-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)PNH(*i*-Pr) con un rendimiento  
65 cuantitativo. RMN de <sup>1</sup>H (δ, tolueno-d<sub>8</sub>): 7,42 (m, 2H), 7,30 (m, 2H), 7,11 (m, 2H), 6,96 (m, 2H), 3,30 (septeto, 1H, J =

7 Hz), 2,86 (s ancho, 1H), 1,15 (d, 6H, J = 7 Hz). RMN de  $^{19}\text{F}$  ( $\delta$ , tolueno- $d_8$ ): -109,85 (doblete de multipletes, J = 40 Hz). EM-CG,  $M^+$  = 279.

#### Preparación de $(orto\text{-F-C}_6\text{H}_4)_2\text{PN}(i\text{-Pr})\text{P}(orto\text{-F-C}_2\text{H}_4)_2$

5 A una solución de  $(orto\text{-F-C}_6\text{H}_4)_2\text{PNH}(i\text{-Pr})$  (3,90 mmol) [preparada a partir de  $1\text{-PrNH}_2$  y  $(orto\text{-F-C}_6\text{H}_4)_2\text{PCI}$  (1,00 g, 3,90 mmol)] en éter (100 ml) mantenida a  $-70\text{ }^\circ\text{C}$ , se añadió gota a gota una solución de  $n\text{-BuLi}$  (2,43 ml de solución en hexano de  $n\text{-BuLi}$  1,6 M, 3,90 mmol). Se agitó la mezcla a  $-70\text{ }^\circ\text{C}$  durante 1 hora y se dejó calentar hasta  $-10\text{ }^\circ\text{C}$  en un baño de agua fría (2 horas). Se volvió a enfriar la solución hasta  $-70\text{ }^\circ\text{C}$  y se añadió lentamente  $(orto\text{-F-C}_6\text{H}_4)_2\text{PCI}$  (1,00 g, 3,90 mmol). Se agitó la solución durante 1 hora a  $-70\text{ }^\circ\text{C}$  y se dejó calentar lentamente hasta la temperatura ambiente, formándose un precipitado de color blanco. Se bombeó la suspensión a sequedad, y se extrajo el residuo con tolueno y se filtró. Se bombeó el filtrado a sequedad y se recristalizó en heptano a  $-70\text{ }^\circ\text{C}$  (2 veces), produciéndose 1,13 g (58 %) de producto. A temperatura ambiente, este material era un aceite que contenía tanto el ligando deseado  $(orto\text{-F-C}_6\text{H}_4)_2\text{PN}(i\text{-Pr})\text{P}(orto\text{-F-C}_2\text{H}_4)_2$  como su isómero  $(orto\text{-F-C}_6\text{H}_4)_2\text{P}[\text{N}(i\text{-Pr})\text{P}(orto\text{-F-C}_6\text{H}_4)_2]$ . Se calentó una solución en tolueno de esta mezcla y 50 mg de  $(orto\text{-F-C}_6\text{H}_4)_2\text{PCI}$  hasta  $65\text{ }^\circ\text{C}$  durante tres horas para convertir el isómero en la ligando deseado. RMN de  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , tolueno- $d_8$ ): 7,35 (m, 8H), 7,10 (m, 4H), 6,96 (m, 4H), 3,94 (m, 1 H), 1,24 (d, 6H, J = 7 Hz). RMN de  $^{19}\text{F}$  ( $\delta$ , tolueno- $d_8$ ): -104,2 (s ancho).

20 En un procedimiento más preferido, las etapas iniciales de la síntesis se llevan a cabo en pentano a  $-5\text{ }^\circ\text{C}$  (en lugar de éter) con un 10 % más del  $(orto\text{-F-C}_6\text{H}_4)_2\text{PCI}$  (de otro modo, como se ha descrito anteriormente). Este procedimiento preferido permite la formación de  $(orto\text{-F-C}_6\text{H}_4)_2\text{PN}(i\text{-Pr})\text{P}(orto\text{-F-C}_2\text{H}_4)_2$  a un alto rendimiento (esencialmente cuantitativo) y sin la etapa final de calentamiento en tolueno.

25  $(orto\text{-F-C}_6\text{H}_4)_2\text{PN}(i\text{-Pr})\text{P}(orto\text{-F-C}_2\text{H}_4)_2$  es una molécula nueva y se reivindica, en sí, en la reivindicación 1.

### Reacciones de oligomerización

#### Ejemplo 1

30 Se purgó un reactor de 600 ml dotado de un agitador de gas arrastrado (1.700 rpm) 3 veces con argón mientras se calentaba a  $50\text{ }^\circ\text{C}$ . A continuación, se enfrió el reactor hasta  $30\text{ }^\circ\text{C}$  y se transfirió una solución de MAO (11,72 g, 10 % en peso de Al) en 57,31 g de tolueno, seguida de 86,7 g de tolueno a través de una cánula de acero inoxidable al reactor. Entonces, se presurizó el reactor con etileno [1.519,87 kPa (15 atmósferas (indicador))] y se ajustó la temperatura hasta  $45\text{ }^\circ\text{C}$ . Se añadió bis(di- $(orto\text{-fluorofenil})\text{fosfin}$ )- $i$ -propilamina (33,4 mg, 0,067 mmol) en 8,69 g de tolueno a acetilacetato de cromo (22,9 mg, 0,066 mmol) en 8,68 g de tolueno en un hipovial. Se sometió la mezcla a ultrasonidos a temperatura ambiente durante 1 minuto y luego se transfirió bajo etileno al reactor a presión. Inmediatamente después, se añadió más etileno para aumentar la presión del reactor hasta 2.026,5 kPa [20 atmósferas (indicador)]. Se detuvo la reacción tras 12 minutos deteniendo el flujo de etileno hacia el reactor y enfriando el contenido hasta  $30\text{ }^\circ\text{C}$ , momento en el que se liberó el etileno en exceso lentamente del reactor enfriando el contenido hasta  $0\text{ }^\circ\text{C}$ . Se transfirió la mezcla resultante a un matraz previamente pesado que contenía 1 g de etanol. Se analizó una mezcla de producto líquido mediante CG. Se recogieron los productos sólidos, se pesaron y se secaron a temperatura ambiente. La masa del producto total se obtuvo sumando el peso de líquido y las fracciones sólidas húmedas (50,2 50 g) (Ejemplo 1, Tabla 1).

#### Ejemplo 2

45 Se purgó un reactor de 600 ml dotado de un agitador de gas arrastrado (1.700 rpm) 3 veces con argón mientras se calentaba a  $75\text{ }^\circ\text{C}$ . A continuación, se enfrió el reactor hasta  $30\text{ }^\circ\text{C}$  y se transfirió una solución de MAO (11,69 g, 10 % en peso de Al) en 57,41 g tolueno, seguida de 86,62 g de tolueno a través de una cánula de acero inoxidable al reactor. Entonces, se presurizó el reactor con etileno [1.519,87 kPa (15 atmósferas (indicador))] y se ajustó la temperatura hasta  $70\text{ }^\circ\text{C}$ . Se añadió bis(di- $(orto\text{-fluorofenil})\text{fosfin}$ )- $i$ -propilamina (33,5 mg, 0,067 mmol) en 8,69 g de tolueno a acetilacetato de cromo (22,8 mg, 0,065 mmol) en 8,70 g de tolueno en un hipovial. Se sometió la mezcla a ultrasonidos a temperatura ambiente durante 1 minuto y luego se transfirió bajo etileno al reactor a presión. Inmediatamente después, se añadió más etileno para aumentar la presión del reactor hasta 2.026,5 kPa [20 atmósferas (indicador)]. Se detuvo la reacción tras 21 minutos deteniendo el flujo de etileno hacia el reactor y enfriando el contenido hasta  $30\text{ }^\circ\text{C}$ , momento en el que se liberó el etileno en exceso lentamente del reactor enfriando el contenido hasta  $0\text{ }^\circ\text{C}$ . Se transfirió la mezcla resultante a un matraz previamente pesado que contenía 1 g de etanol. Se analizó una mezcla de producto líquido mediante CG. Se recogieron los productos sólidos, se pesaron y se secaron a temperatura ambiente. La masa del producto total se obtuvo sumando el peso de líquido y las fracciones sólidas húmedas (28,0 g) (Ejemplo 2, Tabla 1).

#### Ejemplo 3

65 Se purgó un reactor de 600 ml dotado de un agitador de gas arrastrado (1.700 rpm) 3 veces con argón mientras se calentaba a  $50\text{ }^\circ\text{C}$ . A continuación, se enfrió el reactor hasta  $30\text{ }^\circ\text{C}$  y se transfirió una solución de MAO (11,70 g, 10 % en peso de Al) en 57,32 g tolueno, seguida de 86,7 g de tolueno a través de una cánula de acero inoxidable al

reactor. Entonces, se presurizó el reactor con etileno [3.546,37 kPa (35 atmósferas (indicador))] y se ajustó la temperatura hasta 45 °C. Se añadió bis(di-(*orto*-fluorofenil)fosfin)-*i*-propilamina (33,5 mg, 0,067 mmol) en 8,70 g de tolueno a acetilacetato de cromo (22,8 mg, 0,065 mmol) en 8,68 g de tolueno en un hipovial. Se sometió la mezcla a ultrasonidos a temperatura ambiente durante 1 minuto y luego se transfirió bajo etileno al reactor a presión.

5 Inmediatamente después, se añadió más etileno para aumentar la presión del reactor hasta 4.053 kPa [40 atmósferas (indicador)]. Se detuvo la reacción tras 5 minutos deteniendo el flujo de etileno hacia el reactor y enfriando el contenido hasta 30 °C, momento en el que se liberó el etileno en exceso lentamente del reactor enfriando el contenido hasta 0 °C. Se transfirió la mezcla resultante a un matraz previamente pesado que contenía 1 g de etanol. Se analizó una mezcla de producto líquido mediante CG. Se recogieron los productos sólidos, se

10 pesaron y se secaron a temperatura ambiente. La masa del producto total se obtuvo sumando el peso de líquido y las fracciones sólidas húmedas (47,2 g) (Ejemplo 3, Tabla 1).

#### Ejemplo 4

15 Se purgó un reactor de 600 ml dotado de un agitador de gas arrastrado (1.700 rpm) 3 veces con argón mientras se calentaba a 50 °C. A continuación, se enfrió el reactor hasta 30 °C y se transfirió una solución de MAO (5,90 g, 10 % en peso de Al) en 63,22 g de tolueno, seguida de 86,62 g de tolueno a través de una cánula de acero inoxidable al reactor. Entonces, se presurizó el reactor con etileno [3.546,37 kPa (35 atmósferas (indicador))] y se ajustó la temperatura hasta 45 °C. Se añadió bis(di-(*orto*-fluorofenil)fosfin)-*i*-propilamina (17,42 mg, 0,035 mmol) en 8,69 g de

20 tolueno a acetilacetato de cromo (11,78 mg, 0,034 mmol) en 8,69 g de tolueno en un hipovial. Se sometió la mezcla a ultrasonidos a temperatura ambiente durante 1 minuto y luego se transfirió bajo etileno al reactor a presión. Inmediatamente después, se añadió más etileno para aumentar la presión del reactor hasta 4.053 kPa [40 atmósferas (indicador)]. Se detuvo la reacción tras 10 minutos deteniendo el flujo de etileno hacia el reactor y enfriando el contenido hasta 30 °C, momento en el que se liberó el etileno en exceso lentamente del reactor enfriando el contenido hasta 0 °C. Se transfirió la mezcla resultante a un matraz previamente pesado que contenía 1 g de etanol. Se analizó una mezcla de producto líquido mediante CG. Se recogieron los productos sólidos, se

25 pesaron y se secaron a temperatura ambiente. La masa del producto total se obtuvo sumando el peso de líquido y las fracciones sólidas húmedas (64,3 40 g) (Ejemplo 4a, Tabla 1). Este experimento se repitió dos veces más para garantizar la reproducibilidad (Ejemplos 4b y 4c, Tabla 1).

#### Ejemplo 5

Se purgó un reactor de 600 ml dotado de un agitador de gas arrastrado (1.700 rpm) 3 veces con argón mientras se calentaba a 50 °C. A continuación, se enfrió el reactor hasta 30 °C y se transfirió una solución de MAO (6,15 g, 10 % en peso de Al) en 62,87 g de tolueno, seguida de 86,7 g de tolueno a través de una cánula de acero inoxidable al reactor. Entonces, se presurizó el reactor con etileno [1.519,87 kPa (15 atmósferas (indicador))] y se ajustó la temperatura hasta 45 °C. Se añadió bis(di-(*orto*-fluorofenil)fosfin)-*i*-propilamina (17,42 mg, 0,035 mmol) en 8,69 g de tolueno a acetilacetato de cromo (11,79 mg, 0,034 mmol) en 8,68 g de tolueno en un hipovial. Se sometió la mezcla a ultrasonidos a temperatura ambiente durante 1 minuto y luego se transfirió bajo etileno al reactor a presión.

40 Inmediatamente después, se añadió más etileno para aumentar la presión del reactor hasta 2.026,5 kPa [20 atmósferas (indicador)]. Se detuvo la reacción tras 20 minutos deteniendo el flujo de etileno hacia el reactor y enfriando el contenido hasta 30 °C, momento en el que se liberó el etileno en exceso lentamente del reactor enfriando el contenido hasta 0 °C. Se transfirió la mezcla resultante a un matraz previamente pesado que contenía 1 g de etanol. Se analizó una mezcla de producto líquido mediante CG. Se recogieron los productos sólidos, se

45 pesaron y se secaron a temperatura ambiente. La masa del producto total se obtuvo sumando el peso de líquido y las fracciones sólidas húmedas (40,3 g) (Ejemplo 5a, Tabla 1). Véase el Ejemplo 5b, Tabla 1 para la serie de repetición.

#### Ejemplo 6

50 Se purgó un reactor de 600 ml dotado de un agitador de gas arrastrado (1.700 rpm) 3 veces con argón mientras se calentaba a 50 °C. A continuación, se enfrió el reactor hasta 30 °C y se transfirió una solución de MAO (6,05 g, 10 % en peso de Al) en 62,97 g de tolueno, seguida de 86,7 g de tolueno a través de una cánula de acero inoxidable al reactor. Entonces, se presurizó el reactor con etileno [506,62 kPa (5 atmósferas (indicador))] y se ajustó la temperatura hasta 45 °C. Se añadió bis(di-(*orto*-fluorofenil)fosfin)-*i*-propilamina (17,53 mg, 0,035 mmol) en 8,73 g de tolueno a acetilacetato de cromo (11,62 mg, 0,033 mmol) en 8,70 g de tolueno en un hipovial. Se sometió la mezcla a ultrasonidos a temperatura ambiente durante 1 minuto y luego se transfirió bajo etileno al reactor a presión. Inmediatamente después, se añadió más etileno para aumentar la presión del reactor hasta 1.013,25 kPa [10 atmósferas (indicador)]. Se detuvo la reacción tras 20 minutos deteniendo el flujo de etileno hacia el reactor y enfriando el contenido hasta 30 °C, momento en el que se liberó el etileno en exceso lentamente del reactor enfriando el contenido hasta 0 °C. Se transfirió la mezcla resultante a un matraz previamente pesado que contenía 1 g de etanol. Se analizó una mezcla de producto líquido mediante CG. Se recogieron los productos sólidos, se

60 pesaron y se secaron a temperatura ambiente. La masa del producto total se obtuvo sumando el peso de líquido y las fracciones sólidas húmedas (6,5 15 g) (Ejemplo 6, Tabla 1).

65

**Ejemplo comparativo**Ejemplo 7

- 5 Se purgó un reactor de 600 ml dotado de un agitador de gas arrastrado (1.700 rpm) 3 veces con argón mientras se calentaba a 50 °C. A continuación, se enfrió el reactor hasta 30 °C y se transfirió una solución de MAO (6,09 g, 10 % en peso de Al) en 62,92 g tolueno, seguida de 86,7 g de tolueno a través de una cánula de acero inoxidable al reactor. Entonces, se presurizó el reactor con etileno [3.546,37 kPa (35 atmósferas (indicador))] y se ajustó la temperatura hasta 45 °C. Se añadió bis(difenil)fosfin)-*i*-propilamina (15,29 mg, 0,036 mmol) en 10,69 g de tolueno a
- 10 acetilacetato de cromo (11,74 mg, 0,034 mmol) en 8,71 g de tolueno en un hipovial. Se sometió la mezcla a ultrasonidos a temperatura ambiente durante 1 minuto y luego se transfirió bajo etileno al reactor a presión. Inmediatamente después, se añadió más etileno para aumentar la presión del reactor hasta 4.053 kPa [40 atmósferas (indicador)]. Se detuvo la reacción tras 16 minutos deteniendo el flujo de etileno hacia el reactor y enfriando el contenido hasta 30 °C, momento en el que se liberó el etileno en exceso lentamente del reactor
- 15 enfriando el contenido hasta 0 °C. Se transfirió la mezcla resultante a un matraz previamente pesado que contenía 1 g de etanol. Se analizó una mezcla de producto líquido mediante CG. Se recogieron los productos sólidos, se pesaron y se secaron a temperatura ambiente. La masa del producto total se obtuvo sumando el peso de líquido y las fracciones sólidas húmedas (63,7 g) (Ejemplo 7, Tabla 1).

**TABLA 1**  
**Reacciones de oligomerización de etileno**

Ejemplo	Presión [kPa (atmósferas)]	Temp (°C)	Tiempo de Rx (min)	Productividad (g de producto/g Cr/h)	Peso del producto total (g)	% en peso de PE	Distribución del producto líquido/% en peso					
							C <sub>4</sub>	C <sub>6</sub>	C <sub>6</sub> al 1 %	C <sub>8</sub>	C <sub>8</sub> al 1 %	C <sub>10+</sub>
1	2.026,5 (20)	45	12	73,638	50,2	1,00	0,97	36,55	99,04	57,65	99,65	4,83
2	2.026,5 (20)	70	21	23,573	28,0	7,14	3,70	33,69	99,49	26,35	98,10	36,26
3	4.053 (40)	45	5	166,899	47,2	1,27	0,37	34,53	99,00	60,79	99,63	4,31
4a	4.053 (40)	45	10	220,030	64,3	0,78	0,25	23,76	97,02	70,25	99,71	5,75
4b	4.053 (40)	45	11	193,672	61,2	0,65	0,22	24,56	97,15	69,17	99,71	6,05
4c	4.053 (40)	45	11	212,874	67,5	0,74	0,26	23,76	97,04	70,17	99,72	5,81
5a	2.026,5 (20)	45	20	68,894	40,3	1,49	0,46	33,58	97,91	60,84	99,70	5,12
5b	2.026,5 (20)	45	20	53,946	32,6	4,60	0,53	35,93	98,06	58,03	99,67	5,51
6	1.013,25 (10)	45	20	11,274	6,5	0,00	0,85	49,52	98,75	46,41	99,41	3,22
7-6	4.053 (40)	45	16	136,755	63,7	2,35	0,46	21,89	75,51	71,28	99,37	5,72

**Aplicabilidad industrial**

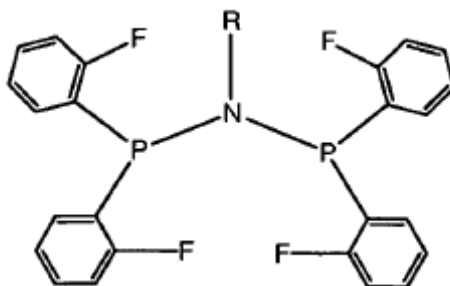
5 Se proporciona un nuevo ligando P-N-P en el que cada átomo de fósforo está unido a dos grupos fenilo sustituidos con flúor en *orto*. Además, se desvela un nuevo método sintético para preparar dichos ligandos. En combinación con i) una fuente de cromo y ii) un activador tal como metalumoxano, el ligando de la presente invención se puede usar para preparar un producto oligomérico que contenga una mezcla de hexenos y octenos. Los hexenos y octenos producidos con este ligando son predominantemente hexeno-1 y octeno-1, cuando el proceso se lleva a cabo en las condiciones de reacción preferidas; es decir, en las que se producen niveles muy bajos de olefinas internas. El hexeno-1 y octeno-1 son adecuados para la producción de una amplia variedad de usos finales, especialmente como comonomeros para la producción de copolímeros de etileno- $\alpha$ -olefina.

10



## REIVINDICACIONES

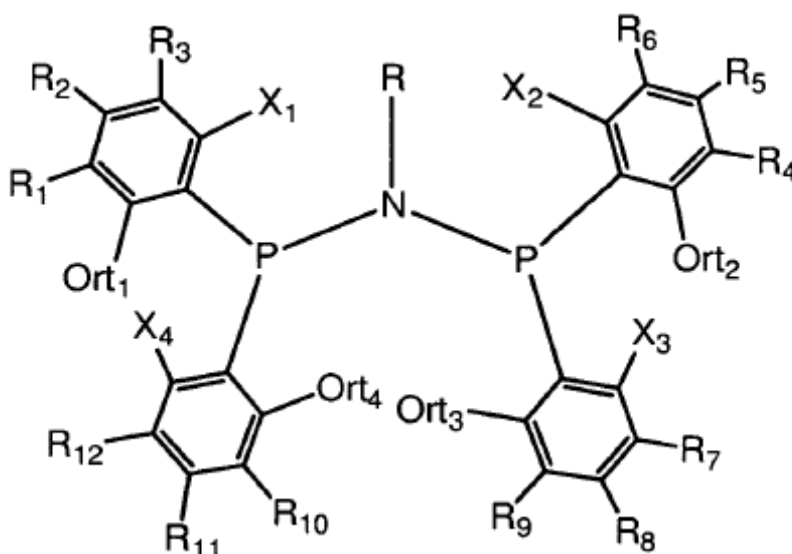
1. La molécula:



5 en la que R es isopropilo.

2. Un proceso para la oligomerización de etileno en una mezcla que comprende hexeno-1 y octeno-1, comprendiendo dicho proceso poner en contacto etileno en condiciones de reacción de oligomerización con un sistema catalizador para producir un producto de oligomerización que comprenda hexeno-1 y octeno-1, comprendiendo dicho sistema catalizador:

- i) una fuente de cromo;
- ii) un ligando definido por la fórmula:



15 en la que cada uno de X<sub>1</sub> a X<sub>4</sub> es seleccionado, de manera independiente, del grupo que consiste en F, Br o Cl; y cada R ort<sup>1</sup> a ort<sup>4</sup> y R<sub>1</sub> a R<sub>12</sub> se seleccionan, de manera independiente, del grupo que consiste en H y sustituyentes no interferentes; y

iii) un activador.

20 3. El proceso de la reivindicación 2, en el que dicho activador es metalumoxano.

4. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 2 o 3, en el que dicha mezcla que comprende hexeno-1 y octeno-1 es puesta en contacto además con un catalizador de polimerización.

25 5. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 4, en el que dicha mezcla que comprende hexeno-1 y octeno-1 es separada por destilación para producir un producto de hexeno-1.

30 6. El proceso de la reivindicación 5, en el que dicha destilación es llevada a cabo en el sistema de destilación de una planta convencional de  $\alpha$ -olefinas, en el que dicha mezcla que comprende hexeno-1 y octeno-1 es añadida a un producto de  $\alpha$ -olefina en bruto procedente de dicha planta convencional de  $\alpha$ -olefinas antes de añadirla a dicho sistema de destilación.

7. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 6, en el que dicha mezcla que comprende hexeno-1 y octeno-1 contiene menos del 10 % en peso de olefinas internas.
- 5 8. El proceso de acuerdo con la reivindicación 2, en el que dicha mezcla que comprende hexeno-1 y octeno-1 contiene al menos el 20 % en peso de octeno-1.
9. El proceso de acuerdo con la reivindicación 2, en el que dicha mezcla que comprende hexeno-1 y octeno-1 contiene menos del 10 % en peso de olefinas internas y al menos el 20 % en peso de octeno-1.
- 10 10. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 9, cuando se lleva a cabo a una presión del indicador de 1.013,25 a 5.066,25 kPa (10 a 50 atmósferas)
11. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 10, cuando se lleva a cabo a una temperatura de 20 a 70 °C.
- 15 12. El proceso de acuerdo con la reivindicación 2, en el que cada uno de dichos  $X_1$  a  $X_4$  es F;  $ort^1$  a  $ort^4$  y  $R_1$  a  $R_9$  es hidrógeno y R es isopropilo.
- 20 13. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 12, en el que dicha mezcla que comprende hexeno-1 y octeno-1 contiene del 35 al 75 % en peso de octenos.
14. El proceso de acuerdo con la reivindicación 13, en el que dicha mezcla que comprende hexeno-1 y octeno-1 contiene menos del 5 % en peso de olefinas internas.