

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 476 242**

51 Int. Cl.:

B01J 31/18 (2006.01)

B01J 31/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.02.2010 E 10706059 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.05.2014 EP 2396112**

54 Título: **Oligomerización de compuestos olefinicos en presencia de un catalizador de oligomerización activado**

30 Prioridad:

16.02.2009 ZA 200901074

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

14.07.2014

73 Titular/es:

**SASOL TECHNOLOGY (PTY) LTD (100.0%)
1 Sturdee Avenue Rosebank
2196 Johannesburg, ZA**

72 Inventor/es:

**EWART, SEAN WILLIAM;
KOLTHAMMER, BRIAN WILLIAM STIRLING;
SMITH, DAVID MATTHEW;
HANTON, MARTIN JOHN;
DIXON, JOHN THOMAS;
MORGAN, DAVID HEDLEY;
DE BOD, HENRIETTE;
GABRIELLI, WILLIAM FULLARD y
EVANS, STEPHEN JOHN**

74 Agente/Representante:

GONZÁLEZ PALMERO, Fe

ES 2 476 242 T3

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

DESCRIPCIÓN

Oligomerización de compuestos olefinicos en presencia de un catalizador de oligomerización activado

5 **Campo técnico**

Esta invención se refiere a la oligomerización de compuestos olefinicos en presencia de un catalizador de oligomerización activado. La invención también se extiende a una manera particular para proporcionar un catalizador de oligomerización activado.

10

Técnica anterior

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

15

20

También se han descrito procedimientos en los que se combinan metales de transición y ligandos heteroaromáticos para formar catalizadores para trimerización, tetramerización, oligomerización y polimerización de compuestos olefinicos en diferentes solicitudes de patente tales como WO 03/053890 A1; WO 03/053891; WO 04/056479 A1; WO 04/056477 A1; WO 04/056480 A1; WO 04/056478 A1; WO 05/123884 A2; WO 05/123633 A1 y la patente estadounidense n.º 7.285.607.

25

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

30

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

35

Un activador de catalizador común usado en combinación con catalizadores a base de Cr para la oligomerización de compuestos olefinicos es alquilaluminoxano, particularmente metilaluminoxano (MAO). Se conoce bien que el MAO incluye cantidades significativas de alquilaluminio en forma de trimetilaluminio (TMA), y efectivamente, el activador de catalizador es una combinación de TMA y MAO. El MAO también puede reemplazarse por MAO modificado (MMAO).

40

Los activadores que contienen compuestos de aluminio son costosos en el sentido de que tienen un impacto significativo sobre la economía de procedimiento de tecnologías de oligomerización de olefinas que utilizan esta clase de activadores. Por este motivo, es deseable realizar procedimientos de oligomerización comerciales a bajas concentraciones de activador. Sin embargo, en el caso en el que se usa un compuesto que contiene aluminio como activador para catalizadores de oligomerización a base de metales de transición, se encontró que en condiciones de bajas concentraciones de aluminio de partida (por ejemplo < 6 mmol/l), se obtuvieron como resultado bajas velocidades de reacción y altos niveles de formación de sólidos no deseados (polietileno (PE) y ceras) cuando se oligomerizó etileno. Esto presentó un obstáculo importante, ya que se requieren bajas concentraciones de aluminio finales durante la catálisis y son deseables para el funcionamiento comercial satisfactorio.

45

50

Se conoce el uso de compuestos de organoboro como activadores de catalizador.

El documento WO 07/088329 se refiere a un sistema de catalizador de metal de transición para la trimerización y tetramerización de olefinas. El sistema de catalizador comprende un compuesto de metal de transición, particularmente compuestos de metal cromo, un ligando de difosfina y un activador de catalizador. La memoria descriptiva menciona que el activador de catalizador puede ser un compuesto de organoaluminio, un compuesto de organoboro o un ácido y sal inorgánicos. Sin embargo, no contiene ninguna ejemplificación del uso de cualquiera de los compuestos de organoboro mencionados en la misma como activador. Tales compuestos de organoboro mencionados se mencionan en las líneas 18 - 23 en la página 5 de esa memoria descriptiva. Las ejemplificaciones de los procedimientos para la trimerización y tetramerización de etileno proporcionadas por el documento WO 07/088329 se llevan todas a cabo o bien en clorobenceno o bien en tolueno y no se proporcionan ejemplos de procedimientos realizados en disolventes alifáticos.

55

60

El documento US 5.919.983 enseña acerca de un activador de catalizador para su uso en la polimerización de α -olefinas, usando catalizadores de polimerización de Ziegler-Natta y metalloceno para formar polímeros de alto peso molecular. Los activadores enseñados son sales de boro que comprenden respectivamente un catión que es un

65

ácido de Bronsted que puede donar un protón, y un anión no de coordinación, inerte que incluye un átomo de boro. El experto en la técnica conoce que la tecnología de polimerización de Ziegler-Natta y metalloceno pertenece a un campo de la técnica diferente y es fundamentalmente diferente de las tecnologías de oligomerización selectivas.

5 En el documento IPCOM000031729D, publicado el 7 de octubre de 2004, se usaron activadores que contenían boro para activar sistemas de catalizador de oligomerización selectivo en tolueno o en un disolvente aromático. Cuando se usó $[\text{Ph}_3\text{C}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ y $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ para activar estos catalizadores, se obtuvo un catalizador de baja productividad siendo las productividades más altas observadas de aproximadamente 15000 g/gCr.

10 Ahora se ha encontrado que los activadores de borato descritos en el presente documento conducen a una productividad mejorada de catalizadores de oligomerización, cuando se usan en presencia de un disolvente alifático.

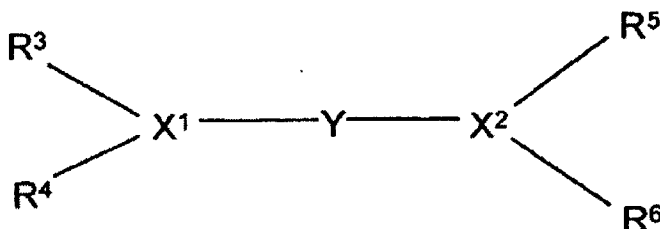
15 Los inventores de la presente invención han encontrado por consiguiente que el uso de activadores de borato en el procedimiento de oligomerización descrito a continuación da como resultado una activación de catalizador mejorada, una eficacia de catalizador aumentada y una formación de sólidos reducida, mejoras que se denominan conjuntamente en el presente documento productividad mejorada del catalizador activado.

Descripción de la invención

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

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

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



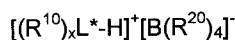
30 en la que:

X^1 y X^2 son iguales y ambos son P;

35 Y es un grupo de unión entre X^1 y X^2 , grupo de unión que contiene al menos un átomo de nitrógeno que se enlaza directamente con X^1 o X^2 ; y

R^3 a R^6 son independientemente un grupo hidrocarbilo o un grupo heterohidrocarbilo;

40 iii) un activador de catalizador que es un compuesto de organoboro que incluye un catión y un anión no de coordinación de fórmula general



45 en la que:

L^* es un átomo seleccionado del grupo que consiste en N, S y P;

el catión $[(\text{R}^{10})_x\text{L}^*\text{-H}]^+$ es un ácido de Bronsted;

50 x es un número entero 1, 2 ó 3;

cada R^{10} es igual o diferente cuando x es 2 ó 3 y cada uno es un -H, un grupo hidrocarbilo o un grupo heterohidrocarbilo;

55 siempre que al menos uno de R^{10} comprenda al menos 6 átomos de carbono y siempre que además el número total de átomos de carbono en $(\text{R}^{10})_x$ sea conjuntamente mayor de 12;

R²⁰ se selecciona independientemente en cada caso del grupo que consiste en hidruro, dialquilamido, haluro, alcóxido, arilóxido, hidrocarbilo, radicales hidrocarbilo halosustituídos, alcóxido halosustituído, arilóxido halosustituído y un resto de anillo aromático halosustituído con al menos un sustituyente haluro en el anillo aromático; y

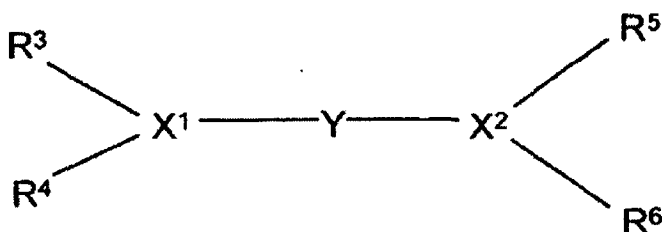
iv) un disolvente alifático que es un medio líquido alifático que comprende fluido hidrocarbonado, isoparafínico, ciclohexano o metilciclohexano; y

(b) poner en contacto el al menos un compuesto olefinico con el catalizador de oligomerización activado para producir un producto oligomérico.

Según la presente invención, también se proporciona un procedimiento para activar un catalizador de oligomerización para producir un producto oligomérico, comprendiendo el procedimiento la combinación, en cualquier orden, de

i) una fuente de cromo;

ii) un compuesto ligante de fórmula



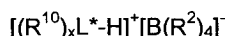
en la que:

X¹ y X² son iguales y ambos son P;

Y es un grupo de unión entre X¹ y X², grupo de unión que contiene al menos un átomo de nitrógeno que se enlaza directamente con X¹ o X²; y

R³ a R⁶ son independientemente un grupo hidrocarbilo o un grupo heterohidrocarbilo;

iii) un activador de catalizador que es un compuesto de organoboro que incluye un catión y un anión no de coordinación de fórmula general



en la que:

L* es un átomo seleccionado del grupo que consiste en N, S y P;

el catión [(R¹⁰)_xL* - H]⁺ es un ácido de Bronsted;

x es un número entero 1, 2 ó 3;

cada R¹⁰ es igual o diferente cuando x es 2 ó 3 y cada uno es un -H, un grupo hidrocarbilo o un grupo heterohidrocarbilo; siempre que al menos uno de R¹⁰ comprenda al menos 6 átomos de carbono y siempre que además el número total de átomos de carbono en (R¹⁰)_x sea conjuntamente mayor de 12;

R²⁰ se selecciona independientemente en cada caso del grupo que consiste en hidruro, dialquilamido, haluro, alcóxido, arilóxido, hidrocarbilo, radicales hidrocarbilo halosustituídos, alcóxido halosustituído, arilóxido halosustituído y un resto de anillo aromático halosustituído con al menos un sustituyente haluro en el anillo aromático; y

iv) un disolvente alifático que es un medio líquido alifático que comprende fluido hidrocarbonado, isoparafínico, ciclohexano o metilciclohexano.

En esta memoria descriptiva, se aplican las siguientes definiciones:

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

- 5 un grupo hidrocarbilo es un grupo monovalente formado retirando un átomo de hidrógeno de un hidrocarburo;
- un grupo hidrocarbilo es un grupo divalente formado retirando dos átomos de hidrógeno del mismo o de diferentes átomos de carbono en un hidrocarburo, cuyas valencias libres resultantes no participan en un doble enlace;
- 10 un grupo heterohidrocarbilo es un grupo monovalente formado retirando un átomo de hidrógeno de un heterohidrocarburo, que es un compuesto hidrocarbonado que incluye al menos un heteroátomo (es decir, que no sea H o C), y grupo que se une con otros restos a través de la valencia libre resultante en ese átomo de carbono;
- 15 un grupo heterohidrocarbilo es un grupo divalente formado retirando dos átomos de hidrógeno del mismo o de diferentes átomos de carbono en un heterohidrocarburo, cuyas valencias libres no participan en un doble enlace y grupo que se une con otros restos a través de las valencias libres resultantes en esos o aquellos átomos de carbono; y
- 20 un grupo organoheterilo es un grupo monovalente que contiene átomos de carbono y al menos un heteroátomo, y que tiene su valencia libre en un átomo distinto de carbono.

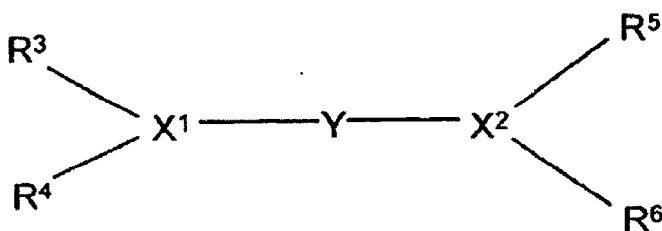
El catalizador de oligomerización de la presente invención es preferiblemente un catalizador de trimerización o un catalizador de tetramerización.

- 25 El procedimiento de oligomerización para producir un producto oligomérico es preferiblemente un procedimiento de trimerización para producir un producto trimérico mediante la utilización de un catalizador de trimerización o un procedimiento de tetramerización para producir un producto tetramérico mediante la utilización de un catalizador de tetramerización.
- 30 Los inventores de la presente invención han encontrado sorprendentemente que en las condiciones establecidas anteriormente, se aumenta la solubilidad del activador de catalizador en compuestos alifáticos. Además, la oligomerización en presencia de un catalizador activado de esta manera no da como resultado una alta cantidad inaceptable de productos de polimerización tal como formación de sólidos (polietileno (PE) y ceras).

35 Catalizador de oligomerización

En una realización de la invención, el catalizador de oligomerización incluye una combinación de:

- 40 (i) una fuente de cromo;
- (ii) un compuesto ligante de fórmula



45 en la que:

X^1 y X^2 son iguales y ambos son P;

50 Y es un grupo de unión entre X^1 y X^2 , grupo de unión que contiene al menos un átomo de nitrógeno que se enlaza directamente con X^1 o X^2 ; y

R^3 a R^6 son independientemente un grupo hidrocarbilo o un grupo heterohidrocarbilo.

55 Fuente de cromo (i):

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

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

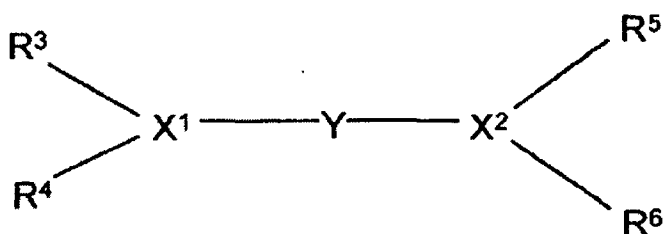
Compuesto ligante (ii):

X^1 y/o X^2 pueden ser un donador de electrones potencial para coordinación con el cromo al que se hace referencia en (i).

Un donador de electrones se define como una entidad que dona electrones usada en formación de enlaces químicos, incluyendo covalente dativo.

X^1 y X^2 son iguales, y ambos son P.

El compuesto ligante es de fórmula



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

X^1 y X^2 son iguales y tanto X^1 como X^2 son fósforo.

Uno o más de R^3 a R^6 pueden ser un grupo hidrocarbilo sustituido o un grupo heterohidrocarbilo sustituido, en el que al menos un sustituyente está unido a un grupo hidrocarbilo o a un grupo heterohidrocarbilo.

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

La estructura lineal o cíclica puede seleccionarse del grupo que consiste en un grupo hidrocarbilo lineal, un grupo heterohidrocarbilo lineal, un grupo hidrocarbilo cíclico y un grupo heterohidrocarbilo cíclico. El hidrocarbilo lineal puede seleccionarse del grupo metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, etenilo, propenilo, butenilo, pentenilo, hexenilo, heptenilo, octenilo, nonenilo, decenilo, etenilo, propinilo, butinilo, pentinilo, hexinilo, heptinilo, octinilo, noninilo y decinilo.

El heterohidrocarbilo lineal puede incluir metoxilo, etoxilo, tiometoxilo, tioetoxilo, metilsililo, etilsililo, metilamino, metilfosfino, metoximetilo y tiometoximetilo. El hidrocarbilo cíclico puede incluir ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, ciclooctilo, ciclonoilo, ciclodecilo, ciclopentenilo, ciclohexenilo, ciclooctenilo, fenilo, ciclopentadienilo, naftalenoilo, norbornilo, adamantilo, fenantrenoilo, antracenoilo, fenalenoilo, tetrahidronaftalenoilo, decalinilo, indenilo y tetrahidroindenilo. El heterohidrocarbilo cíclico puede incluir tetrahidrofuranilo, tetrahidrotiofenoilo, pirrolidenoilo, piperidinoilo, pirrolinoilo, oxazolilo, tiazolilo, furanilo, tiofenoilo, pirazolinilo, pirazolilo, imidazolilo, benzofuranilo, cumaranilo e indolilo.

R^3 a R^6 también pueden seleccionarse de un grupo de metalocenos tales como un grupo ferrocenoilo, circonocenoilo y titanocenoilo.

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

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

Preferiblemente, si dos o más de R^3 a R^6 son aromáticos con un átomo de anillo de la estructura de anillo aromático

unido a cualquiera de X^1 y X^2 , no más de dos de dichos R^3 y R^6 aromáticos tienen un sustituyente como átomo no de anillo unido a un átomo de anillo de la estructura de anillo aromático adyacente al átomo de anillo unido a X^1 o X^2 .

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

10 Preferiblemente, ninguno de los R^3 a R^6 aromáticos tiene un sustituyente no polar como átomo no de anillo unido a un átomo de anillo de la estructura de anillo aromático adyacente al átomo de anillo unido a X^1 o X^2 . Preferiblemente, todos de R^3 a R^6 aromáticos son compuestos aromáticos no sustituidos. R^3 a R^6 pueden seleccionarse independientemente del grupo que consiste en un compuesto no aromático; un compuesto aromático; y un compuesto heteroaromático. Preferiblemente, cada uno de R^3 a R^6 es un compuesto aromático o heteroaromático, más preferiblemente un compuesto aromático (incluyendo un compuesto aromático sustituido). El compuesto aromático (o compuesto aromático sustituido) puede comprender fenilo o un fenilo sustituido.

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

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

30 Uno cualquiera de R^3 a R^6 puede unirse independientemente a uno o más de los otros, o a Y para formar una estructura cíclica.

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

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

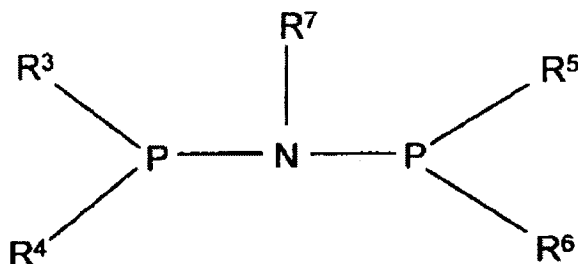
Cualquier sustituyente polar en uno o más de R^3 , R^4 , R^5 y R^6 puede ser donador de electrones.

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

55 Y puede seleccionarse del grupo que consiste en un grupo de unión inorgánico que comprende un espaciador de unión o bien de uno o bien de dos átomos; y un grupo que comprende 1,2-diarilhidrazin-1,2-diilo (-N(Ar)-N(Ar)-) en el que Ar es un grupo arilo; 1,2-dialquilhidrazin-1,2-diilo (-N(Alk)-N(Alk)-) en el que Alk es un grupo alquilo; -B(R^7)-, -Si(R^7)₂-, -P(R^7)- y -N(R^7)- en los que R^7 es hidrógeno, un hidrocarbilo o heterocarbilo o halógeno. Preferiblemente, Y puede ser -N(R^7)- y R^7 puede seleccionarse del grupo que consiste en hidrógeno, grupos alquilo, alquilo sustituido, arilo, arilo sustituido, ariloxilo, ariloxilo sustituido, halógeno, alcoxycarbonilo, carboniloxilo, alcoxilo, aminocarbonilo, carbonilamino, dialquilamino, sililo o derivados de los mismos, y arilo sustituido con cualquiera de estos sustituyentes. Preferiblemente, R^7 puede ser un grupo hidrocarbilo o uno heterohidrocarbilo o uno organoheterilo. R^7 puede ser metilo, etilo, propilo, isopropilo, ciclopropilo, alilo, butilo, butilo terciario, sec-butilo, ciclobutilo, pentilo, isopentilo, 1,2-dimetilpropilo (3-metil-2-butilo), 1,2,2-trimetilpropilo (R/S-3,3-dimetil-2-butilo), 1-(1-metilciclopropil)-etilo, neopentilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, ciclooctilo, decilo, ciclodecilo, 1,5-dimetilheptilo, 2-naftiletilo, 1-naftilmetilo, adamantilmetilo, 1-adamantilo, 2-adamantilo, 2-isopropilciclohexilo, 2,6-dimetilciclohexilo, ciclododecilo, 2-metilciclohexilo, 3-metilciclohexilo, 4-metilciclohexilo, 2-etilciclohexilo, 2-isopropilciclohexilo,

2,6-dimetilciclohexilo, *exo*-2-norbornanilo), isopinocanfenilo, dimetilamino, ftalimido, pirrolilo, trimetilsililo, dimetil-terc-butilsililo, 3-trimetoxilsilanopropilo, indanilo, ciclohexanometilo, 2-metoxifenilo, 3-metoxifenilo, 4-metoxifenilo, 4-terc-butilfenilo, 4-nitrofenilo, (1,1'-bis(ciclohexil)-4,4'-metileno), 1,6-hexileno, 1-naftilo, 2-naftilo, N-morfolina, difenilmetilo, 1,2-difeniletilo, feniletilo, 2-metilfenilo, 3-metilfenilo, 4-metilfenilo, 2,6-dimetilfenilo, 1,2,3,4-tetrahidronaftilo o un grupo 2-octilo.

Preferiblemente, el compuesto ligante es de fórmula



con R^3 a R^7 como se definen anteriormente.

Preferiblemente, cada uno de R^3 a R^6 es un alquilo (preferiblemente metilo, etilo o isopropilo) o aromático (preferiblemente fenilo o fenilo sustituido).

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

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

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

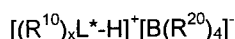
El catalizador de oligomerización puede prepararse *in situ*, es decir en la mezcla de reacción en la que va a tener lugar la reacción de oligomerización. A menudo, el catalizador de oligomerización se preparará *in situ*. Alternativamente, el catalizador puede preformarse o preformarse parcialmente.

Activación

Activador (iii)

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

Preferiblemente, el activador es un compuesto de organoboro que incluye un catión y un anión no de coordinación de fórmula general



en la que:

L^* es un átomo seleccionado del grupo que consiste en N, S y P;

el catión $[(R^{10})_xL^*-H]^+$ es un ácido de Bronsted;

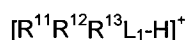
x es un número entero 1, 2 ó 3;

5 cada R^{10} es igual o diferente cuando x es 2 ó 3 y cada uno es un -H, un grupo hidrocarbilo o un grupo heterohidrocarbilo; siempre que al menos uno de R^{10} comprenda al menos 6 átomos de carbono y siempre que además el número total de átomos de carbono en $(R^{10})_x$ sea conjuntamente mayor de 12;

10 R^{20} se selecciona independientemente en cada caso del grupo que consiste en hidruro, dialquilamido, haluro, alcóxido, arilóxido, hidrocarbilo, radicales hidrocarbilo halosustituídos, alcóxido halosustituído, arilóxido halosustituído y un resto de anillo aromático halosustituído con al menos un sustituyente haluro en el anillo aromático.

15 $[(R^{10})_xL^*-H]^+$ es un catión. Más particularmente, $[(R^{10})_xL^*-H]^+$ es un ácido de Bronsted. Un ácido de Bronsted es cualquier compuesto que pueda donar un ion hidrógeno (protón).

Cuando L^* es un átomo seleccionado del grupo que consiste en N o P, el catión $[(R^{10})_xL^*-H]^+$ puede representarse mediante la fórmula

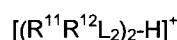


20 en la que:

$L_1 = N$ o P ;

25 R^{11} , R^{12} y R^{13} son iguales o diferentes y cada uno es un -H, un grupo hidrocarbilo o un grupo heterohidrocarbilo; y siempre que al menos uno de R^{11} , R^{12} y R^{13} comprenda al menos 6 átomos de carbono y siempre que además el número total de átomos de carbono en R^{11} , R^{12} y R^{13} sea conjuntamente mayor de 12.

30 Cuando L^* es S, el catión $[(R^{10})_xL^*-H]^+$ puede representarse mediante la fórmula



en la que:

35 $L_2 = S$;

40 R^{11} y R^{12} son iguales o diferentes y cada uno es un -H, un grupo hidrocarbilo o un grupo heterohidrocarbilo; y siempre que al menos uno de R^{11} y R^{12} comprenda al menos 6 átomos de carbono y siempre que además el número total de átomos de carbono en R^{11} y R^{12} sea conjuntamente mayor de 12.

R^{11} , R^{12} y R^{13} son cada uno independientemente un grupo hidrocarbilo alifático o uno heterohidrocarbilo alifático, preferiblemente un hidrocarbilo alifático saturado o un heterohidrocarbilo alifático saturado, más preferiblemente un hidrocarbilo sustituido o un heterohidrocarbilo sustituido en los que los sustituyentes pueden ser grupos no polares.

45 Los ejemplos adecuados de R^{11} , R^{12} y R^{13} incluyen, pero no se limitan a, metilo, etilo, etilenilo, propilo, propenilo, propinilo, butilo, pentilo, hexilo, ciclohexilo, 2-metilciclohexilo, 2-etilciclohexilo, octilo, 2-etilhexilo, isooctilo, decilo, dodecilo, tetradecilo, octadecilo, 2-isopropilciclohexilo, bencilo, fenilo, tolilo, xililo, o-metilfenilo, o-etilfenilo, o-isopropilfenilo, o-t-butilfenilo, bifenilo, naftilo y similares.

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

55 En una realización de la invención, al menos uno de R^{10} comprende de 6 a 40 átomos de carbono con un total de desde 13 hasta 100 carbonos. Preferiblemente, al menos uno de R^{10} comprende de 6 a 40 átomos de carbono con un total de desde 21 hasta 90 carbonos totales.

60 Se cree que la presencia de sustituyentes de hidrocarburo de cadena larga, es decir sustituyentes de hidrocarburo que tienen al menos 6 átomos de carbono, hace que el activador sea más soluble en disoluciones alifáticas facilitando de ese modo la activación del catalizador. Además, se cree que cuando el número total de átomos de carbono en los sustituyentes de hidrocarbilo que tienen R^{11} , R^{12} y R^{13} es mayor de 12, se aumentará la solubilidad del activador de catalizador en compuestos alifáticos dando como resultado una oligomerización de olefinas mejorada con baja formación de sólidos.

65 Tal como se comentó anteriormente en el presente documento, R^{20} puede ser un resto de anillo aromático

halosustituido con al menos un sustituyente haluro en el anillo aromático. En una realización preferida de la invención, el resto de anillo aromático halosustituido es pentafluorofenilo.

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

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

- 10 tetrakis(pentafluorofenil)borato de dihexil(metil)amonio;
tetrakis(pentafluorofenil)borato de dioctil(metil)amonio;
15 tetrakis(pentafluorofenil)borato de metildi(octil)amonio;
tetrakis(pentafluorofenil)borato de decildi(metil)amonio;
tetrakis(pentafluorofenil)borato de dodecildi(metil)amonio;
20 tetrakis(pentafluorofenil)borato de tetradecildi(metil)amonio;
tetrakis(pentafluorofenil)borato de hexadecildi(metil)amonio;
tetrakis(pentafluorofenil)borato de octadecildi(metil)amonio;
25 tetrakis(pentafluorofenil)borato de eicosildi(metil)amonio;
tetrakis(pentafluorofenil)borato de metildi(decil)amonio;
30 tetrakis(pentafluorofenil)borato de metildi(dodecil)amonio;
tetrakis(pentafluorofenil)borato de metildi(tetradecil)amonio;
tetrakis(pentafluorofenil)borato de metildi(hexadecil)amonio;
35 tetrakis(pentafluorofenil)borato de metildi(octadecil)amonio;
tetrakis(pentafluorofenil)borato de metildi(eicosil)amonio;
40 tetrakis(pentafluorofenil)borato de trihexilamonio;
tetrakis(pentafluorofenil)borato de trioctilamonio;
45 tetrakis(pentafluorofenil)borato de tri(2-etilhexil)amonio;
tetrakis(pentafluorofenil)borato de tri(isooctil)amonio;
tetrakis(pentafluorofenil)borato de tridecilamonio;
50 tetrakis(pentafluorofenil)borato de tridodecilamonio;
tetrakis(pentafluorofenil)borato de tritetradecilamonio;
tetrakis(pentafluorofenil)borato de trihexadecilamonio;
55 tetrakis(pentafluorofenil)borato de trioctadecilamonio;
tetrakis(pentafluorofenil)borato de trieicosilamonio;
60 tetrakis(pentafluorofenil)borato de hexildi(n-butil)amonio;
tetrakis(pentafluorofenil)borato de octildi(n-butil)amonio;
tetrakis(pentafluorofenil)borato de decildi(n-butil)amonio;
65 tetrakis(pentafluorofenil)borato de dodecildi(n-butil)amonio;

tetrakis(pentafluorofenil)borato de octadecildi(n-butil)amonio;

5 tetrakis(pentafluorofenil)borato de N,N-dihexilanilinio;

tetrakis(pentafluorofenil)borato de N,N-dioctilanilinio;

tetrakis(pentafluorofenil)borato de N,N-didodecilanilinio;

10 tetrakis(pentafluorofenil)borato de N-metil-N-dodecilanilinio;

tetrakis(pentafluorofenil)borato de N,N-di(octadecil)(2,4,6-trimetilanilinio);

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

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

tetrakis(pentafluorofenil)borato de trioctilfosfonio;

20 tetrakis(pentafluorofenil)borato de trihexilfosfonio;

tetrakis(pentafluorofenil)borato de tributilfosfonio;

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

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

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

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

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

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

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

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

45 Coactivador

El procedimiento también puede incluir un coactivador que es un compuesto que no se encuentra dentro de la definición del activador. Preferiblemente, el coactivador es un compuesto de organoaluminio y/o un compuesto de organoboro. Alternativamente, puede ser una sal orgánica tal como bromuro de metil-litio y/o metilmagnesio, o un ácido o sal inorgánicos tal como eterato de ácido tetrafluorobórico, tetrafluoroborato de plata, hexafluoroantimoniato de sodio y similares.

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

55 Los compuestos de organoaluminio adecuados incluyen compuestos de fórmula $Al(R^9)_3$ (siendo R^9 igual o diferente), en la que cada R^9 es independientemente un grupo organilo, un grupo organilo halogenado o un haluro, siendo al menos uno de R^9 un grupo organilo o un grupo organilo halogenado. Los ejemplos incluyen trimetilaluminio (TMA), trietilaluminio (TEA), triisobutilaluminio (TIBA), tri-*n*-octilaluminio, dicloruro de metilaluminio, dicloruro de etilaluminio, cloruro de dimetilaluminio, cloruro de dietilaluminio, isopropóxido de aluminio, sesquicloruro de etilaluminio, sesquicloruro de metilaluminio y aluminóxanos.

65 Los aluminóxanos se conocen ampliamente en la técnica como compuestos normalmente oligoméricos que pueden prepararse mediante la adición controlada de agua a un compuesto de alquilaluminio, por ejemplo trimetilaluminio. Tales compuestos pueden ser lineales, cíclicos, jaulas o mezclas de los mismos. También pueden usarse mezclas de diferentes aluminóxanos en el procedimiento.

En una realización de la invención, el coactivador puede comprender un compuesto de fórmula



en la que

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

n es 1 o un número entero mayor; y

R⁸ es un grupo orgánico, siendo R⁸ igual o diferente cuando n es mayor de 1.

Preferiblemente, M' se selecciona del grupo que consiste en un átomo del grupo 3A, un átomo del grupo 4A y un átomo de metal de transición. Preferiblemente, el grupo R⁸ se une a un átomo del grupo 3A. Preferiblemente, el átomo del grupo 3A se selecciona del grupo que consiste en Al y B, preferiblemente es Al.

El grupo orgánico R⁸ puede ser un grupo organilo y preferiblemente comprende un grupo hidrocarbilo, preferiblemente comprende un grupo alquilo, preferiblemente metilo, etilo o un grupo alquilo mayor. En una realización de la invención, el coactivador comprende AlR⁸₃, en el que R⁸ es un grupo alquilo.

El cocatalizador puede seleccionarse del grupo que consiste en trimetilaluminio (TMA); trietilaluminio (TEA), tributilaluminio, triisobutilaluminio (TIBA) y tri-n-octilaluminio.

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

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

La cantidad de coactivador empleada puede ser de hasta 1000 equivalentes en relación con el catalizador de cromo, pero es preferible menos de 600 equivalentes. Preferiblemente está en el intervalo entre 30-300 equivalentes en relación con el catalizador de cromo.

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

Compuesto olefínico que va a oligomerizarse

El compuesto olefínico puede comprender un solo compuesto olefínico o una mezcla de compuestos olefínicos. En una realización de la invención, puede comprender una sola olefina.

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

Oligomerización

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

El procedimiento puede ser oligomerización de dos o más compuestos olefínicos diferentes para producir un oligómero que contenga el producto de reacción de los dos o más compuestos olefínicos diferentes. Sin embargo, la oligomerización (preferiblemente trimerización y/o tetramerización) comprende preferiblemente la oligomerización de un solo compuesto olefínico monomérico.

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

Producto oligomérico

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

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

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

20 El producto olefínico puede ser ramificado, pero preferiblemente es no ramificado.

Preparación de catalizador

25 Se prevé que i) la fuente de cromo y ii) dicho compuesto ligante (al que se hace referencia en (a)) pueden hacerse reaccionar juntos en primer lugar y el producto resultante incluso puede aislarse, antes de combinarlo con el activador de catalizador iii). Sin embargo, i), ii) y iii) pueden combinarse en cualquier orden adecuado en presencia del disolvente alifático iv), pero preferiblemente al menos algo, pero preferiblemente todo de i), ii) y iii) se combinan en primer lugar y se ponen en contacto posteriormente con el disolvente alifático iv).

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

40 La fuente de cromo y el compuesto ligante pueden combinarse para proporcionar cualquier razón molar adecuada, preferiblemente una razón molar de cromo con respecto a compuesto ligante, de desde aproximadamente 0,01:100 hasta 10000:1, preferiblemente desde aproximadamente 0,1:1 hasta 10:1.

El procedimiento también puede incluir combinar una o más fuentes diferentes de cromo con uno o más compuestos ligantes diferentes.

45 El catalizador de oligomerización o sus componentes individuales, según la invención, también pueden inmovilizarse fijándolos en un material de soporte, por ejemplo, sílice, alúmina, $MgCl_2$, circonita, arcillas de hectorita o esmectita artificiales tales como Laponite™ RD o mezclas de los mismos, o en un polímero, por ejemplo polietileno, polipropileno, poliestireno o poli(aminoestireno). El catalizador puede formarse *in situ* en presencia del material de soporte, o el soporte puede preimpregnarse o premezclarse, simultánea o secuencialmente, con uno o más de los componentes de catalizador o el catalizador de oligomerización. En algunos casos, el material de soporte también puede actuar como componente del activador. Este enfoque también facilitará la recuperación del catalizador de la mezcla de reacción para su reutilización.

55 Se conoce que otros componentes (hidrógeno, oxígeno y similares) pueden tener un efecto sobre la reacción de oligomerización y están presentes en algunas materias primas de etileno.

Disolvente alifático

60 Dicha oligomerización se lleva a cabo en un medio líquido. Preferiblemente, el medio líquido es un medio líquido inerte. El medio líquido comprende un medio alifático y el medio líquido alifático comprende un compuesto acíclico o cíclico o mezclas de los mismos.

65 El medio líquido alifático comprende fluido hidrocarbonado, isoparafínico, ciclohexano o metilciclohexano. Son especialmente adecuados el fluido hidrocarbonado/isoparafínico, particularmente Isopar C, 2,2,4-trimetilpentano (TMP), 1-deceno, 1-dodeceno, 1-tetradeceno, la fracción C_{10} - C_{14} de la mezcla de productos producida por el catalizador y metilciclohexano (MCH) desde un punto de vista de separación de producto/recirculación de disolvente

en la oligomerización de etileno.

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

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

La invención proporciona además un procedimiento para producir un producto oligomérico. Con respecto a esto, el compuesto olefinico o mezcla del mismo que va a oligomerizarse puede introducirse en el procedimiento de una manera continua o en lotes.

Preferiblemente, las condiciones de reacción del procedimiento se eligen de tal manera para producir oligómeros (especialmente trimeros y/o tetrámeros) con alto rendimiento convirtiendo selectivamente una materia prima etilénica tal como etileno.

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

Los productos de reacción derivados a partir de la reacción de oligomerización tal como se describe en el presente documento pueden prepararse usando el catalizador dado a conocer mediante una reacción en fase líquida homogénea en presencia o ausencia de un disolvente inerte, y/o mediante reacción en suspensión en la que el catalizador y el producto polimérico están en una forma que presenta poca o ninguna solubilidad, y/o una reacción líquido/líquido bifásica, y/o una reacción en fase a granel en la que el reactivo puro y/o olefinas de producto sirven como medio dominante, y/o reacción en fase gaseosa, usando equipos y técnicas de contacto convencionales.

La invención se describirá ahora adicionalmente por medio de los siguientes ejemplos no limitativos. Existe la posibilidad de omitir o sustituir los componentes individuales de los ejemplos y aunque no es necesariamente ideal, todavía existe la posibilidad de realizar la invención y estos componentes no deben tomarse como esenciales para el trabajo de la invención.

Ejemplos

Se realizó la catálisis general o bien en un reactor de Autoclave Engineers de 300 ml de volumen equipado con un recipiente de acero inoxidable con camisa de fluido térmico separable o bien en un autoclave de Premex de 1,2 l con un recipiente de acero inoxidable con camisa de fluido térmico integrada. Ambos reactores están equipados con agitación por arrastre de gas mecánica y serpentín de enfriamiento interno. Se suministró etileno (calidad 4.5) por Linde y se hizo pasar a través de columnas de lavado antes de su uso; se midió el flujo de etileno usando un sistema Sitrans F C Massflo de Siemens (Mass 6000-Mass 2100) y se registraron los datos. Se realizó un análisis de CG usando un sistema de CG 6850 Network de Agilent Technologies equipado con una columna PONA (50 m x 0,20 mm x 0,50 μ m) usando hidrógeno como gas portador. Se permitió que todas las pruebas catalíticas se ejecutaran hasta que se había detenido la absorción de etileno, o bien debido a la desactivación de catalizador o bien debido a que el autoclave se había llenado.

Se preparó una disolución madre mixta de cromo (1,25 μ mol/ml)/ligando (1,5 μ mol/ml) en el disolvente pertinente. Se diluyeron los reactivos de triálquilaluminio con el disolvente pertinente hasta 0,5 M. Se usaron las sales de activador como disoluciones madre 1,5 μ mol/ml en el disolvente pertinente.

Las sales de activador empleadas en los siguientes ejemplos se seleccionan de las sales de activador expuestas en la primera columna de la tabla 1 y de la tabla 2.

Reacciones de tetramerización de etileno convencionales en un autoclave de 300 ml

Se calentó un reactor de acero inoxidable de 300 ml hasta 90°C a vacío durante 30 minutos. Tras enfriarse hasta 60°C se purgó el reactor 7 veces con Ar a 8 bar. Se ventiló el reactor hasta 1 bar y se cargó con el disolvente (65 ml) y se puso a una presión de etileno de 10 bar. Se añadió triálquilaluminio (187,5 μ mol) en el disolvente pertinente a una disolución de cromo (1,25 μ mol)/ligando (1,5 μ mol) en el disolvente pertinente, en un matraz Schlenk, y se agitó durante 30 segundos. La adición de sal de activador (1,5 μ mol) en ciclohexano precedió a la agitación durante 1 minuto adicional. Se redujo la presión del reactor hasta 1 bar, momento en el que se añadió la disolución de activación y se presurizó inmediatamente el reactor hasta 50 bar con etileno. Se mantuvo la presión constante durante toda la reacción mediante la adición continua de etileno que se monitorizó mediante un medidor de flujo. Una vez que se había detenido la absorción de etileno, se cerró el suministro de gas y se enfrió el reactor en un baño de hielo/agua. Se retiró el etileno en exceso y se trató secuencialmente el contenido del reactor con 1000 μ l de nonano (patrón interno de CG), MeOH y HCl al 10%. Se tomó una muestra de la fase orgánica para el análisis de

CG-FID. Se recogió cualquier sólido formado, se lavó repetidamente con HCl al 10% y EtOH, se secó durante la noche y se pesó.

Reacciones de tetramerización de etileno convencionales en un autoclave de 1,2 l

5 Se calentó un reactor de acero inoxidable de 1,2 l hasta 120°C a vacío durante 30 minutos. Tras enfriarse hasta 60°C se purgó el reactor 7 veces con Ar a 8 bar. A 8 bar se cargó el reactor con disolvente (200 ml) mediante una bomba de HPLC. Se redujo la presión hasta 1 bar y se añadió una disolución de trialquilaluminio (462,5 μmol) en disolvente y se puso el reactor a una presión de etileno de 10 bar. Se añadió trialquilaluminio (62,5 μmol) en disolvente a una disolución de cromo (1,25 μmol)/ligando (1,5 μmol) en disolvente, en un matraz Schlenk, y se agitó durante 30 segundos. La adición de sal de activador (1,5 μmol) en disolvente precedió a la agitación durante 1 minuto adicional. Se redujo la presión del reactor hasta 1 bar, momento en el que se añadió la disolución de activación y se presurizó inmediatamente el reactor hasta 50 bar con etileno. Se mantuvo la presión constante durante toda la reacción mediante la adición continua de etileno que se monitorizó mediante un medidor de flujo.

10 Una vez que se había detenido la absorción de etileno, se cerró el suministro de gas y se enfrió el reactor hasta -10°C. Se retiró el etileno en exceso y se trató secuencialmente el contenido del reactor con 1000 μl de nonano (patrón interno de CG), MeOH y HCl al 10%. Se tomó una muestra de la fase orgánica para el análisis de CG-FID. Se recogió cualquier sólido formado, se lavó repetidamente con HCl al 10% y EtOH, se secó durante la noche y se pesó.

20 Los resultados obtenidos con los diversos disolventes pertinentes, y diferentes ligandos y sales de activador se reflejan en las tablas a continuación.

Tabla 1 – Sal de borato de amonio variable

Ejemplo n.º	Sal de activador	Fuente de Cr + ligando	Disolvente	Productividad g/gCr	Actividad g/gCr/h	tiempo (min)	% de C ₆ (1-C ₅)	% de C ₈ (1-Ce)	% total de α 1-C ₆ + 1-C ₈	% de C ₁₀₋₁₄	% de C ₁₅₊	% de PE
Ejemplo comparativo 1	[Me ₂ N(H)(Bu)] [B(C ₆ F ₅) ₄] C1,C1,C4 189	Cr(2-etilhexanoato) ₃ + Ph ₂ P- N(C(H)(Me))((CH ₂) ₅ C H ₃)-PPh ₂	Ciclohexano	32.533	25,150	78	70,4 (96,7)	19,6 (88,1)	85,4	3,9	3,1	77,6
Ejemplo comparativo 2	[P ₂ N(H)(Me)] [B(C ₆ F ₅) ₄] C1,C3,C3 188	Cr(2-etilhexanoato) ₃ + Ph ₂ P- N(C(H)(Me))((CH ₂) ₅ C H ₃)-PPh ₂	Ciclohexano	98,104	70,388	84	23,6 (81,6)	70,1 (98,2)	88,1	2,0	0,8	19,4
Ejemplo comparativo 3	[Me ₂ N(H)(C ₆ H ₁₃)] [B(C ₆ F ₅) ₄] C1,C1,C6 143	Cr(2,2,6,6-tetrametil- 3,5-heptanodionato) ₃ + Ph ₂ P- N(C(H)(Me))((CH ₂) ₅ C H ₃)-PPh ₂	Ciclohexano	112,468	39,931	169	70,8 (98,4)	19,9 (96,5)	88,8	3,4	4,3	76,5
Ejemplo comparativo 4	[Me ₂ N(H)(Ph)] [B(C ₆ F ₅) ₄] C1,C1,C6(Ar) 98	Cr(2,2,6,6-tetrametil- 3,5-heptanodionato) ₃ + Ph ₂ P- N(C(H)(Me))((CH ₂) ₅ C H ₃)-PPh ₂	Ciclohexano	52,442	40,430	78	81,7 (98,5)	13,8 (83,2)	92,0	1,3	0,7	63,3
Ejemplo 1	[(C ₁₈ H ₃₇) ₂ N(H)(Me)] [B(C ₆ F ₅) ₄] C18,C18,C1 45	Cr(2,2,6,6-tetrametil- 3,5-heptanodionato) ₃ + Ph ₂ P- N(C(H)(Me))((CH ₂) ₅ C H ₃)-PPh ₂	Ciclohexano	1.005.394	2.478.579	24	26,9 (79,3)	66,0 (99,4)	87,0	5,1	1,0	0,57
Ejemplo 2	[(C ₆ H ₁₃) ₂ N(H)(Ph)] [B(C ₆ F ₅) ₄] C6,C6,C6 (Ar) 46	Cr(2,2,6,6-tetrametil- 3,5-heptanodionato) ₃ + Ph ₂ P- N(C(H)(Me))((CH ₂) ₅ C H ₃)-PPh ₂	Ciclohexano	1.023.825	1.119.791	55	26,2 (78,5)	67,0 (99,5)	87,2	4,9	0,9	1,6
Ejemplo 3	[(C ₆ H ₁₇) ₂ N(H)(H)] [B(C ₆ F ₅) ₄] C8,C8,C8 52	Cr(2,2,6,6-tetrametil- 3,5-heptanodionato) ₃ + Ph ₂ P- N(C(H)(Me))((CH ₂) ₅ C H ₃)-PPh ₂	Ciclohexano	877.086	740.855	71	27,7 (80,7)	65,7 (99,5)	87,7	4,9	0,7	2,2
Ejemplo 4	[(CeH ₁₇) ₂ N(Me)(H)] [B(C ₆ F ₅) ₄] C8,C8,C1 130	Cr(2,2,6,6-tetrametil- 3,5-heptanodionato) ₃ + Ph ₂ P- N(C(H)(Me))((CH ₂) ₅ C H ₃)-PPh ₂	Ciclohexano	470.784	371.652	76	22,2 (80,6)	70,6 (99,3)	88,0	4,9	1,6	5,7

Condiciones generales: 1,25 μmol de Cr; 1,2 eq. de activador de borato; 150 eq. de AlEt₃; p(=) 50 bar; 60°C; 70 ml de disolvente; 300 ml de rig.

Tabla 2 - 1,2 l de fuente de Cr y disolvente variables

Ejemplo n.º	Sal de activador	Fuente de Cr + ligando	Disolvente	Productividad g/gCr	Actividad g/gCr/h	tiempo (min)	% de C ₆ (1-C ₆)	% de C ₈ (1-C ₈)	% total de α 1-C ₆ + 1-C ₈	% de C ₁₀ 14	% de C ₁₅₊	% de PE
Ejemplo 5	[(C ₁₈ H ₁₇) ₂ N(H)](Me) [B(C ₆ F ₅) ₄] C18,C18,C1 424	Cr(2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodionato) ₃ + Ph ₂ P-N(C(H)(Me))((CH ₂) ₅ CH ₃)-PPh ₂	Ciclohexano	6.018.430	1.744.506	207	22,4 (81,4)	65,3 (99,2)	83,0	9,7	1,9	0,85
Ejemplo 6	[(C ₁₈ H ₁₇) ₂ N(H)](Me) [B(C ₆ F ₅) ₄] C18,C18,C1 122	Cr(2-ethylhexanoato) ₃ + Ph ₂ P-N(C(H)(Me)(C(H)(Me)(CH ₂) ₄ CH ₃))-PPh ₂	Metilciclohexano	5.107.934	3.295.441	93	31,5 (90,2)	57,6 (99,5)	85,7	9,6	0,8	0,48
Ejemplo 7	[(C ₁₈ H ₁₇) ₂ N(H)](Me) [B(C ₆ F ₅) ₄] C18,C18,C1 110	Cr(2-ethylhexanoato) ₃ + Ph ₂ P-N(C(H)(Me)(C(H)(Me)(CH ₂) ₄ CH ₃))-PPh ₂	2,2,4-trimetilpentano	5.151.682	3.034.864	102	32,4 (91,0)	56,4 (99,4)	85,5	9,8	0,8	0,51
Ejemplo 8	[(C ₁₈ H ₁₇) ₂ N(H)](Me) [B(C ₆ F ₅) ₄] C18,C18,C1 72	Cr(2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodionato) ₃ + Ph ₂ P-N(C(H)(Me))((CH ₂) ₅ CH ₃)-PPh ₂	1-tetradecano	6.547.938	4.880.451	80,5	19,5 (79,6)	59,2 (99,2)	74,3	10,2	10,2	0,26
Ejemplo 9	[(C ₁₈ H ₁₇) ₂ N(H)](Me) [B(C ₆ F ₅) ₄] C18,C18,C1 89	Cr(acac) ₃ + Ph ₂ P-N(C(H)(Me)(Pr))-PPh ₂	Ciclohexano	5.654.616	2.875.228	118	28,9 (88,6)	60,3 (99,5)	85,6	9,3	0,6	0,4

Condiciones generales: 1,25 μmol de Cr, 1,2 eq. de ligando; 1,2 eq. de activador de borato; 420 eq. de AlEt₃; p(=) 50 bar; 60°C; 200 ml de disolvente; 1,2 l de rig.

Tabla 3 - Trialkilaluminio variable

Ejemplo n.º	Sal de activador	AlR ₃	Productividad g/gCr	Actividad g/gCr/h	tiempo (min)	% de C ₆ (1-C ₆)	% de C ₈ (1-C ₈)	% total de α 1-C ₆ + 1-C ₈	% de C ₁₀₋₁₄	% de C ₁₅₊	% de PE
Ejemplo 10	[(C ₁₈ H ₃₇) ₂ N(H)(Me)] ₂ [B(C ₆ F ₅) ₄] C18,C18,C1 434	Al ⁱ Bu ₃	6.467.593	2.874.486	135	22,1 (81,1)	65,7 (99,2)	83,1	9,4	1,9	2,4

Condiciones generales: 1,25 μmol de Cr(2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodionato)₃; 1,2 eq. de Ph₂P-N(C(H)(Me)(CH₂)₅CH₃)-PPh₂; 420 eq. de AlR₃; p(=) 50 bar; 60°C; 200 ml de metilciclohexano; 1,2 l de rig.

Tabla 4 - Ligando variable

Ejemplo n.º	Ligando	Productividad g/gCr	Actividad g/gCr/h	tiempo (min)	% de C ₆ (1-C ₆)	% de C ₈ (1-C ₈)	% total de α 1-C ₆ + 1-C ₈	% de C ₁₀₋₁₄	% de C ₁₅₊	% de PE
Ejemplo 11 ^a	Ph ₂ P-N(CH ₂ CH ₂ Pr)-N(Me)-PPh ₂ 455	1.018.828	1.176.385	52	63,3 (95,9)	31,9 (99,2)	92,3	4,5	0,1	2,7
Ejemplo 12	Ph ₂ P-N(C(H)(Pr)(Et))-PPh ₂ 169	4.977.109	2.478.571	121	33,4 (90,7)	55,7 (99,3)	85,6	9,6	0,7	0,45
Ejemplo 13	Ph ₂ P-N(C(H)(Pr)(ⁱ Pr))-PPh ₂ 167	4.915.673	2.023.373	146	32,6 (90,3)	56,9 (99,2)	85,9	9,2	0,74	0,8
Ejemplo 14	Ph ₂ P-N(C(H)(Me)(C(H)(Me)(CH ₂) ₄ CH ₃))-PPh ₂ 142	5.412.989	4.188.899	78	32,1 (90,4)	57,3 (99,4)	85,9	9,4	0,7	0,51
Ejemplo 15	Ph ₂ P-N(C(H)(Me)(Pr))-PPh ₂ 91	5.072.238	2.441.837	125	30,1 (89,3)	59,6 (99,6)	86,2	8,1	0,6	0,35
Ejemplo 16	Ph ₂ P-N(C(H)(Me)(C(Me)(CH ₂ CH ₂))-PPh ₂ 206	2.659.821	4.338.629	36,8	34,9 (92,4)	56,8 (99,6)	88,8	7,0	0,43	0,49

Condiciones generales: 1,25 μmol de Cr(2-etilhexanoato)₃; 1,2 eq. de ligando; 1,2 eq. de [(C₁₈H₃₇)₂N(H)(Me)]₂[B(C₆F₅)₄]; 420 eq. de AlEt₃; p(=) 50 bar; 60°C; 200 ml de metilciclohexano; 1,2 l de rig. ^a Cr(2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodionato)₃ y ciclohexano.

- La primera entrada en la tabla 1 es un ejemplo comparativo que indica activadores de borato que no son solubles en líquidos alifáticos. Las entradas restantes en dicha tabla 1 representan activadores de borato según la presente invención. Estos activadores de borato son solubles en líquidos alifáticos. Debido a la solubilidad de estos activadores, las actividades de catalizador resultantes son notablemente mayores que la actividad de catalizador obtenida para la primera entrada de activador de borato. Además, existe una reducción perceptible en la formación de sólidos en comparación con la formación de sólidos obtenida cuando se empleó el activador de borato de la primera entrada.
- 5
- Los resultados tabulados en la tabla 1 y la tabla 2 anteriores se han obtenido en condiciones comparables, excepto por el hecho de que los resultados indicados en la tabla 2 se obtuvieron a partir de experimentos realizados en un reactor a gran escala.
- 10

REIVINDICACIONES

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

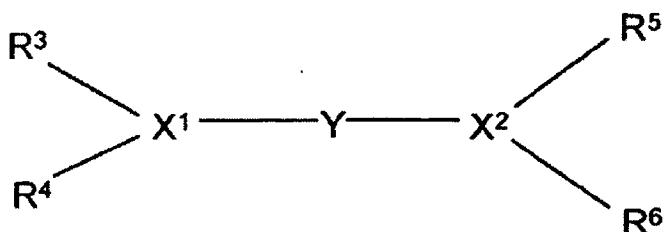
5

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

i) una fuente de cromo;

10

ii) un compuesto ligante de fórmula



en la que:

15

X^1 y X^2 son iguales y ambos son P;

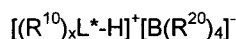
Y es un grupo de unión entre X^1 y X^2 , grupo de unión que contiene al menos un átomo de nitrógeno que se enlaza directamente con X^1 o X^2 ; y

20

R^3 a R^6 son independientemente un grupo hidrocarbilo o un grupo heterohidrocarbilo;

iii) un activador de catalizador que es un compuesto de organoboro que incluye un catión y un anión no de coordinación de fórmula general

25



en la que:

30

L^* es un átomo seleccionado del grupo que consiste en N, S y P;

el catión $[(R^{10})_x L^* - H]^+$ es un ácido de Bronsted;

x es un número entero 1, 2 ó 3;

35

cada R^{10} es igual o diferente cuando x es 2 ó 3 y cada uno es un -H, un grupo hidrocarbilo o un grupo heterohidrocarbilo;

40

siempre que al menos uno de R^{10} comprenda al menos 6 átomos de carbono y siempre que además el número total de átomos de carbono en $(R^{10})_x$ sea conjuntamente mayor de 12;

R^{20} se selecciona independientemente en cada caso del grupo que consiste en hidruro, dialquilamido, haluro, alcóxido, arilóxido, hidrocarbilo, radicales hidrocarbilo halosustituidos, alcóxido halosustituido, arilóxido halosustituido y un resto de anillo aromático halosustituido con al menos un sustituyente haluro en el anillo aromático; y

45

iv) un disolvente alifático que es un medio líquido alifático que comprende fluido hidrocarbonado, isoparafínico, ciclohexano o metilciclohexano; y

50

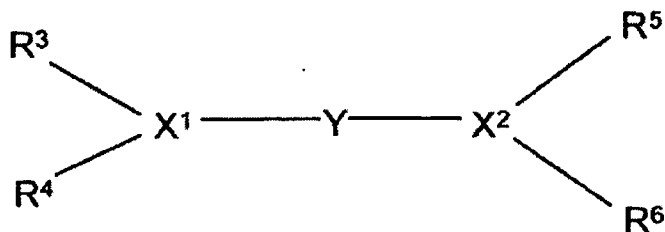
(b) poner en contacto el al menos un compuesto olefínico con el catalizador de oligomerización activado para producir un producto oligomérico.

2. Procedimiento para activar un catalizador de oligomerización para producir un producto oligomérico, comprendiendo el procedimiento la combinación, en cualquier orden, de

55

i) una fuente de cromo;

ii) un compuesto ligante de fórmula



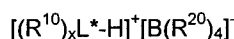
5 en la que:

X^1 y X^2 son iguales y ambos son P;

10 Y es un grupo de unión entre X^1 y X^2 , grupo de unión que contiene al menos un átomo de nitrógeno que se enlaza directamente con X^1 o X^2 ; y

R^3 a R^6 son independientemente un grupo hidrocarbilo o un grupo heterohidrocarbilo;

15 iii) un activador de catalizador que es un compuesto de organoboro que incluye un catión y un anión no de coordinación de fórmula general



20 en la que:

L^* es un átomo seleccionado del grupo que consiste en N, S y P;

el catión $[(R^{10})_xL^*H]^+$ es un ácido de Bronsted;

25 x es un número entero 1, 2 ó 3;

cada R^{10} es igual o diferente y cada uno es un -H, un grupo hidrocarbilo o un grupo heterohidrocarbilo;

30 siempre que al menos uno de R^{10} comprenda al menos 6 átomos de carbono y siempre que además el número total de átomos de carbono en $(R)_x$ sea conjuntamente mayor de 12;

35 R^{20} se selecciona independientemente en cada caso del grupo que consiste en hidruro, dialquilamido, haluro, alcóxido, arilóxido, hidrocarbilo, radicales hidrocarbilo halosustituídos, alcóxido halosustituído, arilóxido halosustituído y un resto de anillo aromático halosustituído con al menos un sustituyente haluro en el anillo aromático; y

40 iv) un disolvente alifático que es un medio líquido alifático que comprende fluido hidrocarbonado, isoparafínico, ciclohexano o metilciclohexano.

3. Procedimiento según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que R^3 a R^6 se seleccionan del grupo que consiste en metallocenos.

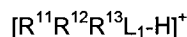
45 4. Procedimiento según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que ninguno de R^3 a R^6 son aromáticos con un átomo de anillo de la estructura de anillo aromático unido o bien a X^1 o bien a X^2 y con un sustituyente polar como átomo no de anillo unido a un átomo de anillo de la estructura de anillo aromático adyacente al átomo de anillo unido a X^1 o X^2 .

50 5. Procedimiento según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que, si dos o más de R^3 a R^6 son aromáticos con un átomo de anillo de la estructura de anillo aromático unido a cualquiera de X^1 y X^2 entonces no más de dos de dichos R^3 y R^6 aromáticos tienen un sustituyente como átomo no de anillo unido a un átomo de anillo de la estructura de anillo aromático adyacente al átomo de anillo unido a X^1 o X^2 .

55 6. Procedimiento según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que Y se selecciona del grupo que consiste en un grupo de unión inorgánico que comprende un espaciador de unión o bien de uno o bien de dos átomos; y un grupo que comprende 1,2-diarilhidrazin-1,2-diilo (-N(Ar)-N(Ar)-) en el que Ar es un grupo arilo; 1,2-dialquilhidrazin-1,2-diilo (-N(Alk)-N(Alk)-) en el que Alk es un grupo alquilo; -B(R^1)-, -Si(R^1)₂,

$-P(R^7)-$ y $-N(R^7)-$ en los que R^7 es hidrógeno, un hidrocarbilo o heterocarbilo o halógeno.

7. Procedimiento según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que L^* es un átomo seleccionado del grupo que consiste en N y P, y el catión $[(R^{10})_xL^*-H]^+$ se representa mediante la fórmula

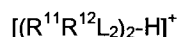


en la que:

$L_1 = N$ o P ;

R^{11} , R^{12} y R^{13} son iguales o diferentes y cada uno es un $-H$, un grupo hidrocarbilo o un grupo heterohidrocarbilo; y siempre que al menos uno de R^{11} , R^{12} y R^{13} comprenda al menos 6 átomos de carbono y siempre que además el número total de átomos de carbono en R^{11} , R^{12} y R^{13} sea conjuntamente mayor de 12.

8. Procedimiento según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que L^* es S, y el catión $[(R^{10})_xL^*-H]^+$ se representa mediante la fórmula



en la que:

$L_2 = S$;

R^{11} y R^{12} son iguales o diferentes y cada uno es un $-H$, un grupo hidrocarbilo o un grupo heterohidrocarbilo; y siempre que al menos uno de R^{11} y R^{12} comprenda al menos 6 átomos de carbono y siempre que además el número total de átomos de carbono en R^1 y R^2 sea conjuntamente mayor de 12.

9. Procedimiento según la reivindicación 7 o la reivindicación 8, en la que R^{11} , R^{12} y R^{13} son cada uno independientemente un grupo hidrocarbilo alifático o un heterohidrocarbilo alifático, preferiblemente un hidrocarbilo alifático saturado o un heterohidrocarbilo alifático saturado, más preferiblemente un hidrocarbilo sustituido o un heterohidrocarbilo sustituido en los que los sustituyentes pueden ser grupos no polares.

10. Procedimiento según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que la fuente de cromo y el compuesto de organoboro pueden combinarse en proporciones para proporcionar razones molares de compuesto de organoboro/cromo de desde aproximadamente 0,1 hasta 50 de organoboro con respecto a 1 de cromo.

11. Procedimiento según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, que incluye además la adición de un coactivador que es un compuesto que no se encuentra dentro de la definición del activador y en el que el coactivador se selecciona del grupo que consiste en:

un compuesto de organoaluminio y un compuesto de organoboro y combinaciones de los mismos;

sales orgánicas seleccionadas del grupo que consiste en bromuro de metil-litio y de metilmagnesio y combinaciones de los mismos; y

el grupo de sales de ácidos inorgánicos que consiste en eterato de ácido tetrafluorobórico, tetrafluoroborato de plata, hexafluoroantimoniato de sodio y similares.

12. Procedimiento según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, que incluye además la adición de un coactivador que es un compuesto de fórmula



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

n es 1 o un número entero mayor; y

R^8 es un grupo orgánico, y los grupos R^8 respectivos son iguales o diferentes cuando n es mayor de 1.

13. Procedimiento según la reivindicación 11 o la reivindicación 12, en el que la cantidad de coactivador empleada es de hasta 1000 equivalentes con relación al catalizador de cromo.