(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 607 278**

(51) Int. Cl.:

B01J 31/18 (2006.01)
B01J 31/14 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.04.2011 PCT/US2011/033431**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **03.11.2011 WO11137027**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.04.2011 E 11719117 (1)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.09.2016 EP 2563511**

(54) Título: **Sistema catalítico de oligomerización y procedimiento para oligomerizar olefinas**

(30) Prioridad:

30.04.2010 US 771122

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
29.03.2017

(73) Titular/es:

CHEVRON PHILLIPS CHEMICAL COMPANY LP (100.0%)
10001 Six Pines Drive
The Woodlands, Texas 77380, US

(72) Inventor/es:

SYDORA, ORSON L

(74) Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 607 278 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

Sistema catalítico de oligomerización y procedimiento para oligomerizar olefinas

Campo técnico de la invención

Esta descripción se refiere a un sistema catalítico de oligomerización, métodos para preparar el sistema catalítico de oligomerización y métodos para usar el sistema catalítico de oligomerización para preparar un producto de oligomerización.

Antecedentes

La síntesis catalizada por cromo de 1-hexeno a partir de etileno constituye un procedimiento comercialmente significativo para la preparación selectiva de esta alfa-olefina, que a su vez es útil para preparar una serie de poliolefinas cuando se emplea como un comonómero con etileno. Un sistema catalítico de cromo ampliamente referido para la producción selectiva de 1-hexeno comprende carboxilatos de cromo (III) (por ej., tris(2-etilhexanoato) de cromo (III) ($Cr(EH)_3$)), un compuesto de pirrol y un alquil-metal.

Muchos sistemas catalíticos de oligomerización para la producción selectiva de 1-hexeno contienen un compuesto de cromo, un compuesto de pirrol, al menos un alquil-metal, opcionalmente un disolvente y opcionalmente componentes adicionales, que se pueden combinar de diversas maneras y en diversas relaciones para proporcionar el sistema catalítico. Algunos métodos preparativos de sistema catalítico parecen basarse en la presencia de un disolvente particular para estabilizar el sistema catalítico. Típicamente, cualquier método de preparación, activación y uso de un sistema catalítico puede presentar retos con respecto a su preparación particular, activación y estabilidad, así como a la actividad y selectividad proporcionadas por el sistema catalítico.

La patente de EE.UU. A-2010/030000 describe un método de producción de un polímero de bajo contenido en alfa-olefina usando un catalizador de la serie del cromo que comprende un compuesto de pirrol como componente.

La patente de EE.UU. A-5689028 describe un procedimiento para inhibir la actividad del sistema catalítico de trimerización que comprende las etapas secuenciales de poner en contacto una corriente de efluente del reactor con alcohol; retirar cualquier producto olefínico deseado; añadir una fase acuosa a la porción no olefínica; retirar un precipitado; separar las fases acuosa y orgánica y añadir un ácido a la fase acuosa.

La patente de EE.UU. A-2004236163 describe inhibir o limitar la descomposición de un sistema catalítico de oligomerización de olefina que contiene haluro durante la recuperación de un producto de oligomerización.

Por lo tanto, sería útil descubrir y desarrollar nuevos sistemas catalíticos de oligomerización, nuevos métodos para preparar los sistemas catalíticos de oligomerización y nuevos métodos para usar los sistemas catalíticos de oligomerización para preparar un producto de oligomerización que pueda proporcionar mayor eficacia y efectividad de coste. Serían deseables nuevos sistemas catalíticos de oligomerización y métodos para preparar los sistemas catalíticos de oligomerización que puedan proporcionar mayor actividad, eficacia mejorada, menores costes, selectividad mejorada para productos C_6 (o para 1-hexeno) y/o 1-hexeno aumentado en la fracción de producto C_6.

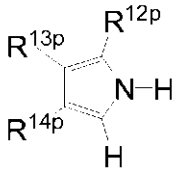
Sumario de la invención

Entre otras cosas, esta descripción proporciona sistemas catalíticos de oligomerización de olefinas, métodos para preparar los sistemas catalíticos de oligomerización de olefinas y métodos para usar el sistema catalítico de oligomerización de olefinas para preparar un producto de oligomerización. En un aspecto, los sistemas catalíticos de oligomerización descritos en el presente documento y preparados de acuerdo con las diversas realizaciones descritas pueden permitir conseguir buena actividad catalítica y selectividad.

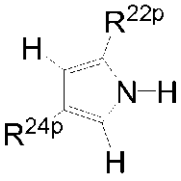
La invención es como se define en las reivindicaciones adjuntas.

En un aspecto, esta descripción proporciona un sistema catalítico que comprende: a) un compuesto de metal de transición en el que el metal de transición del compuesto de metal de transición consiste en: cromo, níquel, cobalto, hierro, molibdeno o cobre; b) un compuesto de pirrol que tiene i) un átomo de hidrógeno situado en al menos un átomo de carbono del anillo de pirrol adyacente al átomo de nitrógeno del anillo de pirrol y ii) un grupo hidrocarbilo C_3 a C_{18} voluminoso o un grupo trihidrocarbilsililo C_3 a C_{60} voluminoso situado en un átomo de carbono del anillo de pirrol adyacente a cualquier átomo de carbono del anillo de pirrol que soporte el átomo de hidrógeno adyacente al átomo de nitrógeno del anillo de pirrol y c) un compuesto de alquil-aluminio. En una realización, el sustituyente voluminoso situado sobre el átomo de carbono del anillo de pirrol adyacente a cualquier átomo de carbono del anillo de pirrol que soporte el átomo de hidrógeno adyacente al átomo de nitrógeno del anillo de pirrol puede presentar una estructura tal que i) el átomo de carbono del grupo hidrocarbilo C_3 a C_{18} voluminoso unido al átomo de carbono del anillo de pirrol se una a tres o cuatro átomos de carbono, ii) el átomo de carbono del grupo hidrocarbilo C_3 a C_{18} voluminoso adyacente al átomo de carbono unido al átomo de carbono del anillo de pirrol esté unido a tres o cuatro átomos de carbono o iii) el átomo de silicio del grupo trihidrocarbilsililo C_3 a C_{60} voluminoso unido al átomo de carbono del anillo de pirrol esté unido a cuatro átomos de carbono.

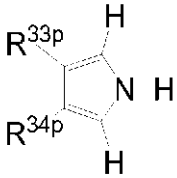
En otro aspecto, la presente descripción proporciona sistemas catalíticos que comprenden un compuesto de pirrol con la Fórmula P2, P3 o P4:



P2

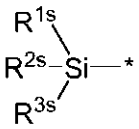


P3



P4

donde i) R^{12p} y R^{13p} de Fórmula P2 y R^{22p} de Fórmula P3 son independientemente un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{15} y ii) R^{14p} en la Fórmula P2, R^{24p} en la Fórmula P3 y R^{33p} y R^{34p} en la Fórmula P4 son independientemente un grupo hidrocarbilo C_3 a C_{15} voluminoso o un grupo trihidrocarbilsililo C_3 a C_{45} voluminoso. En una realización, el grupo R^{14p} en la Fórmula P2, el grupo R^{24p} en la Fórmula P3 y el grupo R^{33p} y R^{34p} en la Fórmula P4 se unen de manera que i) el átomo de carbono unido al anillo de pirrol se une a tres o cuatro átomos de carbono, ii) el átomo de carbono adyacente al átomo de carbono unido al anillo de pirrol se une a tres o cuatro átomos de carbono o iii) el grupo trihidrocarbilsililo C_3 a C_{45} presenta la Fórmula Si1:

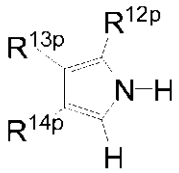


Si1

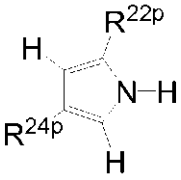
en la que R^{1s}, R^{2s} y R^{3s} son independientemente un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{15}.

En un aspecto, la presente descripción proporciona un procedimiento de oligomerización que comprende: A) poner en contacto una olefina de materia prima con un sistema catalítico que comprende i) un compuesto de metal de transición en el que el metal de transición del compuesto de metal de transición consiste en: cromo, níquel, cobalto, hierro, molibdeno o cobre; ii) un compuesto de pirrol que presenta (a) un átomo de hidrógeno situado en al menos un átomo de carbono del anillo de pirrol adyacente al átomo de nitrógeno del anillo de pirrol y (b) un grupo hidrocarbilo C_3 a C_{18} voluminoso o un grupo trihidrocarbilsililo C_3 a C_{60} situado en un átomo de carbono del anillo de pirrol adyacente a cualquier átomo de carbono del anillo de pirrol que soporta el átomo de hidrógeno adyacente al átomo de nitrógeno del anillo de pirrol y iii) un compuesto de alquil-aluminio y B) oligomerizar la olefina en condición de oligomerización para formar un producto de oligomerización. En una realización, un sustituyente voluminoso situado en el átomo de carbono del anillo de pirrol adyacente a cualquier átomo de carbono del anillo de pirrol que soporta el átomo de hidrógeno adyacente al átomo de nitrógeno del anillo de pirrol puede presentar una estructura de manera que i) el átomo de carbono del grupo hidrocarbilo C_3 a C_{18} voluminoso unido al átomo de carbono del anillo de pirrol esté unido a tres o cuatro átomos de carbono, ii) el átomo de carbono del grupo hidrocarbilo C_3 a C_{18} voluminoso adyacente al átomo de carbono unido al átomo de carbono del anillo de pirrol esté unido a tres o cuatro átomos de carbono o iii) el átomo de silicio del grupo trihidrocarbilsililo C_3 a C_{60} voluminoso unido al átomo de carbono del anillo de pirrol esté unido a cuatro átomos de carbono.

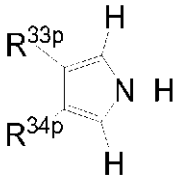
En otro aspecto, la presente invención proporciona un procedimiento de trimerización que comprende: A) poner en contacto una olefina de materia prima que comprende etileno y un sistema catalítico que comprende i) un compuesto de metal de transición que comprende un carboxilato de cromo (II) o cromo (III) en el que cada carboxilato es un carboxilato C_4 a C_{19}, ii) un compuesto de pirrol con la Fórmula P2, P3 o P4:



P2



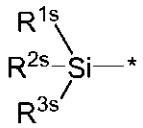
P3



P4

donde (a) R^{12p} y R^{13p} de Fórmula P2 y R^{22p} de Fórmula P3 son independientemente un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{15} y (b) R^{14p} en la Fórmula P2, R^{24p} en la Fórmula P3 y R^{33p} y R^{34p} en la Fórmula P4 son independientemente un grupo

hidrocarbilo C_3 a C_{15} voluminoso o un grupo trihidrocarbilsililo C_3 a C_{45} voluminoso y iii) un alquil-metal que comprende una mezcla de cloruro de trietilaluminio y dietilaluminio y B) trimerizar la olefina de materia prima en condiciones de trimerización para formar un producto de trimerización que comprende 1-hexeno. En una realización, el grupo R^{14p} en la Fórmula P2, el grupo R^{24p} en la Fórmula P3 y el grupo R^{33p} y R^{34p} en la Fórmula P4 se unen de manera que i) el átomo de carbono unido al anillo de pirrol se une a tres o cuatro átomos de carbono, ii) el átomo de carbono adyacente al átomo de carbono unido al anillo de pirrol se une a tres o cuatro átomos de carbono o iii) el grupo trihidrocarbilsililo C_3 a C_{45} presenta la Fórmula Si1:

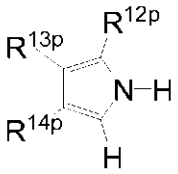


Si1

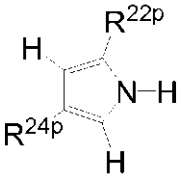
en la que R^{1s}, R^{2s} y R^{3s} son independientemente un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{15}. En otras realizaciones, el procedimiento de trimerización puede presentar una mayor productividad (g C_6/g de metal de transición - por ej., Cr) que el procedimiento usando 2,4-dimetilpirrol como el compuesto de pirrol, proporciona una mayor selectividad para productos C_6 que el procedimiento usando 2,4-dimetilpirrol como el compuesto de pirrol y/o proporciona un producto de 1-hexeno de mayor pureza que el procedimiento usando 2,4-dimetilpirrol como el compuesto de pirrol.

En otro aspecto más, esta descripción proporciona un procedimiento para preparar un sistema catalítico, que comprende poner en contacto, a) un compuesto de metal de transición en el que el metal de transición del compuesto de metal de transición consiste en: cromo, níquel, cobalto, hierro, molibdeno o cobre; b) un compuesto de pirrol que tiene i) un átomo de hidrógeno situado en al menos un átomo de carbono del anillo de pirrol adyacente al átomo de nitrógeno del anillo de pirrol y ii) un grupo hidrocarbilo C_3 a C_{18} voluminoso o un grupo trihidrocarbilsililo C_3 a C_{60} voluminoso situado en un átomo de carbono del anillo de pirrol adyacente a cualquier átomo de carbono del anillo de pirrol que soporta el átomo de hidrógeno adyacente al átomo de nitrógeno del anillo de pirrol y c) un compuesto de alquil-aluminio.

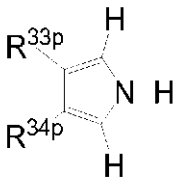
En un aspecto más, esta descripción proporciona un procedimiento para preparar un sistema catalítico, que comprende poner en contacto, a) un compuesto de metal de transición que comprende un carboxilato de cromo (II) o cromo (III) en el que cada carboxilato es un carboxilato C_4 a C_{19}; b) un compuesto de pirrol con la Fórmula P2, P3 o P4:



P2



P3



P4

donde i) R^{12p} y R^{13p} de Fórmula P2 y R^{22p} de Fórmula P3 son independientemente un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{15} y ii) R^{14p} en la Fórmula P2, R^{24p} en la Fórmula P3 y R^{33p} y R^{34p} en la Fórmula P4 son independientemente un grupo hidrocarbilo C_3 a C_{15} voluminoso o un grupo trihidrocarbilsililo C_3 a C_{45} voluminoso y c) un alquil-metal que comprende una mezcla de cloruro de trietilaluminio y dietilaluminio.

Descripción detallada de la invención

Descripción General

De acuerdo con diversos aspectos y realizaciones de esta descripción, se proporcionan sistemas catalíticos de oligomerización de olefinas, métodos para su preparación y métodos para su uso para preparar un producto de oligomerización de olefinas. En un aspecto, los sistemas catalíticos de oligomerización descritos en el presente documento y preparados de acuerdo con las diversas realizaciones descritas pueden permitir conseguir buena actividad de los sistemas catalíticos, productividad de los sistemas catalíticos, selectividad del producto y/o pureza del producto por selección del compuesto de pirrol usado en el sistema catalítico.

Definiciones

Para definir más claramente los términos usados en la presente memoria, se proporcionan las siguientes definiciones. A menos que se indique de otro modo, las siguientes definiciones son aplicables a esta descripción. Si

se usa un término en esta descripción pero no se define específicamente en la presente memoria, se puede aplicar la definición del Compendio de Terminología Química IUPAC, 2ª Ed (1.997), siempre que esa definición no entre en conflicto con cualquier otra descripción o definición aplicada en la presente memoria o haga indefinida o no permita cualquier reivindicación a la que se aplique esa definición.

Considerando los términos o expresiones de transición de las reivindicaciones, el término de transición “que comprende”, que es sinónimo de “que incluye”, “que contiene” o “caracterizado por” es inclusive o abierto y no excluye elementos no citados o etapas del método, adicionales. La expresión de transición “que consiste en” excluye cualquier elemento, etapa o ingrediente no especificado en la reivindicación. La expresión de transición “que consiste esencialmente en” limita el alcance de una reivindicación a los materiales o las etapas especificados y aquéllos que no afectan de manera material a la característica o las características básicas y novedosas de la invención reivindicada. Una reivindicación “que consiste esencialmente en” ocupa un área media entre las reivindicaciones cerradas que se escriben en un formato “que consiste en” y reivindicaciones completamente abiertas que se formulan en un formato “que comprende”. Cuando no se indique lo contrario, cuando se describe un compuesto o una composición “que consiste esencialmente en” no se tiene que interpretar como “que comprende”, sino que se destina a describir el componente citado que incluye materiales que no modifican significativamente la composición o el método al que se aplica el término. Por ejemplo, una materia prima que consiste en un material A puede incluir impurezas típicamente presentes en una muestra producida comercialmente o comercialmente disponible del compuesto o la composición citados. Cuando una reivindicación incluye diferentes características y/o clases de características (por ejemplo, una etapa del método, características de la materia prima y/o características del producto, entre otras posibilidades), los términos de transición que comprende, que consiste esencialmente en y que consiste en, se aplican sólo a la clase de característica para la que se utiliza y es posible presentar diferentes términos o expresiones de transición utilizados con diferentes características dentro de una reivindicación. Por ejemplo, un método puede comprender varias etapas citadas (y otras etapas no citadas) pero utiliza una preparación del sistema catalítico que consiste en etapas específicas pero utiliza un sistema catalítico que comprende componentes citados y otros componentes no citados.

Aunque se describen composiciones y métodos en términos de “que comprende” diversos componentes o etapas, las composiciones y los métodos pueden también “consistir esencialmente en” o “consistir en” los diversos componentes o etapas.

El término “consiste esencialmente en” o variaciones del mismo, siempre que se use en esta memoria descriptiva y las reivindicaciones en relación a un producto comercial (por ejemplo, una olefina de materia prima tal como etileno) se refiere a un producto comercialmente disponible. El producto comercialmente disponible puede contener impurezas que no son el producto nombrado que no se retiran durante el procedimiento del producto del producto comercial. Un experto en la materia reconocerá que la identidad y la cantidad de las impurezas específicas presentes en el producto comercial dependerán de la fuente de y/o el procedimiento de fabricación usado para producir el producto comercial. Por consiguiente, el término “consiste esencialmente en” y sus variantes cuando se usa junto con un comercial no está destinado a limitar la cuantía/cantidad de las impurezas del producto no nombradas más rigurosamente que las cuantías/cantidades presentes en un producto comercial particular.

Los términos “un”, “una” y “el/la” se destinan, a menos que se indique específicamente de otro modo, a incluir alternativas plurales, por ejemplo, al menos una. Por ejemplo, la descripción de “un carboxilato de cromo” quiere decir que incluye carboxilato de cromo o mezclas o combinaciones de más de un carboxilato de cromo a menos que se especifique de otro modo.

En un aspecto, un “grupo” químico se puede definir o describir de acuerdo con cómo ese grupo procede formalmente de un compuesto de referencia o “precursor”, por ejemplo, por el número de átomos de hidrógeno que se eliminan formalmente del compuesto precursor para generar el grupo, incluso si ese grupo no se sintetiza literalmente de esta manera. Estos grupos se pueden utilizar como sustituyentes o coordinarse o unirse a átomos de metal. Como ejemplo, un “grupo alquilo” puede ser derivado formalmente eliminando un átomo de hidrógeno de un alcano, mientras que un “grupo alquileno” puede ser derivado formalmente eliminando dos átomos de hidrógeno de un alcano. Por otra parte, se puede usar un término más general para incluir una variedad de grupos que son derivados formalmente eliminando cualquier número (“uno o más”) de átomos de hidrógeno de un compuesto precursor, que en este ejemplo se puede describir como un “grupo alcano” y que incluye un “grupo alquilo”, un “grupo alquileno” y materiales que tienen tres o más átomos de hidrógeno, como se requiera para la situación, eliminados de un alcano. En todo, la descripción de que un sustituyente, ligando u otro resto químico pueda constituir un “grupo” particular implica que se siguen las reglas conocidas de estructura química y unión cuando ese grupo es empleado como se describe. Como ejemplo, si se describe un compuesto objeto en el que el sustituyente X puede ser un “grupo alquilo”, un “grupo alquileno” o un “grupo alcano”, se siguen las reglas normales de valencia y enlace. Cuando se describe un grupo como que es “derivado por”, “derivado a partir de”, “ formado por” o “formado a partir de”, tales términos se usan en un sentido formal y no se destinan a reflejar ningún método o procedimiento sintético específico, a menos que se especifique de otro modo o el contexto requiera otro modo.

También, a menos que se especifique de otro modo, cualquier grupo que contenga carbono para el que no se especifique el número de átomos de carbono puede tener, según la práctica química apropiada, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29 ó 30 átomos de carbono o cualquier

intervalo o combinación de intervalos entre estos valores. Por ejemplo, a menos que se especifique de otro modo, cualquier grupo que contenga carbono puede tener de 1 a 30 átomos de carbono, de 1 a 25 átomos de carbono, de 1 a 20 átomos de carbono, de 1 a 15 átomos de carbono, de 1 a 10 átomos de carbono o de 1 a 5 átomos de carbono y similares. Además, se pueden usar otros identificadores o términos de cualificación para indicar la presencia de, o ausencia de, un sustituyente particular, una regioquímica particular y/o estereoquímica, o la presencia de ausencia de una estructura o cadena principal subyacente ramificada. Cualquier grupo que contenga carbono específico está limitado de acuerdo con los requerimientos químicos y estructurales para ese grupo específico, como entiende un experto en la materia. Por ejemplo, a menos que se especifique de otro modo, un grupo arilo puede presentar de 6 a 30 átomos de carbono, de 6 a 25 átomos de carbono, de 6 a 20 átomos de carbono, de 6 a 15 átomos de carbono o de 6 a 10 átomos de carbono y similares. Así, de acuerdo con la práctica química apropiada y a menos que se especifique de otro modo, un grupo arilo puede presentar 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29 ó 30 átomos de carbono o cualquier intervalo o combinación de intervalos entre estos valores.

El término "sustituido" cuando se usa para describir un grupo, por ejemplo, cuando se hace referencia a un análogo sustituido de un grupo particular, se destina a describir el compuesto o grupo en el que cualquier resto no hidrógeno reemplaza formalmente hidrógeno en ese grupo o compuesto y se destina a ser no limitante. Un compuesto o grupo también se puede referir en la presente memoria como “no sustituido” o por términos equivalentes tales como “no sustituido”, que se refiere al grupo o compuesto original. "Sustituido" se destina a ser no limitante e incluye sustituyentes inorgánicos o sustituyentes orgánicos como se especifica y como entiende un experto en la materia.

Un “haluro” tiene su significado normal. Los ejemplos de haluros incluyen: fluoruro, cloruro, bromuro y yoduro.

El término “hidrocarburo” siempre que se use en esta memoria descriptiva y las reivindicaciones se refiere a un compuesto que contiene sólo carbono e hidrógeno. Se pueden utilizar otros identificadores para indicar la presencia de grupos particulares en el hidrocarburo (por ej., hidrocarburo halogenado indica que la presencia de uno o más átomos de halógeno reemplazando un número equivalente de átomos de hidrógeno en el hidrocarburo). El término "grupo hidrocarbilo" se usa en la presente memoria de acuerdo con la definición especificada por la IUPAC: un grupo univalente formado mediante eliminación de un átomo de hidrógeno de un hidrocarburo (esto es, un grupo que contiene sólo carbono e hidrógeno). De manera similar, un "grupo hidrocarbileno" se refiere a un grupo formado por eliminación de dos átomos hidrógeno de un hidrocarburo, dos átomos de hidrógeno de un átomo de carbono o un átomo de hidrógeno de cada uno de dos diferentes átomos de carbono. Por lo tanto, de acuerdo con la terminología usada en la presente memoria, un "grupo hidrocarbonado" se refiere a un grupo generalizado formando por eliminación de uno o más átomos de hidrógeno (como se requiera para el grupo particular) de un hidrocarburo. Un "grupo hidrocarbilo", "grupo hidrocarbileno" y "grupo hidrocarbonado" pueden ser grupos acíclicos o cíclicos y/o pueden ser lineales o ramificados. Un "grupo hidrocarbilo", "grupo hidrocarbileno" y "grupo hidrocarbonado" pueden incluir anillos, sistemas de anillo, anillos aromáticos y sistemas de anillo aromáticos, que contienen sólo carbono e hidrógeno. "Grupos hidrocarbilo”, "grupos hidrocarbileno" y "grupos hidrocarbonado" incluyen, como ejemplo, grupos arilo, arileno, areno, alquilo, alquileno, grupo alcano, cicloalquilo, cicloalquileno, grupos cicloalcano, grupos aralquilo, aralquileno y aralcano, respectivamente, entre otros grupos como miembros.

Un compuesto alifático es un compuesto orgánico no aromático. Un “grupo alifático” es un grupo generalizado formado por eliminación de uno o más átomos de hidrógeno (como se requiera para el grupo particular) de los átomos de carbono de un compuesto alifático. Un compuesto alifático puede ser compuesto orgánico acíclico o cíclico, saturado o insaturado y/o lineal o ramificado. Los compuestos alifáticos y los grupos alifáticos pueden contener grupo o grupos funcionales orgánicos y/o átomo u átomos distintos de carbono e hidrógeno.

El término "alcano" siempre que se use en esta memoria descriptiva y las reivindicaciones se refiere a un compuesto hidrocarbonado saturado. Se pueden utilizar otros identificadores para indicar la presencia de grupos particulares en el alcano (por ej., alcano halogenado indica que la presencia de uno o más átomos de halógeno reemplazando un número equivalente de átomos de hidrógeno en el alcano). El término “grupo alquilo” se usa en la presente memoria de acuerdo con la definición especificada por la IUPAC: un grupo univalente formado por eliminación de un átomo de hidrógeno a partir de un alcano. De manera similar, un “grupo alquileno” se refiere a un grupo formado por eliminación de dos átomos de hidrógeno a partir de un alcano (dos átomos de hidrógeno de un átomo de carbono o un átomo de hidrógeno de dos átomos de carbono diferentes). Un “grupo alcano” es un término general que se refiere a un grupo formado por eliminación de uno o más átomos de hidrógeno (como se requiera para el grupo particular) de un alcano. Un “grupo alquilo”, “grupo alquileno” y “grupo alcano” pueden ser lineales o ramificados a menos que se especifique de otro modo. Grupo alquilo primario, secundario y terciario proceden de la eliminación de un átomo de hidrógeno de un átomo de carbono primario, secundario, terciario, respectivamente, de un alcano. El grupo n-alquilo procedente de la eliminación de un átomo de hidrógeno de un átomo de carbono terminal de un alcano lineal. Los grupos RCH_2 ($R \neq H$), R_2CH ($R \neq H$) y R_3C ($R \neq H$) son grupos alquilo primario, secundario y terciario, respectivamente. El átomo de carbono mediante el cual se une el resto indicado es un átomo de carbono secundario, terciario y cuaternario, respectivamente.

El término "grupo organilo" se usa en la presente memoria de acuerdo con la definición especificada por la IUPAC: un grupo sustituyente orgánico, sin tener en cuenta el tipo funcional, que tiene una valencia libre en un átomo de carbono. De manera similar, un "grupo organileno" se refiere a un grupo orgánico, sin tener en cuenta el tipo

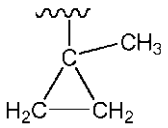
funcional, procedente de la eliminación de dos átomos de hidrógeno de un compuesto orgánico (dos átomos de hidrógeno de un átomo de carbono o un átomo de hidrógeno de cada uno de dos átomos de carbono diferentes). Un “grupo orgánico” se refiere a un grupo generalizado formado por eliminación de uno o más átomos de hidrógeno de átomos de carbono de un compuesto orgánico. Así, un “grupo organilo”, un “grupo organileno” y un “grupo orgánico” pueden contener grupo o grupos funcionales orgánicos y/o átomo o átomos distintos de carbono e hidrógeno, esto es, un grupo orgánico que puede comprender grupos funcionales y/o átomos además de carbono e hidrógeno. Por ejemplo, ejemplos no limitantes de átomos distintos de carbono e hidrógeno incluyen: halógenos, oxígeno, nitrógeno, fósforo y similares. Ejemplos no limitantes de grupos funcionales incluyen éteres, aldehídos, cetonas, ésteres, sulfuros, aminas y fosfinas, etcétera. En un aspecto, el átomo o los átomos de hidrógeno eliminados para formar el “grupo organilo”, “grupo organileno” o “grupo orgánico” se pueden unir a un átomo de carbono perteneciente a un grupo funcional, por ejemplo, un grupo acilo (-C(O)R), un grupo formilo (-C(O)H), un grupo carboxi (-C(O)OH), un grupo hidrocarboxicarbonilo (-C(O)OR), un grupo ciano (-C≡N), un grupo carbamoílo (-C(O)NH_2), un grupo N-hidrocarbilcarbamoílo (-C(O)NHR) o grupo N,N’-dihidrocarbilcarbamoílo (-C(O)NR_2), entre otras posibilidades. En otro aspecto, el átomo o los átomos de hidrógeno eliminados para formar el "grupo organilo”, "grupo organileno”, o "grupo orgánico" pueden estar unidos a un átomo de carbono no perteneciente a y lejano de, un grupo funcional, por ejemplo, -$CH_2C(O)CH_3$, -CH_2NR_2 y similares. Un "grupo organilo”, "grupo organileno" o "grupo orgánico" puede ser alifático o aromático, cíclico o acíclico y/o lineal o ramificado. "Grupos organilo”, "grupos organileno” y "grupos orgánicos" también incluyen anillos que contienen heteroátomos, sistemas de anillo que contienen heteroátomos, anillos heteroaromáticos y sistemas de anillo heteroaromático. Finalmente, se indica que las definiciones de "grupo organilo”, "grupo organileno" o "grupo orgánico" incluyen "grupo hidrocarbilo”, "grupo hidrocarbileno”, "grupo hidrocarbonado”, respectivamente y "grupo alquilo”, "grupo alquileno" y "grupo alcano”, respectivamente, entre otros, como miembros.

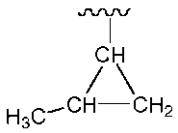
Para los fines de esta solicitud, el término o las variaciones del término "grupo organilo que consiste en grupos funcionales inertes" se refieren a un grupo organilo en el que los grupos funcionales orgánicos y/o átomos distintos de carbono e hidrógeno presentes en el grupo funcional están restringidos a esos grupos funcionales y/o átomos distintos de carbono e hidrógeno que no son reactivos en las condiciones del procedimiento definidas en la presente memoria. Así, el término o la variación del término "grupos organilo que consisten en grupos funcionales inertes” define además los grupos organilo particulares que pueden estar presentes. Adicionalmente, el término "grupo organilo que consiste en grupos funcionales inertes” se puede referir a la presencia de uno o más grupos funcionales inertes en el grupo organilo. El término o la variación de la definición de "grupo organilo que consiste en grupo funcional inerte” incluye el grupo hidrocarbilo, entre otros, como un miembro.

Para los fines de esta solicitud, un “grupo funcional inerte” es un grupo que no interfiere sustancialmente con ningún procedimiento descrito en la presente memoria en el que forme parte (por ejemplo, interfiere con el procedimiento de oligomerización). Los ejemplos no limitantes de grupos funcionales inertes que pueden no interferir sustancialmente con ningún procedimiento descrito en la presente memoria pueden incluir halógenos (flúor, cloro bromo, bromo y yodo), grupos organoxi (por ejemplo, grupo hidrocarboxi o grupo alcoxi, entre otros), grupos sulfidilo y/o grupos hidrocarbilo.

Un cicloalcano es un hidrocarburo cíclico saturado, con o sin cadenas laterales (por ejemplo, ciclobutano o metilciclobutano). Los hidrocarburos cíclicos insaturados que tienen un enlace doble endocíclico o un enlace triple se denominan cicloalquenos y cicloalquinos, respectivamente. Los que tienen más de uno de tales enlaces múltiples son cicloalcadienos, cicloalcatrienos, etcétera.

Un "grupo cicloalquilo" es un grupo univalente procedente de la eliminación de un átomo de hidrógeno de un átomo de carbono del anillo de un cicloalcano. Por ejemplo, un grupo 1-metilciclopropilo y un grupo 2-metilciclopropilo se ilustran como sigue.





De manera similar, un "grupo cicloalquileno" se refiere a un grupo procedente de la eliminación de dos átomos de hidrógeno de un cicloalcano, al menos uno de los cuales es un carbono del anillo. Así, un "grupo cicloalquileno" incluye tanto un grupo procedente de un cicloalcano en el que se eliminan formalmente del mismo carbono del anillo dos átomos de hidrógeno, un grupo procedente de un cicloalcano en el que se eliminan formalmente dos átomos de hidrógeno de dos carbonos del anillo diferentes, como un grupo procedente de un cicloalcano en el que un primer átomo de hidrógeno se elimina formalmente de un carbono del anillo y un segundo átomo de hidrógeno se elimina formalmente de un átomo de carbono que no es un carbono del anillo. Un "grupo cicloalcano" se refiere a un grupo generalizado formando por eliminación de uno o más átomos de hidrógeno (como se requiera para el grupo particular y al menos uno de los cuales es un carbono del anillo) de un cicloalcano.

El término "alqueno" siempre que se use en esta memoria descriptiva y las reivindicaciones se refiere a un

compuesto que presenta al menos un doble enlace carbono-carbono no aromático. El término "alqueno" incluye alquenos alifáticos o aromáticos, cíclicos o acíclicos y/o lineales y ramificados, a menos que se indique expresamente de otro modo. El término "alqueno", por sí mismo, no indica la presencia o ausencia de heteroátomos y/o la presencia o ausencia de otros dobles enlaces carbono-carbono a menos que se indique explícitamente. Los términos “alqueno hidrocarbonado” o “hidrocarburo de alqueno” se refiere a alquenos que contienen sólo hidrógeno y carbono. Se pueden utilizar otros identificadores para indicar la presencia o ausencia de grupos particulares dentro de un alqueno. Los alquenos también se pueden identificar además por la posición del doble enlace carbono-carbono. Los alquenos, con más de uno de dichos enlaces múltiples son alcadienos, alcatrienos, etcétera. El alqueno puede ser identificado además por la posición del doble enlace o los dobles enlaces carbono-carbono.

Un “grupo alquenilo” es un grupo univalente procedente de un alqueno por eliminación de un átomo de hidrógeno de cualquier átomo de carbono del alqueno. Así, “grupo alquenilo” incluye grupos en los cuales el átomo de hidrógeno se elimina formalmente de un átomo de carbono hibridado (olefínico) sp^2 y grupos en los cuales el átomo de hidrógeno se elimina formalmente de cualquier otro átomo de carbono. Por ejemplo y a menos que se especifique de otro modo, los grupos propen-1-ilo ($-CH=CHCH_3$), propen-2-ilo [$(CH_3)C=CH_2$] y propen-3-ilo ($-CH_2CH=CH_2$) están todos incluidos en el término “grupo alquenilo”. De manera similar, un “grupo alquenileno” se refiere a un grupo formado por eliminación formalmente de dos átomos de hidrógeno de un alqueno, dos cualesquiera átomos de hidrógeno de un átomo de carbono o un átomo de hidrógeno de dos átomos de carbono diferentes. Un "grupo alqueno" se refiere a un grupo generalizado formando por eliminación de uno o más átomos de hidrógeno (como se requiera para el grupo particular) de un alqueno. Cuando el átomo de hidrógeno se retira de un átomo de carbono que participa en un doble enlace carbono-carbono, la regioquímica del carbono del que se retira el átomo de hidrógeno y la regioquímica del doble enlace carbono-carbono pueden ser ambas especificadas. Los términos "grupo alquenilo", "grupo alquenileno” y “grupo alqueno” por sí mismos no indican la presencia o ausencia de heteroátomos y/o la presencia o ausencia de otros dobles enlaces carbono-carbono a menos que se indique explícitamente. Los términos “grupo alquenilo hibrocarbonado”, “grupo alquenileno hibrocarbonado” y “grupo alqueno hidrocarbonado” se refieren a grupos alqueno que contienen sólo hidrógeno y carbono. Se pueden utilizar otros identificadores para indicar la presencia o ausencia de grupos particulares en un grupo alqueno. Los grupos alquenilo también pueden presentar más de uno de dichos enlaces múltiples. El grupo alqueno puede ser identificado también además por la posición del doble enlace o los dobles enlaces carbono-carbono.

El término "alquino" se usa en esta memoria descriptiva y las reivindicaciones para referirse a un compuesto que presenta al menos un triple enlace carbono-carbono. El término "alquino" incluye alquinos alifáticos o aromáticos, cíclicos o acíclicos y/o lineales y ramificados a menos que se indique expresamente de otro modo. El término "alquino", por sí mismo, no indica la presencia o ausencia de heteroátomos y/o la presencia o ausencia de otros enlaces triples carbono-carbono a menos que se indique explícitamente. Los términos "alquino hidrocarbonado" o "hidrocarburo de alquino" se refieren a compuestos alquínicos que contienen sólo hidrógeno y carbono. Se pueden utilizar otros identificadores para indicar la presencia o ausencia de grupos particulares en un alquino. Los alquinos, que tienen más de uno de dichos enlaces múltiples son alcadiinos, alcatriinos, etc. El grupo alquino puede ser identificado además también por la posición del triple enlace o los triples enlaces carbono-carbono.

Un “grupo alquinilo” es un grupo univalente procedente de un alquino por eliminación de un átomo de hidrógeno de cualquier átomo de carbono del alquino. Así, “grupo alquinilo” incluye grupos en los que el átomo de hidrógeno se elimina formalmente de un átomo de carbono hibridado (acetilénico) sp y grupos en los que el átomo de hidrógeno se elimina formalmente de cualquier otro átomo de carbono. Por ejemplo y a menos que se especifique de otro modo, los grupos 1-propin-1-ilo ($-C\equiv CCH_3$) y propin-3-ilo ($HC\equiv CCH_2-$) están todos incluidos en el término “grupo alquinilo”. De manera similar, un “grupo alquinileno” se refiere a un grupo formado por eliminación de manera formal de dos átomos de hidrógeno de un alquino, dos cualesquiera átomos de hidrógeno de un átomo de carbono si es posible o un átomo de hidrógeno de dos átomos de carbono diferentes. Un “grupo alquino” se refiere a un grupo generalizado formado por eliminación de uno o más átomos de hidrógeno (cuando se requiera para el grupo particular) de un alquino. Los términos "grupo alquinilo”, "grupo alquinileno” y "grupo alquino" por sí mismos no indican la presencia o ausencia de heteroátomos y/o la presencia o ausencia de otros dobles enlaces carbono-carbono a menos que se indique explícitamente. Los términos “grupo alquinilo hidrocarbonado”, “grupo alquinileno hidrocarbonado” y “grupo alquino hidrocarbonado” se refieren a grupos olefínicos que contienen sólo hidrógeno y carbono. Se pueden utilizar otros identificadores para indicar la presencia o ausencia de grupos particulares en un grupo alquino. Los grupos alquino pueden presentar más de uno de dicho enlace múltiple. Los grupos alquino también pueden ser identificados además por la posición del triple enlace o triples enlaces carbono-carbono.

El término "alfa-olefina" como se usa en esta memoria descriptiva y las reivindicaciones se refiere a una olefina que presenta un doble enlace entre el primer y el segundo átomo de carbono de la cadena contigua más larga de átomos de carbono. El término "alfa-olefina" incluye alfa-olefinas lineales y ramificadas a menos que se indique expresamente de otro modo. En el caso de alfa-olefinas ramificadas, una rama puede estar en la posición 2 (un vinilideno) y/o la posición 3 o superior con respecto al doble enlace olefínico. El término "vinilideno" siempre que se use en esta memoria descriptiva y las reivindicaciones se refiere a una alfa-olefina que tiene una rama en la posición 2 con respecto al doble enlace olefínico. Por sí mismo, el término "alfa-olefina" no indica la presencia o ausencia de heteroátomos y/o la presencia o ausencia de otros dobles enlaces carbono-carbono a menos que se indique explícitamente. Los términos "alfa-olefina hidrocarbonada" o "hidrocarburo alfa-olefínico" se refieren a compuestos

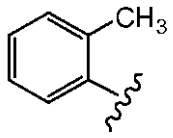
alfa-olefínicos que contienen sólo hidrógeno y carbono.

El término "alfa-olefina lineal" como se usa en la presente memoria se refiere a una olefina lineal que tiene un doble enlace entre el primer y el segundo átomo de carbono. El término "alfa-olefina lineal" por sí mismo no indica la presencia o ausencia de heteroátomos y/o la presencia o ausencia de otros dobles enlaces carbono-carbono, a menos que se indique explícitamente. Los términos "alfa-olefina hidrocarbonada lineal " o "hidrocarburo alfa-olefínico lineal" se refieren a compuestos alfa-olefínicos lineales que contienen sólo hidrógeno y carbono.

El término "alfa-olefina normal" siempre que se use en esta memoria descriptiva y las reivindicaciones se refiere a una mono-olefina hidrocarbonada lineal con un doble enlace entre el primer y el segundo átomo de carbono. Se indica que "alfa-olefina normal" no es sinónimo de "alfa-olefina lineal" ya que el término "alfa-olefina lineal" puede incluir compuestos olefínicos lineales con un doble enlace entre el primer y el segundo átomo de carbono y con heteroátomos y/o dobles enlaces adicionales.

Un "grupo aromático" se refiere a un grupo generalizado formando por eliminación de uno o más átomos de hidrógeno (como se requiera para el grupo particular y al menos uno de los cuales es un átomo de carbono del anillo aromático) de un compuesto aromático. Así, un "grupo aromático" como se usa en la presente memoria se refiere a un grupo procedente de eliminar uno o más átomos de hidrógeno de un compuesto aromático, esto es, un compuesto que contiene un hidrocarburo cíclicamente conjugado que sigue a la regla de Hückel (4n+2) y que contiene (4n+2) electrones pi, donde n es un número entero de 1 a aproximadamente 5. Los compuestos aromáticos y por lo tanto "grupo aromáticos" pueden ser monocíclicos o policíclicos a menos que se especifique de otro modo. Los compuestos aromáticos incluyen "arenos" (compuestos aromáticos hidrocarbonados) y "heteroarenos", también denominados "hetarenos" (compuestos heteroaromáticos derivados formalmente de arenos por reemplazo de uno o más átomos de carbono de metino (-C=) por heteroátomos trivalentes o divalentes, de tal manera que se mantenga el sistema electrónico pi continuo característico de sistemas aromáticos y una serie de electrones pi fuera del plano correspondiendo a la regla de Hückel (4n + 2). Mientras los arenos y heteroarenos son miembros mutuamente exclusivos del grupo de compuestos aromáticos, un compuesto que presenta tanto un grupo areno como un grupo heteroareno, ese compuesto en general se considera un compuesto de heteroareno. Los compuestos aromáticos, arenos y heteroarenos pueden ser mono o policíclicos a menos que se especifique de otro modo. Los ejemplos de arenos incluyen, pero no se limitan a, benceno, naftaleno y tolueno, entre otros. Los ejemplos de heteroarenos incluyen, pero no se limitan a, furano, piridina y metilpiridina, entre otros. Como se describe en la presente memoria, el término “sustituido” se puede usar para describir un grupo aromático en el que cualquier resto no hidrógeno reemplaza formalmente un hidrógeno en ese grupo y está destinado a ser no limitante.

Un “grupo arilo” se refiere a un grupo generalizado formado por eliminación de un átomo de hidrógeno de un átomo de carbono del anillo hidrocarbonado aromático de un areno. Un ejemplo de un “grupo arilo” es orto-tolilo (o-tolilo), cuya estructura es conocida aquí.



De manera similar, un "grupo arileno" se refiere a un grupo formado por eliminación de dos átomos de hidrógeno (al menos uno de los cuales es de un carbono del anillo hidrocarbonado aromático) de un areno. Un "grupo areno" se refiere a un grupo generalizado formado por eliminación de uno o más átomos de hidrógeno (como se requiera para el grupo particular y al menos uno de los cuales es un carbono del anillo hidrocarbonado aromático) de un areno. Sin embargo, si un grupo contiene anillos o sistemas de anillo arénicos y heteroarénicos separados y distintos (por ej., los restos fenilo y benzofurano en 7-fenilbenzofurano) su clasificación depende del anillo o sistema de anillo particular del que se eliminó el átomo de hidrógeno, esto es, un grupo areno si el hidrógeno eliminado procedía del átomo de carbono del anillo o sistema de anillo hidrocarbonado, aromático, (por ejemplo, el átomo de carbono 2 en el grupo fenilo de 6-fenilbenzofurano) y un grupo heteroareno si el carbono de hidrógeno eliminado procedía de un átomo de carbono de anillo o sistema de anillo heteroaromático (por ejemplo, el átomo de carbono 2 ó 7 del grupo benzofurano de 6-fenilbenzofurano).

Un "grupo aralquilo" es un grupo alquilo aril-sustituido que tiene una valencia libre en un átomo de carbono no aromático, por ejemplo, un grupo bencilo es un grupo “aralquilo”. De manera similar, un "grupo aralquileno" es un grupo alquileno aril-sustituido que tiene dos valencias libres en un átomo de carbono no aromático único o una valencia libre en dos átomos de carbono no aromáticos mientras que un “grupo aralcano” es un generalizado es un grupo alcano aril-sustituido que tiene una o más valencias libres en un átomo o átomos de carbono no aromáticos. Un "grupo heteroaralquilo" es un grupo alquilo heteroaril-sustituido que tiene una valencia libre en un átomo de carbono del anillo o sistema de anillo no heteroaromático. De manera similar un "grupo heteroaralquileno" es un grupo alquileno heteroaril-sustituido que tiene dos valencias libres en un átomo de carbono del anillo o sistema de anillo no heteroaromático, único, o valencias libres en dos átomos de carbono del anillo o sistema de anillo no heteroaromático mientras que un “grupo heteroaralcano” es un grupo alcano aril-sustituido generalizado que tiene

una o más valencias libres en un átomo o átomos de carbono del anillo o sistema de anillo no heteroaromático.

Si un compuesto o grupo contiene más de un resto es formalmente un miembro del grupo que tiene la prioridad de denominación mayor como se estipula por la IUPAC. Por ejemplo, 4-fenilpiridina es un compuesto heteroaromático y un grupo 4-(fen-2-ilen)piridin-2-ilo es un grupo heteroaromático debido a que los grupos de denominación superiores son el grupo piridino y el grupo piridin-2-ilo, respectivamente.

Un silano es un compuesto que contiene un átomo de silicio. Un “grupo sililo” es un grupo generalizado formado por eliminación de un átomo de hidrógeno del átomo de silicio de un silano.

Un “compuesto de organoaluminio” se usa para describir cualquier compuesto que contenga un enlace aluminio-carbono. Así, los compuestos de organoaluminio incluyen compuestos de hidrocarbil-aluminio tales como los compuestos de trialquil, dialquil o monoalquil-aluminio; los compuestos de hidrocarbilalumoxano y los compuestos de aluminato que contienen un enlace aluminio-organilo tal como las sales de tetrakis(p-tolil)aluminato.

El término "efluente del reactor” y sus derivados (por ejemplo, efluente del reactor de oligomerización) se refiere en general a todo el material que sale del reactor. El término “efluente del reactor” y sus derivados, también se pueden preceder de otros descriptores que limiten la porción del efluente del reactor al que se está haciendo referencia. Por ejemplo, mientras el término “efluente del reactor” se referiría a todo material que sale del reactor (por ejemplo, producto y disolvente o diluyente, entre otros), el término “efluente del reactor de olefinas) se refiere al efluente del reactor que contiene un doble enlace olefínico (es decir, carbono-carbono).

El término “oligomerización” y sus derivados, se refieren a procedimientos que producen una mezcla de productos que contienen al menos 70 por ciento en peso de productos que contienen de 2 a 30 unidades de monómero. De manera similar, un “oligómero” es un producto que contiene de 2 a 30 unidades de monómero mientras que un “producto de oligomerización” incluye todos los productos preparados por el procedimiento de “oligomerización” incluyendo los “oligómeros” y los productos producidos por el procedimiento que no son “oligómeros” (por ejemplo, producto que contiene más de 30 unidades de monómero. Se debería observar que las unidades de monómero en el “oligómero” o “producto de oligomerización” no tienen que ser las mismas. Por ejemplo, un “oligómero” o “producto de oligomerización” de un procedimiento de “oligomerización” usando etileno y propileno como monómeros puede contener tanto unidades de etileno como/o propileno.

El término “trimerización” y sus derivados, se refieren a un procedimiento que produce un producto que contiene al menos 70 por ciento en peso de productos que contienen tres y sólo tres unidades de monómero. Un “trímero” es un producto que contiene tres y sólo tres unidades de monómero mientras que un “producto de trimerización” incluye todos los productos preparados por el procedimiento de trimerización incluyendo trímero y productos que no son trímero (por ejemplo, dímeros o tetrámeros). En general, una trimerización de olefinas reduce el número de enlaces olefínicos, es decir, dobles enlaces carbono-carbono, por dos cuando se considera el número de enlaces olefínicos en las unidades de monómero y el número de enlaces olefínicos en el trímero. Se debería observar que las unidades de monómero en el “trímero” o “producto de trimerización” no tienen que ser las mismas. Por ejemplo, un “trímero” de un procedimiento de “trimerización” usando etileno y buteno como monómeros pueden contener unidades de monómero de etileno y/o buteno. Esto es decir que el “trímero” puede incluir productos C_6, C_8, C_{10} y C_{12}. En otro ejemplo, un “trímero” de un procedimiento de “trimerización” usando etileno como el monómero, puede contener unidades de monómero de etileno. Se debería observar también que una sola molécula puede contener dos unidades de monómero. Por ejemplo, los dienos tales como 1,3-butadieno y 1,4-pentadieno presentan dos unidades de monómero en una molécula.

Sistema catalítico de oligomerización.

El sistema catalítico de oligomerización comprende mínimamente un compuesto de metal de transición, un compuesto de pirrol y un metal-alquilo, como se define en la reivindicación 1. En otro aspecto, el sistema catalítico de oligomerización puede comprender además un compuesto que contiene halógeno. El compuesto de metal de transición, compuesto de pirrol, alquil-metal y compuesto que contiene halógeno opcional son elementos independientes del sistema catalítico de oligomerización. Estos elementos del sistema catalítico de oligomerización se describen independientemente en la presente memoria y el sistema catalítico se puede describir además utilizando cualquier combinación del metal de transición descrito en la presente memoria, el compuesto de pirrol descrito en la presente memoria, el alquil-metal descrito en la presente memoria y compuesto que contiene halógeno opcional descrito en la presente memoria.

Compuesto de metal de transición.

El compuesto de metal de transición consiste en: cromo, níquel, cobalto, hierro, molibdeno o cobre. En realizaciones, el compuesto de metal de transición es cromo.

En algunos aspectos, el compuesto de metal de transición para el sistema catalítico de oligomerización puede ser un compuesto de metal de transición inorgánico. En otros aspectos, el compuesto de metal de transición puede contener ligandos derivados formalmente de un compuesto o resto orgánico (por ejemplo, un carboxilato, alcóxido o beta-dionato, entre otros). En una realización, los compuestos de metal de transición inorgánicos adecuados

incluyen, pero no se limitan a, un haluro de metal de transición, un sulfato de metal de transición, un sulfito de metal de transición, un bisulfato de metal de transición, un óxido de metal de transición, un nitrato de metal de transición, un nitrito de metal de transición, un hidróxido de metal de transición, un clorato de metal de transición o cualquier combinación de los mismos; alternativamente, haluro de metal de transición, un sulfato de metal de transición, un óxido de metal de transición o un nitrato de metal de transición. En una realización, el haluro de metal de transición puede ser un cloruro de metal de transición, un bromuro de metal de transición o un yoduro de metal de transición. En una realización, el compuesto de metal de transición puede ser un alcóxido de metal de transición, un arilóxido de metal de transición, un carboxilato de metal de transición, un beta-dionato de metal de transición (tal como un acetilacetonato) o un compuesto de amida de metal de transición; alternativamente, un alcóxido de metal de transición o arilóxido de metal de transición; alternativamente, un carboxilato de metal de transición, un beta-dionato de metal de transición o alternativamente, una amida de metal de transición. Además, en otro aspecto, los compuestos de metal de transición adecuados pueden contener combinaciones de estos ligandos citados. En algunas realizaciones, el compuesto de metal de transición comprende, consiste esencialmente en, o consiste en, un carboxilato de metal de transición.

Alternativamente, y en cualquier aspecto y realización, los compuestos de metal de transición adecuados pueden comprender, consistir esencialmente en, o consistir en, un haluro de metal de transición; alternativamente, un sulfato de metal de transición; alternativamente, un sulfito de metal de transición; alternativamente, un bisulfato de metal de transición; alternativamente, un óxido de metal de transición; alternativamente, un nitrato de metal de transición; alternativamente, un nitrito de metal de transición; alternativamente, un hidróxido de metal de transición; alternativamente, un alcóxido de metal de transición; alternativamente, un arilóxido de metal de transición; alternativamente, un carboxilato de metal de transición; alternativamente, un beta-dionato de metal de transición; alternativamente, un clorato de metal de transición o alternativamente, una amida de metal de transición. En una realización, el haluro de metal de transición puede ser un cloruro de metal de transición; alternativamente, un bromuro de metal de transición o alternativamente, un yoduro de metal de transición.

Según un aspecto más de esta descripción y en cualquier reivindicación, cada grupo hidrocarboxi (alcoxi o ariloxi), grupo carboxilato, grupo beta-dionato o grupo amido del compuesto de metal de transición puede ser un grupo hidrocarboxi (alcoxi o ariloxi)11 C_1 a C_{24}, uno C_4 a C_{19} o uno C_5 a C_{12}, grupo carboxilato, grupo beta-dionato o grupo amido. En una realización, cada grupo carboxilato del compuesto de metal de transición puede ser un grupo carboxilato C_2 a C_{24}; alternativamente, un grupo carboxilato C_4 a C_{19} o alternativamente, un grupo carboxilato C_5 a C_{12}. En algunas realizaciones, cada grupo alcoxi del compuesto de metal de transición puede ser un grupo alcoxi C_1 a C_{24}; alternativamente, un grupo alcoxi C_4 a C_{19} o alternativamente, un grupo alcoxi C_5 a C_{12}. En otras realizaciones, cada grupo ariloxi del compuesto de metal de transición puede ser un grupo alcoxi C_6 a C_{24}; alternativamente, un grupo alcoxi C_6 a C_{19} o alternativamente, un grupo alcoxi C_6 a C_{12}. En otras realizaciones más, cada grupo beta-dionato del compuesto de metal de transición puede ser un grupo beta-dionato C_5 a C_{24}; alternativamente, un grupo beta-dionato C_5 a C_{19} o alternativamente, un grupo beta-dionato C_5 a C_{12}. En más realizaciones, el grupo amido del compuesto de metal de transición puede ser un grupo amido C_1 a C_{24}; alternativamente, un grupo amido C_3 a C_{19} o alternativamente, un grupo amido C_4 a C_{12}. En algunas realizaciones, el carboxilato del carboxilato de metal de transición puede ser monocarboxilato.

Según un aspecto más de esta descripción y en cualquier realización, el metal de transición del compuesto de metal de transición puede presentar un estado de oxidación de 0, +1 (o 1), +2 (o 2), +3 (o 3), +4 (o 4), +5 (o 5) o +6 (o 6), respectivamente. En otro aspecto y en otras realizaciones, el compuesto de metal de transición puede presentar un estado de oxidación de +2 o +3 o alternativamente, el compuesto de metal de transición puede presentar un estado de oxidación de +3. Además de este aspecto y en cualquier realización, el compuesto de metal de transición puede presentar un estado de oxidación de 0; alternativamente, +1; alternativamente, +2; alternativamente, +3; alternativamente, +4; alternativamente, +5 o alternativamente, +6.

En un aspecto más aún de esta descripción, el compuesto de metal de transición del sistema catalítico de oligomerización puede ser un compuesto de cromo. En este aspecto, el compuesto de cromo puede presentar un estado de oxidación de cromo de 0 a 6. En algunas realizaciones, el cromo en el compuesto de cromo puede presentar un estado de oxidación de 2 ó 3 (es decir, un compuesto de cromo (II) o cromo (III)). En otras realizaciones, el cromo en el compuesto de cromo puede presentar un estado de oxidación de 2 (es decir, un compuesto de cromo (II)) o alternativamente, presentan un estado de oxidación de 3 (es decir, un compuesto de cromo (III)). Por ejemplo, los compuestos de cromo (II) que se pueden usar como el compuesto de metal de transición para el sistema catalítico de oligomerización puede comprender, consistir esencialmente en, o consistir en, nitrato de cromo (II), sulfato de cromo (II), fluoruro de cromo (II), cloruro de cromo (II), bromuro de cromo (II) o yoduro de cromo (II). También como ejemplo, los compuestos de cromo (III) que se pueden usar como el compuesto de metal de transición para el sistema catalítico de oligomerización pueden comprender, consistir esencialmente en, o consistir en, nitrato de cromo (III), sulfato de cromo (III), fluoruro de cromo (III), cloruro de cromo (III), bromuro de cromo (III) o yoduro de cromo (III). Alternativamente, los compuestos de cromo que se pueden usar como el compuesto de metal de transición para el sistema catalítico de oligomerización pueden comprender, consistir esencialmente en, o consistir en, nitrato de cromo (II); alternativamente, sulfato de cromo (II); alternativamente, fluoruro de cromo (II); alternativamente, cloruro de cromo (II); alternativamente, bromuro de cromo (II); alternativamente, yoduro de cromo (II); alternativamente, nitrato de cromo (III); alternativamente, sulfato de cromo (III); alternativamente, fluoruro de cromo (III); alternativamente, cloruro de cromo (III); alternativamente, bromuro de

cromo (III) o alternativamente, yoduro de cromo (III).

En un aspecto adicional más de esta descripción y en cualquier realización, el compuesto de metal de transición para el sistema catalítico de oligomerización comprende, consiste esencialmente en, o consiste en, un alcóxido de cromo (II), un carboxilato de cromo (II), un beta-dionato de cromo (II), un alcóxido de cromo (III), un carboxilato de cromo (III) o un beta-dionato de cromo (III); alternativamente, un alcóxido de cromo (II) o un alcóxido de cromo (III); alternativamente, un carboxilato de cromo (II) o un carboxilato de cromo (III); alternativamente, un beta-dionato de cromo (II) o un beta-dionato de cromo (III); alternativamente, un alcóxido de cromo (II); alternativamente, un carboxilato de cromo (II); alternativamente, un beta-dionato de cromo (II); alternativamente, un alcóxido de cromo (III); alternativamente, un carboxilato de cromo (III) o alternativamente, un beta-dionato de cromo (III). En una realización, cada grupo carboxilato del compuesto de cromo puede ser un grupo carboxilato C_2 a C_{24}; alternativamente, un grupo carboxilato C_4 a C_{19} o alternativamente, un grupo carboxilato C_5 a C_{12}. En algunas realizaciones, cada grupo alcoxi del compuesto de cromo puede ser un grupo alcoxi C_1 a C_{24}; alternativamente, un grupo alcoxi C_4 a C_{19} o alternativamente, un grupo alcoxi C_5 a C_{12}. En otras realizaciones, cada grupo ariloxi del compuesto de cromo puede ser un grupo ariloxi C_6 a C_{24}; alternativamente, un grupo ariloxi C_6 a C_{19} o alternativamente, un grupo ariloxi C_6 a C_{12}. En otras realizaciones más, cada grupo beta-dionato del compuesto de cromo puede ser un grupo beta-dionato C_5 a C_{24}; alternativamente, un grupo beta-dionato C_5 a C_{19} o alternativamente, un grupo beta-dionato C_5 a C_{12}. En más realizaciones, el grupo amido del compuesto de cromo puede ser un grupo amido C_1 a C_{24}; alternativamente, un grupo amido C_3 a C_{19} o alternativamente, un grupo amido C_4 a C_{12}.

Los carboxilatos de cromo son compuestos de metal de transición particularmente útiles para el sistema catalítico de oligomerización. Así, en un aspecto, el sistema catalítico y el procedimiento de acuerdo con esta descripción proporcionan el uso de composiciones de carboxilato de cromo, incluyendo pero no limitándose a, composiciones de carboxilato de cromo en las que el carboxilato es un monocarboxilato C_2 a C_{24}; alternativamente, un monocarboxilato C_4 a C_{19} o alternativamente, un monocarboxilato C_5 a C_{12}. Algunos catalizadores de composición de carboxilato de cromo empleados extensamente son aquéllos de cromo (III), por ejemplo, composiciones de cromo (III) que comprenden 2-etilhexanoato son componentes de sistemas catalíticos eficaces para la síntesis selectiva de 1-hexeno.

En un aspecto, el grupo carboxilato del carboxilato de cromo puede ser un monocarboxilato C_2 a C_{24}. En una realización, el grupo carboxilato del carboxilato de cromo puede ser un acetato, un propionato, un butirato, un pentanoato, un hexanoato, un heptanoato, un octanoato, un nonanoato, un decanoato, un undecanoato, un dodecanoato, un tridecanoato, un tetradecanoato, un pentadecanoato, un hexadecanoato, un heptadecanoato o un octadecanoato o alternativamente, un pentanoato, un hexanoato, un heptanoato, un octanoato, un nonanoato, un decanoato, un undecanoato o un dodecanoato. En algunas realizaciones, el grupo carboxilato del carboxilato de cromo puede ser: acetato, propionato, n-butirato, isobutirato, valerato (n-pentanoato), neo-pentanoato, capronato (n-hexanoato), n-heptanoato, caprilato (n-octanoato), 2-etilhexanoato, n-nonanoato, caprato (n-decanoato), n-undecanoato, laurato (n-dodecanoato) o estearato (n-octadecanoato); alternativamente, valerato (n-pentanoato), neo-pentanoato, capronato (n-hexanoato), n-heptanoato, caprilato (n-octanoato), 2-etilhexanoato, n-nonanoato, caprato (n-decanoato), n-undecanoato o laurato (n-dodecanoato); alternativamente, acetato; alternativamente, propionato; alternativamente, n-butirato; alternativamente, isobutirato; alternativamente, valerato (n-pentanoato); alternativamente, neo-pentanoato; alternativamente, capronato (n-hexanoato); alternativamente, n-heptanoato; alternativamente, caprilato (n-octanoato); alternativamente, 2-etilhexanoato; alternativamente, n-nonanoato; alternativamente, caprato (n-decanoato); alternativamente, n-undecanoato; alternativamente, laurato (n-dodecanoato) o alternativamente, estearato (n-octadecanoato).

En un aspecto y en cualquier realización, el compuesto de cromo para el sistema catalítico de oligomerización puede comprender, consistir esencialmente en, o consistir en, un carboxilato de cromo (II) o alternativamente, un carboxilato de cromo (III). Los carboxilatos de cromo (II) ejemplares pueden incluir, pero no se limitan a, acetato de cromo (II), propionato de cromo (II), butirato de cromo (II), isobutirato de cromo (II), neopentanoato de cromo (II), oxalato de cromo (II), octanoato de cromo (II), (2-etilhexanoato) de cromo (II), laurato de cromo (II) o estearato de cromo (II) o alternativamente, acetato de cromo (II), propionato de cromo (II), butirato de cromo (II), isobutirato de cromo (II), neopentanoato de cromo (II), octanoato de cromo (II), (2-etilhexanoato) de cromo (II), laurato de cromo (II) o estearato de cromo (II). En un aspecto y en cualquier realización, el compuesto de cromo utilizado en el sistema catalítico puede comprender, consistir esencialmente en, o consistir en, acetato de cromo (III), propionato de cromo (III), butirato de cromo (III), isobutirato de cromo (III), neopentanoato de cromo (III), oxalato de cromo (III), octanoato de cromo (III), 2-etilhexanoato de cromo (III), 2,2,6,6,-tetrametilheptanodionato de cromo (III), naftenato de cromo (III), laurato de cromo (III) o estearato de cromo (III) o alternativamente, acetato de cromo (III), propionato de cromo (III), butirato de cromo (III), isobutirato de cromo (III), neopentanoato de cromo (III), octanoato de cromo (III), 2-etilhexanoato de cromo (III), 2,2,6,6,-tetrametilheptanodionato de cromo (III), naftenato de cromo (III), laurato de cromo (III) o estearato de cromo (III). En un aspecto más y en cualquier número de reivindicaciones, el compuesto de cromo para el sistema catalítico de oligomerización puede comprender, consistir esencialmente en, o consistir en, acetato de cromo (II); alternativamente, propionato de cromo (II); alternativamente, butirato de cromo (II); alternativamente, isobutirato de cromo (II); alternativamente, neopentanoato de cromo (II); alternativamente, oxalato de cromo (II); alternativamente, octanoato de cromo (II); alternativamente, (2-etilhexanoato) de cromo (II); alternativamente, laurato de cromo (II); alternativamente, estearato de cromo (II); alternativamente, acetato de cromo

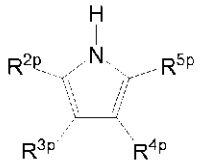
(III); alternativamente, propionato de cromo (III); alternativamente, butirato de cromo (III); alternativamente, isobutirato de cromo (III); alternativamente, neopentanoato de cromo (III); alternativamente, oxalato de cromo (III); alternativamente, octanoato de cromo (III); alternativamente, 2-etilhexanoato de cromo (III); alternativamente, 2,2,6,6,-tetrametilheptanodionato de cromo (III); alternativamente, naftenato de cromo (III); alternativamente, laurato de cromo (III) o alternativamente, estearato de cromo (III). En algunas realizaciones, el compuesto de cromo para el sistema catalítico de oligomerización puede comprender, consistir esencialmente en, o consistir en, 2-etilhexanoato de cromo (II) o 2-etilhexanoato de cromo (III) o alternativamente 2-etilhexanoato de cromo (III).

Compuesto de pirrol

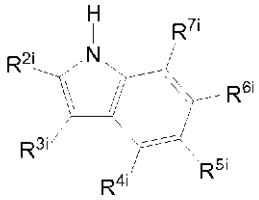
En un aspecto, el compuesto de pirrol (también denominado el “pirrol”) del sistema catalítico de oligomerización puede comprender, consistir esencialmente en, o consistir en, cualquier compuesto de pirrol que reaccione con una fuente de cromo para formar un complejo de pirrolida - metal de transición (por ejemplo, complejo de pirrolida de cromo) y que también satisfaga los requerimientos de la reivindicación 1. Como se usa en esta descripción, el término “compuesto de pirrol” se refiere a pirrol (C_5H_5N), derivados de pirrol (por ejemplo, indol), pirroles sustituidos, así como complejos de pirrolida - metal. Se define un compuesto de pirrol como un compuesto que comprende un heterociclo que contiene nitrógeno, de 5 miembros, tal como por ejemplo, pirrol, derivados de pirrol y mezclas de los mismos. Generalmente, el compuesto de pirrol puede ser pirrol o cualquier complejo de metal heteroléptico u homoléptico o sal que contenga un radical o ligando de pirrolida.

Sujeto a los requerimientos de la reivindicación 1, el compuesto de pirrol puede ser un pirrol C_4 a C_{20} o C_4 a C_{10}.

Sujeto a los requerimientos de la reivindicación 1, el compuesto de pirrol puede presentar la Fórmula P1 o alternativamente la Fórmula I1.



P1



I1

Sujeto a los requerimientos de la reivindicación 1, R^{2p}, R^{3p}, R^{4p} y R^{5p} de Fórmula P1 y R^{2i}, R^{3i}, R^{4i}, R^{5i}, R^{6i} y R^{7i} de Fórmula I1 pueden ser independientemente un hidrógeno, un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{18} o un grupo sililo C_3 a C_{60}; alternativamente, hidrógeno, un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{15} o un grupo sililo C_3 a C_{45}; alternativamente, hidrógeno, un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{10} o un grupo sililo C_3 a C_{35}; alternativamente, hidrógeno, un grupo hidrocarbilo C_1 a C_5 o un grupo sililo C_3 a C_{15}; alternativamente, hidrógeno o un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{18}; alternativamente, hidrógeno o un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{15}; alternativamente, hidrógeno o un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{10} o alternativamente, hidrógeno o un grupo hidrocarbilo C_1 a C_5.

En una realización en la que el compuesto de pirrol presenta la Fórmula P1, R^{2p} y R^{5p} pueden ser hidrógeno y R^{3p} y R^{4p} pueden ser cualquier sustituyente de pirrol no hidrógeno descrito en la presente memoria, sujeto a los requerimientos de la reivindicación 1 o alternativamente, R^{2p} y R^{4p} pueden ser hidrógeno y R^{3p} y R^{5p} pueden ser cualquier sustituyente de pirrol no hidrógeno descrito en la presente memoria sujeto a los requerimientos de la reivindicación 1. En algunas realizaciones, R^{2p}, R^{3p} y R^{5p} pueden ser hidrógeno y R^{4p} puede ser cualquier sustituyente de pirrol no hidrógeno descrito en la presente memoria, sujeto a los requerimientos de la reivindicación 1; alternativamente, R^{2p}, R^{3p} y R^{4p} pueden ser hidrógeno y R^{5p} puede ser cualquier sustituyente de pirrol no hidrógeno descrito en la presente memoria, sometido a los requerimientos de la reivindicación 1 o alternativamente, R^{2p} puede ser hidrógeno y R^{3p}, R^{4p} y R^{5p} pueden ser cualquier sustituyente no hidrógeno descrito en la presente memoria, sujeto a los requerimientos de la reivindicación 1.

En una realización y sujeto a los requerimientos de la reivindicación 1, cada grupo no hidrógeno que puede ser utilizado como R^{2p}, R^{3p}, R^{4p} y/o R^{5p} de Fórmula P1 y R^{2i}, R^{3i}, R^{4i}, R^{5i}, R^{6i} y/o R^{7i} de Fórmula I1 pueden ser independientemente: un grupo alquilo, un grupo alquilo sustituido, un grupo cicloalquilo, un grupo cicloalquilo sustituido, un grupo aromático, un grupo aromático sustituido, un grupo arilo, un grupo arilo sustituido, un grupo aralquilo, un grupo aralquilo sustituido o un grupo sililo. En otras realizaciones y sometido a los requerimientos de la reivindicación 1, cada grupo distinto de hidrógeno que puede ser utilizado como R^{2p}, R^{3p}, R^{4p} y/o R^{5p} de Fórmula P1 y R^{21}, R^{31}, R^{4i}, R^{5i}, R^{6i} y/o R^{7i} de Fórmula I1 pueden ser independientemente un grupo alquilo; alternativamente, un grupo alquilo sustituido; alternativamente, un grupo cicloalquilo; alternativamente, un grupo cicloalquilo sustituido; alternativamente, un grupo aromático; alternativamente, un grupo aromático sustituido; alternativamente, un grupo arilo; alternativamente, un grupo arilo sustituido; alternativamente, un grupo aralquilo; alternativamente, un grupo aralquilo sustituido o alternativamente un grupo sililo. En general, el grupo alquilo, grupo alquilo sustituido, grupo cicloalquilo, grupo cicloalquilo sustituido, grupo aromático, grupo aromático sustituido, grupo arilo, grupo arilo

sustituido, grupo aralquilo, grupo aralquilo sustituido y/o grupo sililo que pueden ser utilizados como un grupo R^{2p}, R^{3p}, R^{4p} y/o R^{5p} distinto de hidrógeno de Fórmula P1 o un grupo R^{2i}, R^{3i}, R^{4i}, R^{5i}, R^{6i} y/o R^{7i} distinto de hidrógeno de Fórmula I1 pueden presentar el mismo número de carbonos que su respectivo grupo organilo, grupo hidrocarbilo o grupo sililo que puede ser utilizado como un grupo R^{2p}, R^{3p}, R^{4p} y/o R^{5p} distinto de hidrógeno de Fórmula P1 o grupo R^{2i}, R^{3i}, R^{4i}, R^{5i}, R^{6i} y/o R^{7i} distinto de hidrógeno de Fórmula I1 descrito en la presente memoria.

En una realización y sujeto a los requerimientos de la reivindicación 1, cada grupo alquilo que se puede utilizar como un grupo R^{2p}, R^{3p}, R^{4p} y/o R^{5p} distinto de hidrógeno de Fórmula P1 o un grupo R^{2i}, R^{3i}, R^{4i}, R^{5i}, R^{6i} y/o R^{7i} distinto de hidrógeno de Fórmula I1 puede ser un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo, un grupo butilo, un grupo pentilo, un grupo hexilo, un grupo heptilo, un grupo octilo, un grupo nonilo, un grupo decilo, un grupo undecilo, un grupo dodecilo, un grupo tridecilo, un grupo tetradecilo, un grupo pentadecilo, un grupo hexadecilo, un grupo heptadecilo, un grupo octadecilo o un grupo nonadecilo o alternativamente, un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo, un grupo butilo, un grupo pentilo, un grupo hexilo, un grupo heptilo, un grupo octilo, un grupo nonilo o un grupo decilo. En algunas realizaciones y sometido a los requerimientos de la reivindicación 1, cada grupo alquilo que se puede utilizar como un grupo R^{2p}, R^{3p}, R^{4p} y/o R^{5p} distinto de hidrógeno de Fórmula P1 o un grupo R^{2i}, R^{3i}, R^{4i}, R^{5i}, R^{6i} y/o R^{7i} distinto de hidrógeno de Fórmula I1 puede ser un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo n-propilo, un grupo iso-propilo, un grupo n-butilo, un grupo iso-butilo, un grupo sec-butilo, un grupo terc-butilo, un grupo n-pentilo, un grupo iso-pentilo, un grupo sec-pentilo o un grupo neopentilo; alternativamente, un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo iso-propilo, un grupo terc-butilo o un grupo neopentilo; alternativamente, un grupo metilo; alternativamente, un grupo etilo; alternativamente, un grupo n-propilo; alternativamente, un grupo iso-propilo; alternativamente, un grupo terc-butilo o alternativamente, un grupo neopentilo. En una realización, cualquiera que estos grupos alquilo puede ser sustituido con un haluro o grupo hidrocarboxi para formar el grupo alquilo sustituido que puede utilizarse como un grupo R^{2p}, R^{3p}, R^{4p} y/o R^{5p} distinto de hidrógeno de Fórmula P1 o un grupo R^{2i}, R^{3i}, R^{4i}, R^{5i}, R^{6i} y/o R^{7i} distinto de hidrógeno de Fórmula I1. Los haluros y grupos hidrocarboxi sustituyentes se describen en la presente memoria y pueden ser utilizados sin limitación para describir además el grupo alquilo sustituido que puede ser utilizado como un grupo R^{2p}, R^{3p}, R^{4p} y/o R^{5p} distinto de hidrógeno de Fórmula P1 o un grupo R^{2i}, R^{3i}, R^{4i}, R^{5i}, R^{6i} y/o R^{7i} distinto de hidrógeno de Fórmula I1.

En una realización y sujeto a los requerimientos de la reivindicación 1, el grupo cicloalquilo o grupo cicloalquilo sustituido que puede ser utilizado como un grupo R^{2p}, R^{3p}, R^{4p} y/o R^{5p} distinto de hidrógeno de Fórmula P1 o un grupo R^{2i}, R^{3i}, R^{4i}, R^{5i}, R^{6i} y/o R^{7i} distinto de hidrógeno de Fórmula I1 puede ser un grupo ciclobutilo, un grupo ciclobutilo sustituido, un grupo ciclopentilo, un grupo ciclopentilo sustituido, un grupo ciclohexilo, un grupo ciclohexilo sustituido, un grupo cicloheptilo, un grupo cicloheptilo sustituido, un grupo ciclooctilo o un grupo ciclooctilo sustituido. En algunas realizaciones y sometido a los requerimientos de la reivindicación 1, el grupo cicloalquilo o grupo cicloalquilo sustituido que se puede utilizar como un grupo R^{2p}, R^{3p}, R^{4p} y/o R^{5p} distinto de hidrógeno de Fórmula P1 o grupo R^{2i}, R^{3i}, R^{4i}, R^{5i}, R^{6i} y/o R^{7i} distinto de hidrógeno de Fórmula I1 puede ser un grupo ciclopentilo, un grupo ciclopentilo sustituido, un grupo ciclohexilo o un grupo ciclohexilo sustituido. En otras realizaciones, sometido a los requerimientos de la reivindicación 1, el grupo cicloalquilo o grupo cicloalquilo sustituido que puede ser utilizado como grupo R^{2p}, R^{3p}, R^{4p} y/o R^{5p} distinto de hidrógeno de Fórmula P1 o grupo R^{2i}, R^{3i}, R^{4i}, R^{5i}, R^{6i} y/o R^{7i} distinto de hidrógeno de Fórmula I1 puede ser un grupo ciclobutilo o un grupo ciclobutilo sustituido; alternativamente, un grupo ciclopentilo o un grupo ciclopentilo sustituido; alternativamente, un grupo ciclohexilo o un grupo ciclohexilo sustituido; alternativamente, un grupo cicloheptilo o un grupo cicloheptilo sustituido o alternativamente, un grupo ciclooctilo o un grupo ciclooctilo sustituido. En más realizaciones y sometido a los requerimientos de la reivindicación 1, el grupo cicloalquilo o grupo cicloalquilo sustituido que se puede utilizar como un grupo R^{2p}, R^{3p}, R^{4p} y/o R^{5p} distinto de hidrógeno de Fórmula P1 o grupo R^{2i}, R^{3i}, R^{4i}, R^{5i}, R^{6i} y/o R^{7i} distinto de hidrógeno de Fórmula I1 puede ser un grupo ciclopentilo; alternativamente, un grupo ciclopentilo sustituido; un grupo ciclohexilo o alternativamente, un grupo ciclohexilo sustituido. Los sustituyentes que pueden ser utilizados para los grupos cicloalquilo sustituidos se describen independientemente en la presente memoria y pueden ser utilizados sin limitación para describir además el grupo cicloalquilo sustituido que puede ser utilizado como un grupo R^{2p}, R^{3p}, R^{4p} y/o R^{5p} distinto de hidrógeno de Fórmula P1 o grupo R^{2i}, R^{3i}, R^{4i}, R^{5i}, R^{6i} y/o R^{7i} distinto de hidrógeno de Fórmula I1.

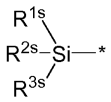
En un aspecto y sometido a los requerimientos de la reivindicación 1, el grupo o los grupos arilo que pueden ser utilizados como un grupo R^{2p}, R^{3p}, R^{4p} y/o R^{5p} distinto de hidrógeno de Fórmula P1 o un grupo R^{2i}, R^{3i}, R^{4i}, R^{5i}, R^{6i} y/o R^{7i} distinto de hidrógeno de Fórmula I1 puede ser un grupo fenilo, un grupo fenilo sustituido, un grupo naftilo o un grupo naftilo sustituido. En una realización y sometido a los requerimientos de la reivindicación 1, el grupo o los grupos arilo que pueden ser utilizados como un grupo R^{2p}, R^{3p}, R^{4p} y/o R^{5p} distinto de hidrógeno de Fórmula P1 o un grupo R^{2i}, R^{3i}, R^{4i}, R^{5i}, R^{6i} y/o R^{7i} distinto de hidrógeno de Fórmula I1 puede ser un grupo fenilo o un grupo fenilo sustituido; alternativamente, un grupo naftilo o un grupo naftilo sustituido; alternativamente, un grupo fenilo o un grupo naftilo o alternativamente, un grupo fenilo sustituido o un grupo naftilo sustituido. Los sustituyentes que se pueden utilizar para los grupos fenilo sustituidos o grupos naftilo sustituidos se describen independientemente en la presente memoria y se pueden utilizar sin limitación para describir además los grupos fenilo sustituidos o grupos naftilo sustituidos que pueden ser utilizados como un grupo R^{2p}, R^{3p}, R^{4p} y/o R^{5p} distinto de hidrógeno de Fórmula P1 o un grupo R^{2i}, R^{3i}, R^{4i}, R^{5i}, R^{6i} y/o R^{7i} distinto de hidrógeno de Fórmula I1.

En una realización y sometido a los requerimientos de la reivindicación 1, el grupo fenilo sustituido que puede ser utilizado como un grupo R^{2p}, R^{3p}, R^{4p} y/o R^{5p} distinto de hidrógeno de Fórmula P1 o un grupo R^{2i}, R^{3i}, R^{4i}, R^{5i}, R^{6i} y/o R^{7i} distinto de hidrógeno de Fórmula I1 puede ser un grupo fenilo 2- sustituido, un grupo fenilo 3-sustituido, un grupo

fenilo 4-sustituido, un grupo fenilo 2,4-disustituido, un grupo fenilo 2,6-disustituido, grupo fenilo 3,5-disustituido o un grupo fenilo 2,4,6-trisustituido. En otras realizaciones y sometido a los requerimientos de la reivindicación 1, el grupo fenilo sustituido que se puede utilizar un grupo R^{2p}, R^{3p}, R^{4p} y/o R^{5p} distinto de hidrógeno de Fórmula P1 o un grupo R^{2i}, R^{3i}, R^{4i}, R^{5i}, R^{6i} y/o R^{7i} distinto de hidrógeno de Fórmula I1 puede ser un grupo fenilo 2-sustituido, un grupo fenilo 4-sustituido, un grupo fenilo 2,4-disustituido o un grupo fenilo 2,6-disustituido; alternativamente, un grupo fenilo 3-sustituido o un grupo fenilo 3,5-disustituido; alternativamente, un grupo fenilo 2-sustituido o un grupo fenilo 4-sustituido; alternativamente, un grupo fenilo 2,4-disustituido o un grupo fenilo 2,6-disustituido; alternativamente, un grupo fenilo 2-sustituido; alternativamente, un grupo fenilo 3-sustituido; alternativamente, un grupo fenilo 4-sustituido; alternativamente, un grupo fenilo 2,4-disustituido; alternativamente, un grupo fenilo 2,6-disustituido; alternativamente, grupo fenilo 3,5-disustituido o alternativamente, un grupo fenilo 2,4,6-trisustituido. Los sustituyentes que se pueden utilizar para estos grupos fenilo sustituidos específicos se describen independientemente en la presente memoria y se pueden utilizar sin limitación para describir además estos grupos fenilo sustituidos que pueden ser utilizados como un grupo R^{2p}, R^{3p}, R^{4p} y/o R^{5p} distinto de hidrógeno de Fórmula P1 o grupo R^{2i}, R^{3i}, R^{4i}, R^{5i}, R^{6i} y/o R^{7i} distinto de hidrógeno de Fórmula I1.

En un aspecto y sometido a los requerimientos de la reivindicación 1, el grupo o los grupos aralquilo que pueden ser utilizados como un grupo R^{2p}, R^{3p}, R^{4p} y/o R^{5p} distinto de hidrógeno de Fórmula P1 o un grupo R^{2i}, R^{3i}, R^{4i}, R^{5i}, R^{6i} y/o R^{7i} distinto de hidrógeno de Fórmula I1 pueden ser un grupo bencilo o un grupo bencilo sustituido. En una realización y sometido a los requerimientos de la reivindicación 1, el grupo o los grupos aralquilo que pueden ser utilizados como un grupo R^{2p}, R^{3p}, R^{4p} y/o R^{5p} distinto de hidrógeno de Fórmula P1 o un grupo R^{2i}, R^{3i}, R^{4i}, R^{5i}, R^{6i} y/o R^{7i} distinto de hidrógeno de Fórmula I1 pueden ser un grupo bencilo o alternativamente, un grupo bencilo sustituido. Los sustituyentes que se pueden utilizar para los grupos aralquilo sustituidos se describen independientemente en la presente memoria y se pueden utilizar sin limitación para describir además los grupos aralquilo sustituidos que pueden ser utilizados como un grupo R^{2p}, R^{3p}, R^{4p} y/o R^{5p} distinto de hidrógeno de Fórmula P1 o un grupo R^{2i}, R^{3i}, R^{4i}, R^{5i}, R^{6i} y/o R^{7i} distinto de hidrógeno de Fórmula I1.

En un aspecto y sometido a los requerimientos de la reivindicación 1, el grupo o los grupos sililo que pueden ser utilizados como un grupo R^{2p}, R^{3p}, R^{4p} y/o R^{5p} distinto de hidrógeno de Fórmula P1 o un grupo R^{2i}, R^{3i}, R^{4i}, R^{5i}, R^{6i} y/o R^{7i} distinto de hidrógeno de Fórmula I1 pueden presentar la Fórmula Si1. En general, R^{1s}, R^{2s} y R^{3s} del grupo sililo con la Fórmula Si1



Si1

pueden ser independientemente un grupo hidrocarbilo; alternativamente, un grupo organilo o alternativamente, un grupo hidrocarbilo. En general, los grupos hidrocarbilo que pueden ser utilizados como R^{1s}, R^{2s} y R^{3s} del grupo sililo con la Fórmula Si1 pueden presentar cualquier número de carbonos ya que los grupos hidrocarbilo que pueden ser utilizados como los sustituyentes de pirrol no hidrógeno descritos en la presente memoria. En una realización y sometido a los requerimientos de la reivindicación 1, R^{1s}, R^{2s} y R^{3s} del grupo sililo con la Fórmula Si1 pueden ser independientemente un grupo alquilo, un grupo alquilo sustituido, un grupo cicloalquilo, un grupo cicloalquilo sustituido, un grupo aromático, un grupo aromático sustituido, un grupo arilo, un grupo arilo sustituido, un grupo aralquilo o un grupo aralquilo sustituido; alternativamente, un grupo alquilo; alternativamente, un grupo alquilo sustituido; alternativamente, un grupo cicloalquilo; alternativamente, un grupo cicloalquilo sustituido; alternativamente, un grupo aromático; alternativamente, un grupo aromático sustituido; alternativamente, un grupo arilo; alternativamente, un grupo arilo sustituido; alternativamente, un grupo aralquilo o alternativamente, un grupo aralquilo sustituido. Los grupos alquilo, grupos alquilo sustituidos, grupos cicloalquilo, grupos cicloalquilo sustituidos, grupos aromáticos, grupos aromáticos sustituidos, grupos arilo, grupos arilo sustituidos, grupos aralquilo y grupos aralquilo sustituidos se han descrito independientemente en la presente memoria como potenciales sustituyentes de pirrol no de hidrógeno y se pueden utilizar, sin limitación, como R^{s1}, R^{s2} y R^{s3} del grupo sililo con la Fórmula Si1.

En una realización y sometido a los requerimientos de la reivindicación 1, cada sustituyente o sustituyentes distintos de hidrógeno para el grupo cicloalquilo sustituido, grupo aromático sustituido, grupo arilo sustituido o grupo aralquilo sustituido que pueden ser utilizados como un grupo R^{2p}, R^{3p}, R^{4p} y/o R^{5p} distinto de hidrógeno de Fórmula P1 o un grupo R^{2i}, R^{3i}, R^{4i}, R^{5i}, R^{6i} y/o R^{7i} distinto de hidrógeno de Fórmula I1 pueden ser independientemente un haluro, un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{10} o un grupo hidrocarboxi C_1 a C_{10}; alternativamente, un haluro o un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{10}; alternativamente, un haluro o un grupo hidrocarboxi C_1 a C_{10}; alternativamente, un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{10} o un grupo hidrocarboxi C_1 a C_{10}; alternativamente, un haluro; alternativamente, un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{10} o alternativamente, un grupo hidrocarboxi C_1 a C_{10}. En algunas realizaciones y sometido a los requerimientos de la reivindicación 1, cada sustituyente o sustituyentes distintos de hidrógeno para el grupo cicloalquilo sustituido, grupo aromático sustituido, grupo arilo sustituido o grupo aralquilo sustituido que pueden ser utilizados como un grupo R^{2p}, R^{3p}, R^{4p} y/o R^{5p} distinto de hidrógeno de Fórmula P1 o un grupo R^{2i}, R^{3i}, R^{4i}, R^{5i}, R^{6i} y/o R^{7i} distinto de hidrógeno de Fórmula I1 pueden ser independientemente un haluro, un grupo hidrocarbilo C_1 a C_5 o un grupo hidrocarboxi C_1 a C_5; alternativamente, un haluro o un grupo hidrocarbilo C_1 a C_5; alternativamente, un haluro o un grupo hidrocarboxi C_1 a

C_5; alternativamente, un grupo hidrocarbilo C_1 a C_5 o un grupo hidrocarboxi C_1 a C_5; alternativamente, un haluro; alternativamente, un grupo hidrocarbilo C_1 a C_5 o alternativamente, un grupo hidrocarboxi C_1 a C_5. Los sustituyentes específicos haluros, grupos hidrocarbilo y grupos hidrocarboxi se describen independientemente en la presente memoria y se pueden utilizar sin limitación para describir además los sustituyentes de los grupos cicloalquilo sustituidos, grupos aromáticos sustituidos, grupos arilo sustituidos o grupos aralquilo sustituidos que pueden ser utilizados como un grupo R^{2p}, R^{3p}, R^{4p} y/o R^{5p} distinto de hidrógeno de Fórmula P1 o un grupo R^{2i}, R^{3i}, R^{4i}, R^{5i}, R^{6i} y/o R^{7i} distinto de hidrógeno de Fórmula I1.

En una realización y sometido a los requerimientos de la reivindicación 1, cualquier sustituyente haluro de un grupo alquilo sustituido (general o específico), grupo cicloalquilo sustituido (general o específico), grupo aromático sustituido (general o específico), grupo arilo sustituido (general o específico) o grupo aralquilo sustituido puede ser un fluoruro, un cloruro, un bromuro o un yoduro; alternativamente, un fluoruro o un cloruro. En algunas realizaciones, sometido a los requerimientos de la reivindicación 1, cualquier sustituyente haluro de un grupo alquilo sustituido (general o específico), grupo cicloalquilo sustituido (general o específico), grupo aromático sustituido (general o específico), grupo arilo sustituido (general o específico) o grupo aralquilo sustituido puede ser un fluoruro; alternativamente, un cloruro; alternativamente, un bromuro o alternativamente, un yoduro.

En una realización, cualquier sustituyente hidrocarbilo de un grupo cicloalquilo sustituido (general o específico), grupo aromático sustituido (general o específico), grupo arilo sustituido (general o específico) o grupo aralquilo sustituido puede ser un grupo alquilo, un grupo arilo o un grupo aralquilo; alternativamente, un grupo alquilo; alternativamente, un grupo arilo o alternativamente, un grupo aralquilo. En general, los grupos sustituyentes alquilo, arilo y aralquilo pueden presentar el mismo número de átomos de carbono que el grupo sustituyente hidrocarbilo descrito en la presente memoria. En una realización, cualquier sustituyente alquilo de un grupo cicloalquilo sustituido (general o específico), grupo aromático sustituido (general o específico), grupo arilo sustituido (general o específico) o grupo aralquilo sustituido puede ser un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo n-propilo, un grupo isopropilo, un grupo n-butilo, un grupo sec-butilo, un grupo isobutilo, un grupo terc-butilo, un grupo n-pentilo, un grupo 2-pentilo, un grupo 3-pentilo, un grupo 2-metil-1 -butilo, un grupo terc-pentilo, un grupo 3-metil-1-butilo, un grupo 3-metil-2-butilo o un grupo neo-pentilo; alternativamente, un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo isopropilo, un grupo terc-butilo o un grupo neo-pentilo; alternativamente, un grupo metilo; alternativamente, un grupo etilo; alternativamente, un grupo isopropilo; alternativamente, un grupo terc-butilo o alternativamente, un grupo neo-pentilo. En una realización, cualquier sustituyente arilo de un grupo cicloalquilo sustituido (general o específico), grupo aromático sustituido (general o específico), grupo arilo sustituido (general o específico) o grupo aralquilo sustituido puede ser grupo fenilo, un grupo tolilo, un grupo xililo o un grupo 2,4,6-trimetilfenilo; alternativamente, un grupo fenilo; alternativamente, un grupo tolilo, alternativamente, un grupo xililo o alternativamente, un grupo 2,4,6-trimetilfenilo. En una realización, cualquier sustituyente aralquilo de un grupo cicloalquilo sustituido grupo cicloalquilo sustituido (general o específico), grupo aromático sustituido (general o específico), grupo arilo sustituido (general o específico) o grupo aralquilo sustituido puede ser grupo bencilo.

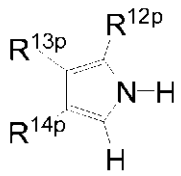
En una realización y sometido a los requerimientos de la reivindicación 1, cualquier sustituyente hidrocarboxi de un grupo alquilo sustituido (general o específico), grupo cicloalquilo sustituido (general o específico), grupo aromático sustituido (general o específico), grupo arilo sustituido (general o específico) o grupo aralquilo sustituido puede ser un grupo alcoxi, un grupo ariloxi o un grupo aralcoxi; alternativamente, un grupo alcoxi; alternativamente, un grupo ariloxi o alternativamente, un grupo aralcoxi. En general, los grupos de sustituyentes alcoxi, ariloxi y aralcoxi pueden presentar el mismo número de átomos de carbono que el grupo sustituyente hidrocarboxi descrito en la presente memoria. En una realización, sometido a los requerimientos de la reivindicación 1, cualquier sustituyente alcoxi de un grupo alquilo sustituido (general o específico), grupo cicloalquilo sustituido (general o específico), grupo aromático sustituido (general o específico), grupo arilo sustituido (general o específico) o grupo aralquilo sustituido puede ser un grupo metoxi, un grupo etoxi, un grupo n-propoxi, un grupo isopropoxi, un grupo n-butoxi, un grupo sec-butoxi, un grupo isobutoxi, un grupo terc-butoxi, un grupo n-pentoxi, un grupo 2-pentoxi, un grupo 3-pentoxi, un grupo 2-metil-1-butoxi, un grupo terc-pentoxi, un grupo 3-metil-1-butoxi, un grupo 3-metil-2-butoxi o un grupo neo-pentoxi; alternativamente, un grupo metoxi, un grupo etoxi, un grupo isopropoxi, un grupo terc-butoxi o un grupo neo-pentoxi; alternativamente, un grupo metoxi; alternativamente, un grupo etoxi; alternativamente, un grupo isopropoxi; alternativamente, un grupo terc-butoxi o alternativamente, un grupo neo-pentoxi. En una realización, sometido a los requerimientos de la reivindicación 1, cualquier sustituyente aroxi de un grupo alquilo sustituido (general o específico), grupo cicloalquilo sustituido (general o específico), grupo aromático sustituido (general o específico), grupo arilo sustituido (general o específico) o grupo aralquilo sustituido puede ser grupo fenoxi, un grupo toloxi, un grupo xiloxi o un grupo 2,4,6-trimetilfenoxi; alternativamente, un grupo fenoxi; alternativamente, un grupo toloxi, alternativamente, un grupo xiloxi o alternativamente, un grupo 2,4,6-trimetilfenoxi. En una realización y sometido a los requerimientos de la reivindicación 1, cualquier sustituyente aralcoxi de un grupo alquilo sustituido (general o específico), grupo cicloalquilo sustituido (general o específico), grupo aromático sustituido (general o específico), grupo arilo sustituido (general o específico) o grupo aralquilo sustituido puede ser grupo benzoxi.

En una realización y sometido a los requerimientos de la reivindicación 1, cada grupo o grupos sililo que pueden ser utilizados como un grupo R^{2p}, R^{3p}, R^{4p} y/o R^{5p} distinto de hidrógeno de Fórmula P1 o un grupo R^{2i}, R^{3i}, R^{4i}, R^{5i}, R^{6i} y/o R^{7i} distinto de hidrógeno de Fórmula I1 puede ser un grupo trihidrocarbilsililo. En algunas realizaciones, sometido a los requerimientos de la reivindicación 1, cada grupo o grupos sililo que pueden ser utilizados como un grupo R^{2p}, R^{3p}, R^{4p} y/o R^{5p} distinto de hidrógeno de Fórmula P1 o un grupo R^{2i}, R^{3i}, R^{4i}, R^{5i}, R^{6i} y/o R^{7i} distinto de hidrógeno de

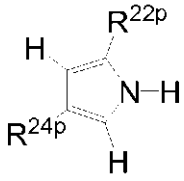
Fórmula I1 pueden ser un grupo trialquilsililo, un grupo trifenilsililo o un grupo tri(fenil sustituido)sililo; alternativamente, un grupo trialquilsililo; alternativamente, un grupo trifenilsililo o alternativamente, un grupo tri(fenil sustituido)sililo. Los grupos hidrocarbilo, grupos alquilo y grupos fenilo sustituidos se han descrito independientemente en la presente memoria como potenciales sustituyentes de pirrol no de hidrógeno y se pueden utilizar, sin limitación, como R^{s1}, R^{s2} y R^{s3} del grupo sililo que tiene el grupo sililo.

En un aspecto y sometido a los requerimientos de la reivindicación 1, el compuesto de pirrol puede presentar un átomo de hidrógeno situado en al menos un átomo de carbono del anillo de pirrol adyacente al átomo de nitrógeno del anillo de pirrol y un grupo voluminoso situado en un átomo de carbono del anillo de pirrol adyacente a cualquier átomo de carbono del anillo de pirrol que soporta el átomo de hidrógeno adyacente al átomo de nitrógeno del anillo de pirrol; alternativamente, presenta un átomo de hidrógeno situado en cada átomo de carbono del anillo de pirrol adyacente al átomo de nitrógeno del anillo de pirrol y el grupo voluminoso situado en cada átomo de carbono del anillo de pirrol adyacente a los átomos de carbono del anillo de pirrol que soportan el átomo de hidrógeno adyacente al átomo de nitrógeno del anillo de pirrol. En general, sometido a los requerimientos de la reivindicación 1, cada grupo en este aspecto puede ser cualquier grupo descrito en la presente memoria y presenta cualquier número de carbonos descrito en la presente memoria que satisfaga los requerimientos del compuesto de pirrol. Por ejemplo y sometido a los requerimientos de la reivindicación 1, cualquier grupo pirrol no hidrógeno situado en un átomo de carbono del anillo de pirrol adyacente al átomo de nitrógeno del anillo de pirrol y cualquier grupo pirrol distinto de hidrógeno situado en un átomo de carbono del anillo de pirrol adyacente a un átomo de carbono del anillo de pirrol que soporta un grupo pirrol distinto de hidrógeno en un átomo de carbono del anillo de pirrol adyacente al átomo de nitrógeno del anillo de pirrol pueden ser cualquier grupo organilo C_1 a C_{18}, C_1 a C_{15}, C_1 a C_{10} o C_1 a C_5 (alternativamente cualquier grupo hidrocarbilo) descrito en la presente memoria mientras que el grupo situado en un átomo de carbono del anillo de pirrol adyacente al átomo de carbono del anillo de pirrol que soporta el átomo de hidrógeno que es adyacente al átomo de nitrógeno del anillo de pirrol puede ser cualquier grupo organilo C_3 a C_{18}, C_3 a C_{15}, C_3 a C_{10} o C_3 a C_5 voluminoso (alternativamente, cualquier grupo hidrocarbilo) descrito en la presente memoria. En un aspecto, sometido a los requerimientos de la reivindicación 1, cada sustituyente voluminoso puede ser un grupo triorganilsililo o alternativamente, un grupo trihidrocarbilsililo. En general, el grupo triorganilsililo y/o el trihidrocarbilsililo pueden presentar el mismo número de átomos de carbono que el grupo sililo que puede ser utilizado como un sustituyente de pirrol descrito en la presente memoria. En una realización y sometido a los requerimientos de la reivindicación 1, cada sustituyente voluminoso puede ser un grupo trialquilsililo, un grupo trifenilsililo o un grupo tri(fenil sustituido)sililo; alternativamente, un grupo trialquilsililo; alternativamente, un grupo trifenilsililo o alternativamente, un grupo tri(fenil sustituido)sililo.

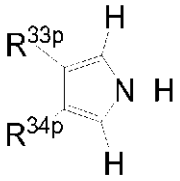
En un aspecto, el compuesto de pirrol puede ser un compuesto de pirrol con la Fórmula P2, Fórmula P3, Fórmula P4 o una combinación de los mismos; alternativamente, Fórmula P2; alternativamente, Fórmula P3; alternativamente Fórmula P4. En una realización, R^{12p} y R^{13p} de Fórmula P2 y R^{22p} de Fórmula P3



P2



P3



P4

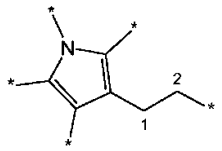
pueden ser cualquier grupo sustituyente de pirrol descrito en la presente memoria mientras que R^{14p} de Fórmula P2, R^{24p} de Fórmula P3 y R^{33p} y R^{34p} de Fórmula P4 pueden ser cualquier sustituyente de pirrol voluminoso descrito en la presente memoria, sometido a los requerimientos de la reivindicación 1. Por ejemplo, R^{12p} y R^{13p} de Fórmula P2 y R^{23p} de Fórmula P3 pueden ser cualquier grupo organilo C_1 a C_{18}, C_1 a C_{15}, C_1 a C_{10} o C_1 a C_5 (alternativamente, cualquier grupo hidrocarbilo) descrito en la presente memoria, mientras que R^{14p} de Fórmula P2, R^{22p} de Fórmula P3 y R^{33p} y R^{34p} de Fórmula P4 pueden ser cualquier grupo organilo C_3 a C_{18}, C_3 a C_{15}, C_3 a C_{10} o C_3 a C_5 voluminoso (alternativamente, cualquier grupo hidrocarbilo) descrito en la presente memoria y sometido a los requerimientos de la reivindicación 1. En un aspecto y sometido a los requerimientos de la reivindicación 1, cada sustituyente voluminoso puede ser un grupo triorganilsililo o alternativamente, un grupo trihidrocarbilsililo.

En una realización y sometido a los requerimientos de la reivindicación 1, el sustituyente pirrol voluminoso puede ser definido como uno en el que el átomo de carbono de grupo voluminoso que está unido al átomo de carbono del anillo de pirrol es un átomo de carbono terciario o cuaternario o uno en el que el átomo de carbono del grupo voluminoso que es adyacente al átomo de carbono unido al átomo de carbono del anillo de pirrol es un átomo de carbono terciario o cuaternario; alternativamente uno en el que el átomo de carbono del grupo voluminoso que esté unido al átomo de carbono del anillo de pirrol es un átomo de carbono terciario o cuaternario o alternativamente uno en el que el átomo de carbono del grupo voluminoso que es adyacente al átomo de carbono unido al átomo de carbono

del anillo de pirrol es un átomo de carbono terciario o cuaternario. En algunas realizaciones y sometido a los requerimientos de la reivindicación 1, el sustituyente de pirrol voluminoso puede ser definido como uno en el que el átomo de carbono de grupo voluminoso que está unido al átomo de carbono del anillo de pirrol es un átomo de carbono terciario o uno en el que el átomo de carbono del grupo voluminoso que es adyacente al átomo de carbono unido al átomo de carbono del anillo de pirrol es un átomo de carbono terciario; alternativamente, uno en el que el átomo de carbono de grupo voluminoso que está unido al átomo de carbono del anillo de pirrol es un átomo de carbono terciario o alternativamente, uno en el que el átomo de carbono del grupo voluminoso que es adyacente al átomo de carbono unido al átomo de carbono del anillo de pirrol es un átomo de carbono terciario. En otras realizaciones y sometido a los requerimientos de la reivindicación 1, el sustituyente de pirrol voluminoso puede ser definido como uno en el que el átomo de carbono de grupo voluminoso que está unido al átomo de carbono del anillo de pirrol es un átomo de carbono cuaternario o uno en el que el átomo de carbono del grupo voluminoso que es adyacente al átomo de carbono unido al átomo de carbono del anillo de pirrol es un átomo de carbono cuaternario; alternativamente, uno en el que el átomo de carbono de grupo voluminoso que está unido al átomo de carbono del anillo de pirrol es un átomo de carbono cuaternario o alternativamente, uno en el que el átomo de carbono del grupo voluminoso que es adyacente al átomo de carbono unido al átomo de carbono del anillo de pirrol es un átomo de carbono cuaternario. En una realización, y sometido a los requerimientos de la reivindicación 1, un grupo sililo voluminoso es uno en el que el átomo de silicio del grupo sililo voluminoso unido al carbono del anillo de pirrol está unido a cuatro átomos de carbono.

En una realización y sometido a los requerimientos de la reivindicación 1, el sustituyente de pirrol voluminoso puede ser definido como uno en el que el átomo de carbono de grupo voluminoso que está unido al átomo de carbono del anillo de pirrol está unido a 3 ó 4 átomos de carbono o uno en el que el átomo de carbono del grupo voluminoso que es adyacente al átomo de carbono unido al átomo de carbono del anillo de pirrol está unido a 3 ó 4 átomos de carbono; alternativamente, uno en el que el átomo de carbono de grupo voluminoso que está unido al átomo de carbono del anillo de pirrol está unido a 3 ó 4 átomos de carbono o alternativamente, uno en el que el átomo de carbono del grupo voluminoso que es adyacente al átomo de carbono unido al átomo de carbono del anillo de pirrol está unido a 3 ó 4 átomos de carbono. En algunas realizaciones, el sustituyente de pirrol voluminoso puede ser definido como uno en el que el átomo de carbono de grupo voluminoso que está unido al átomo de carbono del anillo de pirrol está unido a 3 átomos de carbono o uno en el que el átomo de carbono del grupo voluminoso que es adyacente al átomo de carbono unido al átomo de carbono del anillo de pirrol está unido a 3 átomos de carbono; alternativamente, uno en el que el átomo de carbono de grupo voluminoso que está unido al átomo de carbono del anillo de pirrol está unido a 3 átomos de carbono o alternativamente, uno en el que el átomo de carbono del grupo voluminoso que es adyacente al átomo de carbono unido al átomo de carbono del anillo de pirrol está unido a 3 átomos de carbono. En otras realizaciones y sometido a los requerimientos de la reivindicación 1, el sustituyente de pirrol voluminoso puede ser definido como uno en el que el átomo de carbono de grupo voluminoso que está unido al átomo de carbono del anillo de pirrol está unido a 4 átomos de carbono o uno en el que el átomo de carbono del grupo voluminoso que es adyacente al átomo de carbono unido al átomo de carbono del anillo de pirrol está unido a 4 átomos de carbono; alternativamente, uno en el que el átomo de carbono de grupo voluminoso que está unido al átomo de carbono del anillo de pirrol está unido a 4 átomos de carbono o alternativamente, uno en el que el átomo de carbono del grupo voluminoso que es adyacente al átomo de carbono unido al átomo de carbono del anillo de pirrol está unido a 4 átomos de carbono.

Para fines de ilustración, la Fórmula E1 se usa para ilustrar el átomo de carbono unido al anillo de pirrol y el átomo de carbono adyacente al átomo de carbono unido al átomo de carbono del anillo de pirrol.



E1

Usando la Fórmula E1, el átomo de carbono marcado 1 en el grupo unido al anillo de pirrol representa el átomo de carbono unido al átomo de carbono del anillo de pirrol mientras que el átomo de carbono marcado 2 en el grupo unido al anillo de pirrol representa el átomo de carbono adyacente al átomo de carbono unido al átomo de carbono del anillo de pirrol. En una realización y sometido a los requerimientos de la reivindicación 1, un grupo sililo voluminoso es uno en el que el átomo de silicio del grupo sililo voluminoso unido al carbono del anillo de pirrol está unido a cuatro átomos de carbono.

En una realización y sometido a los requerimientos de la reivindicación 1, el sustituyente voluminoso puede ser independientemente un grupo alquilo, un grupo alquilo sustituido, un grupo cicloalquilo, un grupo cicloalquilo sustituido, un grupo aromático, un grupo aromático sustituido, un grupo arilo, un grupo arilo sustituido, un grupo aralquilo, un grupo aralquilo sustituido o un grupo sililo. En general, el grupo alquilo, un grupo alquilo sustituido, un grupo cicloalquilo, un grupo cicloalquilo sustituido, un grupo aromático, un grupo aromático sustituido, un grupo arilo,

un grupo arilo sustituido, un grupo aralquilo, un grupo aralquilo sustituido y grupo sililo que puede ser utilizado como el sustituyente voluminoso puede presentar el mismo número de átomos de carbono que el sustituyente de organil (o hidrocarbil)-pirrol, voluminoso, descrito en la presente memoria. Los grupos alquilo, grupos alquilo sustituidos, grupos cicloalquilo, grupos cicloalquilo sustituidos, grupo aromáticos, grupos aromáticos sustituidos, grupos arilo, grupos arilo sustituidos, grupos aralquilo, grupos aralquilo sustituidos y grupos sililo se describen en general en la presente memoria y los que satisfacen los criterios para un sustituyente voluminoso se pueden utilizar, sin limitación para describir además el compuesto de pirrol que se puede utilizar en algún aspecto y las reivindicaciones descritas en la presente memoria.

En una realización, cada sustituyente voluminoso puede ser independientemente un grupo propan-2-ilo, un butan-2-ilo, un grupo 2-metilpropan-1-ilo, un grupo 2-metilpropan-2-ilo, un grupo pentan-2-ilo, un grupo pentan-3-ilo, un grupo 2-metilbutan-1-ilo, un grupo 2-metilbutan-2-ilo, un grupo 3-metilbutan-2-ilo, grupo 2,2-dimetilpropan-1-ilo, un grupo hexan-2-ilo, un grupo hexan-3-ilo, un grupo 2-metilpentan-1-ilo, grupo 2-etilbutan-1-ilo, un grupo 2-metilpentan-2-ilo, un grupo 2,3-dimetilbutan-1-ilo, un grupo 2,3-dimetilbutan-2-ilo, un grupo heptan-2-ilo, un grupo heptan-3-ilo, un grupo heptan-4-ilo, un grupo 2-metilhexan-1-ilo, un grupo 2-etilpentan-1-ilo, un grupo 2-metilhexan-2-ilo, un grupo 2,3-dimetilpentan-1-ilo, un grupo 2,3-dimetilpentan-2-ilo, un grupo 2,3,3-trimetilpentan-1-ilo, un grupo 2,3,3-trimetilpentan-2-ilo, un grupo octan-2-ilo, un grupo octan-3-ilo, un grupo octan-4-ilo, un grupo 2-metilheptan-1-ilo, un grupo 2-etilhexan-1-ilo, un grupo 2-metilheptan-2-ilo, un grupo nonan-2-ilo, un grupo nonan-3-ilo, un grupo nonan-4-ilo, un grupo nonan-5-ilo, un grupo decan-2-ilo, un grupo decan-3-ilo, un grupo decan-4-ilo o un grupo decan-5-ilo. En otras realizaciones, cada sustituyente voluminoso puede ser independientemente un grupo propan-2-ilo, un grupo butan-2-ilo, un grupo 2-metilpropan-1-ilo, un grupo 2-metilpropan-2-ilo, un grupo pentan-2-ilo, un grupo pentan-3-ilo, un grupo 2-metilbutan-1-ilo, un grupo 2-metilbutan-2-ilo, un grupo 3-metilbutan-2-ilo, grupo 2,2-dimetilpropan-1-ilo; alternativamente, grupo propan-2-ilo, un grupo 2-metilpropan-2-ilo o un grupo 2,2-dimetilpropan-1-ilo. En otras realizaciones, cada sustituyente voluminoso puede ser independientemente un grupo propan-2-ilo; alternativamente, un butan-2-ilo; alternativamente, un grupo 2-metilpropan-1-ilo; alternativamente, un grupo 2-metilpropan-2-ilo; alternativamente, un grupo pentan-2-ilo; alternativamente, un grupo pentan-3-ilo; alternativamente, un grupo 2-metilbutan-1-ilo; alternativamente, un grupo 2-metilbutan-2-ilo; alternativamente, un grupo 3-metilbutan-2-ilo; alternativamente, grupo 2,2-dimetilpropan-1-ilo.

En un aspecto, cada sustituyente voluminoso puede ser independientemente un grupo fenilo o un grupo fenilo sustituido; alternativamente, un grupo fenilo o alternativamente, un grupo fenilo sustituido. En una realización, el grupo fenilo sustituido que puede ser utilizado como un sustituyente voluminoso puede ser un grupo 2-metilfenilo, un grupo 3-metilfenilo, un grupo 4-metilfenilo, un grupo 2,3-dimetilfenilo, un grupo 2,4-dimetilfenilo, un grupo 2,5-dimetilfenilo, un grupo 2,6-dimetilfenilo, un grupo 3,4-dimetilfenilo, un grupo 3,5-dimetilfenilo o un grupo 2,4,6-trifenilo. En algunas realizaciones, el grupo fenilo sustituido que puede ser utilizado como un sustituyente voluminoso puede ser un grupo 2-metilfenilo, un grupo 2,4-dimetilfenilo, un grupo 2,6-dimetilfenilo, un grupo 3,5-dimetilfenilo o un grupo 2,4,6-trifenilo. En otras realizaciones, el grupo fenilo sustituido que puede ser utilizado como un sustituyente voluminoso puede ser un grupo 2-metilfenilo; alternativamente, un grupo 3-metilfenilo; alternativamente, un grupo 4-metilfenilo; alternativamente, un grupo 2,3-dimetilfenilo; alternativamente, un grupo 2,4-dimetilfenilo; alternativamente, un grupo 2,5-dimetilfenilo; alternativamente, un grupo 2,6-dimetilfenilo; alternativamente, un grupo 3,4-dimetilfenilo; alternativamente, un grupo 3,5-dimetilfenilo o alternativamente, un grupo 2,4,6-trifenilo.

En otro aspecto, cada sustituyente voluminoso puede ser independientemente un grupo trimetilsililo, un grupo trietilsililo, un grupo triisopropilsililo, un grupo tri-t-butilsililo o un grupo trifenilsililo; alternativamente, un grupo trimetilsililo, un grupo trietilsililo, un grupo triisopropilsililo o un grupo tri-t-butilsililo. En una realización, cada sustituyente voluminoso puede ser un grupo trimetilsililo; alternativamente, un grupo trietilsililo; alternativamente, un grupo triisopropilsililo; alternativamente, un grupo tri-t-butilsililo o alternativamente, un grupo trifenilsililo.

En un ejemplo no limitante, el compuesto de pirrol puede ser 2-metil-4-isopropilpirrol, 2-etil-4-isopropilpirrol, 2-metil-4-sec-butilpirrol, 2-etil-4-sec-butilpirrol, 2-metil-4-isobutilpirrol, 2-etil-4-isobutilpirrol, 2-metil-4-t-butilpirrol, 2-etil-4-t-butilpirrol, 2-metil-4-neo-pentilpirrol o 2-etil-4-neopentilpirrol. En algunos ejemplos no limitantes, el compuesto de pirrol puede ser 2-metil-4-isopropilpirrol, 2-etil-4-isopropilpirrol, 2-metil-4-t-butilpirrol, 2-etil-4-t-butilpirrol, 2-metil-4-neo-pentilpirrol o 2-etil-4-neopentilpirrol. En otros ejemplos no limitantes, el compuesto de pirrol puede ser 2-metil-4-isopropilpirrol; alternativamente, 2-etil-4-isopropilpirrol; alternativamente, 2-metil-4-sec-butilpirrol; alternativamente, 2-etil-4-sec-butilpirrol; alternativamente, 2-metil-4-isobutilpirrol; alternativamente, 2-etil-4-isobutilpirrol; alternativamente, 2-metil-4-t-butilpirrol; alternativamente, 2-etil-4-t-butilpirrol; alternativamente, 2-metil-4-neo-pentilpirrol o alternativamente, 2-etil-4-neopentilpirrol. En otro ejemplo no limitante, el compuesto de pirrol puede ser 3,4-diisopropilpirrol, 3,4-di-sec-butilpirrol, 3,4-diisobutilpirrol, 3,4-di-t-butilpirrol o 3,4-di-neo-pentilpropilpirrol. En otra realización más, el compuesto de pirrol puede ser 3,4-diisopropilpirrol: alternativamente, 3,4-di-sec-butilpirrol; alternativamente, 3,4-diisobutilpirrol; alternativamente, 3,4-di-t-butilpirrol o alternativamente, 3,4-di-neo-pentilpropilpirrol.

Alquil-metal

El alquil-metal comprende un compuesto de alquil-aluminio. El alquil-metal puede ser heteroléptico u homoléptico. El alquil-metal puede comprender, consistir esencialmente en, o consistir en, un alquil-aluminio.

Según un aspecto más y en cualquier realización de esta descripción, el compuesto de alquil-aluminio puede comprender un haluro de alquil-aluminio. Se describen haluros de alquil-aluminio en la presente memoria y se pueden utilizar como el componente de alquil-metal del sistema catalítico de oligomerización. La porción haluro del haluro de alquil-aluminio puede ser cloruro; alternativamente bromuro o alternativamente yoduro.

En algunos aspectos y realizaciones de acuerdo con esta descripción, el compuesto de alquil-aluminio puede ser un compuesto de alquil-aluminio no hidrolizado. En una realización, el compuesto de alquil-aluminio no hidrolizado puede ser un compuesto de trialquil-aluminio, un haluro de alquil-aluminio o y alcóxido de alquil-aluminio.

En general, cada grupo alquilo de cualquier compuesto de alquil-aluminio descrito en la presente memoria (por ej., haluro de alquil-aluminio, entre otros), si hay más de uno, puede ser independientemente un grupo alquilo C_1 a C_{20}; alternativamente, un grupo alquilo C_1 a C_{10} o alternativamente, un grupo alquilo C_1 a C_6. En una realización, cada grupo o grupos alquilo pueden ser independientemente un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo, un grupo butilo, un grupo pentilo, un grupo hexilo, un grupo heptilo o un grupo octilo; alternativamente, un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo butilo, un grupo hexilo o un grupo octilo. En algunas realizaciones, cada grupo alquilo de cualquier alquil-metal descrito en la presente memoria puede ser independientemente un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo n-propilo, un grupo n-butilo, un grupo iso-butilo, un grupo n-hexilo o un grupo n-octilo; alternativamente, un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo n-butilo o un grupo iso-butilo; alternativamente, un grupo metilo; alternativamente, un grupo etilo; alternativamente, un grupo n-propilo; alternativamente, un grupo n-butilo; alternativamente, un grupo iso-butilo; alternativamente, un grupo n-hexilo o alternativamente, un grupo n-octilo.

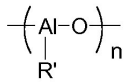
Según otro aspecto de esta descripción, el alquil-metal puede comprender, consistir esencialmente en, o consistir en, un compuesto de trialquilaluminio, un compuesto de haluro de dialquilaluminio, un compuesto de dihaluro de alquil-aluminio, un compuesto de hidruro de dialquil-aluminio, un compuesto de dihidruro de alquil-aluminio, un compuesto de hidrocarbóxido de dialquil-aluminio, un compuesto de dihidrocarbóxido de alquil-aluminio, un compuesto de sesquihaluro de alquil-aluminio, un compuesto de sesquihidrocarbóxido de alquil-aluminio, un aluminoxano o cualquier combinación de los mismos. En algunas realizaciones, el alquil-metal puede comprender, consistir esencialmente en, o consistir en, un compuesto de trialquilaluminio, compuesto de haluro de dialquil-aluminio, un compuesto de dihaluro de alquilaluminio o cualquier combinación de los mismos; alternativamente, un compuesto de trialquilaluminio; alternativamente, un compuesto de haluro de dialquil-aluminio; alternativamente, un compuesto de dihaluro de alquilaluminio; alternativamente, un compuesto de hidruro de dialquilaluminio; alternativamente, un compuesto de dihidruro de alquilaluminio; alternativamente, un compuesto de hidrocarbóxido de dialquilaluminio; alternativamente, un compuesto de dihidrocarbóxido de alquilaluminio; alternativamente, un compuesto de sesquihaluro de alquilaluminio; alternativamente, un compuesto de sesquihidrocarbóxido de alquilaluminio o alternativamente, un aluminoxano. Los grupos alquilo y haluros aplicables para el alquil-metal, haluros de alquil-metal y/o hidrocarbóxidos de alquil-metal se describen en la presente memoria y se pueden utilizar para describir además los alquil-metales adecuados.

Los compuestos de trialquilaluminio ejemplares incluyen, pero no se limitan a, trimetilaluminio (TMA), trietilaluminio (TEA), tripropilaluminio, tri-n-butilaluminio o tri-isobutilaluminio o mezclas de los mismos. Los compuestos de haluro de alquil-aluminio ejemplares pueden incluir, pero no se limitan a, cloruro de dietilaluminio (DEAC, por sus siglas en inglés), bromuro de dietilaluminio, dicloruro de etilaluminio, sesquicloruro de etilaluminio y mezclas de los mismos. En varias realizaciones, el compuesto de trialquil-aluminio puede ser trietilaluminio.

Según un aspecto más, el compuesto de alquil-metal puede comprender, consistir esencialmente en, o consistir en, una mezcla de un compuesto de trialquil-aluminio y un haluro de alquil-aluminio. En general, el compuesto de trialquil-aluminio de la mezcla puede comprender, consistir esencialmente en, o consistir en, cualquier compuesto de trialquil-aluminio descrito en la presente memoria. El compuesto de haluro de alquil-aluminio de la mezcla puede ser cualquier compuesto de alquil-aluminio descrito en la presente memoria. En algunas realizaciones, la mezcla del compuesto de trialquil-aluminio y el haluro de alquil-aluminio pueden comprender, consistir esencialmente en, o consistir en, una mezcla de cloruro de trietilaluminio y dietilaluminio, una mezcla de dicloruro de trietilaluminio y etilaluminio o una mezcla de sesquicloruro de trietilaluminio y etilaluminio. En una realización, el componente de alquil-metal del sistema catalítico de oligomerización puede comprender, consistir esencialmente en, o consistir en, una mezcla de cloruro de trietilaluminio y dietilaluminio.

En otro aspecto y en cualquier realización, los ejemplos específicos de alquil-metales que son útiles en esta descripción pueden comprender, consistir esencialmente en, o consistir en, pero no se limitan a, trimetilaluminio (TMA), trietilaluminio (TEA), dicloruro de etilaluminio, tripropilaluminio, etóxido de dietilaluminio, tributilaluminio, hidruro de diisobutilaluminio, triisobutilaluminio, cloruro de dietilaluminio (DEAC) y combinaciones de los mismos. En otros aspectos y en cualquier realización, los ejemplos específicos de alquil-metales que son útiles en esta descripción pueden comprender o pueden incluir, pero no se limitan a, trietilaluminio (TEA), cloruro de dietilaluminio (DEAC) o cualquier combinación de los mismos.

En una realización no limitante, los aluminoxanos útiles pueden presentar una unidad repetitiva de Fórmula I:



Fórmula I

en la que R' es un alquilo lineal o ramificado. Los grupos alquilo para alquil-metales se han descrito independientemente en la presente memoria y se pueden utilizar sin limitación para describir además los aluminoxanos que tienen la Fórmula I. En general, n de la Fórmula I es mayor que 1 o alternativamente, mayor que 2. En una realización, n puede oscilar de 2 a 15 o alternativamente, oscilar de 3 a 10.

En una realización no limitante, los aluminoxanos útiles que se pueden utilizar en el sistema catalítico pueden comprender, consistir esencialmente en, o consistir en, metilaluminoxano (MAO), etilaluminoxano, metilaluminoxano modificado (MMAO, por sus siglas en inglés), n-propilaluminoxano, iso-propilaluminoxano, n-butilaluminoxano, sec-butilaluminoxano, iso-butilaluminoxano, t-butilaluminoxano, 1-pentilaluminoxano, 2-pentilaluminoxano, 3-pentilaluminoxano, iso-pentilaluminoxano, neopentilaluminoxano o mezclas de los mismos. En algunas realizaciones no limitantes, los aluminoxanos pueden comprender, consistir esencialmente en, o consistir en, metilaluminoxano (MAO), metilaluminoxano modificado (MMAO), isobutilaluminoxano, t-butilaluminoxano o mezclas de los mismos. En otras realizaciones no limitantes, los aluminoxanos útiles pueden ser metilaluminoxano (MAO); alternativamente, etilaluminoxano; alternativamente, metilaluminoxano modificado (MMAO); alternativamente, n-propilaluminoxano; alternativamente, iso-propilaluminoxano; alternativamente, n-butilaluminoxano; alternativamente, sec-butilaluminoxano; alternativamente, isobutilaluminoxano; alternativamente, t-butilaluminoxano; alternativamente, 1-pentilaluminoxano; alternativamente, 2-pentilaluminoxano; alternativamente, 3-pentilaluminoxano; alternativamente, iso-pentilaluminoxano o alternativamente, neopentilaluminoxano.

Compuesto que contiene halógeno.

Al tiempo que no se desea estar ligado por la teoría, se cree que un compuesto que contiene halógeno puede mejorar la pureza y/o selectividad del producto del procedimiento de oligomerización. En algunos aspectos y realizaciones, el compuesto que contiene halógeno puede ser un compuesto que contiene cloruro, un compuesto que contiene bromuro o un compuesto que contiene yoduro. En una realización, el compuesto que contiene halógeno puede ser un compuesto que contiene cloruro.

En un aspecto, el compuesto que contiene halógeno, sin tener en cuenta si es un compuesto que contiene cloruro, bromuro o yoduro, puede ser un haluro de metal, haluro de alquil-metal o un haluro orgánico. En varias realizaciones y aspecto, el compuesto que contiene halógeno puede ser un cloruro de metal; alternativamente, un bromuro de metal o alternativamente, un yoduro de metal. En una realización, el compuesto que contiene halógeno puede ser un cloruro de alquil-metal; alternativamente, un bromuro de alquil-metal o alternativamente, un yoduro de metal. En una realización, el compuesto que contiene halógeno puede ser un cloruro orgánico; alternativamente, un bromuro orgánico o alternativamente, un yoduro orgánico.

Además, y en otro aspecto, el compuesto que contiene halógeno comprende un haluro de metal del grupo 3, un haluro de metal del grupo 4, un haluro de metal del grupo 5, un haluro de metal del grupo 13, un haluro de metal del grupo 14, un haluro de metal del grupo 15 o cualquier combinación de los mismos. Como ejemplo, el compuesto que contiene halógeno puede ser o el compuesto que contiene halógeno puede comprender: cloruro de escandio, cloruro de itrio, cloruro de lantano, tetracloruro de titanio, tetracloruro de circonio, tetracloruro de hafnio, tricloruro de boro, cloruro de aluminio, cloruro de galio, tetracloruro de silicio, trimetilclorosilano, tetracloruro de germanio, tetracloruro de estaño, tricloruro de fósforo, tricloruro de antimonio, pentacloruro de antimonio, tricloruro de bismuto, tribromuro de boro, tribromuro de aluminio, tetracloruro de silicio, tetrabromuro de silicio, fluoruro de aluminio, pentacloruro de molibdeno, hexacloruro de tungsteno, hexacloroantimoniato de tritilo o cualquier combinación de los mismos.

Según otro aspecto, el compuesto que contiene halógeno puede comprender, consistir esencialmente en, o consistir en, un haluro de alquil-metal del Grupo 1, 2, 12 ó 13; alternativamente, un haluro de alquil-metal del grupo 12 ó 13 o alternativamente, un haluro de alquil-aluminio o un haluro de alquil-estaño. Según un aspecto más, el compuesto que contiene halógeno puede comprender, consistir esencialmente en, o consistir en, un haluro de alquil-aluminio. En alguna realización, el haluro de alquil-aluminio puede ser un cloruro de alquilaluminio; alternativamente, un bromuro de alquilaluminio o alternativamente, y yoduro de alquilaluminio. En otras realizaciones, el haluro de alquil-estaño puede ser un cloruro de alquilestaño; alternativamente, un bromuro de alquilestaño o alternativamente, un yoduro de alquilestaño. En una realización, el haluro de alquil-metal puede ser un haluro de alquil-aluminio. En otra realización, el haluro de alqui-metal puede ser un haluro de alquilestaño.

En varias realizaciones y según otro aspecto, el compuesto que contiene halógeno puede comprender, consistir esencialmente en, o consistir en, un haluro de dialquil-aluminio, un dihaluro de alquilaluminio o un sesquihaluro de alquilaluminio o cualquier combinación de los mismos; alternativamente, un haluro de dialquil-aluminio; alternativamente, un dihaluro de alquilaluminio o alternativamente, un sesquihaluro de alquilaluminio. En este aspecto, el grupo alquilo del haluro de alquil-aluminio, el haluro de alquilestaño, el haluro de dialquil-aluminio, el dihaluro de alquilaluminio o el sesquihaluro de alquilaluminio puede ser un grupo alquilo C_1 a C_8. Además y en este aspecto, el compuesto que contiene halógeno puede comprender, consistir esencialmente en, o consistir en, cloruro de dietilaluminio, sesquicloruro de etilaluminio, dicloruro de etilaluminio, cloruro de tributilestaño, dicloruro de

dibutilestaño o cualquier combinación de los mismos; alternativamente, cloruro de dietilaluminio, sesquicloruro de etilaluminio, dicloruro de etilaluminio o cualquier combinación de los mismos o alternativamente, cloruro de dietilaluminio; alternativamente, sesquicloruro de etilaluminio o alternativamente, dicloruro de etilaluminio.

Según un aspecto más y en cualquier realización, el compuesto que contiene halógeno puede comprender un haluro orgánico C_1 a C_{15}; alternativamente, un haluro orgánico C_1 a C_{10} o alternativamente, un haluro orgánico C_1 a C_8. Como ejemplo, según este aspecto, el compuesto que contiene halógeno puede comprender, consistir esencialmente en, o consistir en, tetracloruro de carbono, tetrabromuro de carbono, cloroformo, bromoformo, diclorometano, dibromoetano, diyodometano, clorometano, bromometano, yodometano, dicloroetano, tetracloroetano, tricloroacetona, hexacloroacetona, hexaclorociclohexano, 1,3,5-triclorobenceno, hexaclorobenceno, cloruro de tritilo, cloruro de bencilo, bromuro de bencilo, yoduro de bencilo, clorobenceno, bromobenceno, yodobenceno, hexafluorobenceno o cualquier combinación de los mismos.

En un aspecto, el sistema catalítico puede presentar una relación molar de metal en el compuesto de metal de transición a metal en el alquil-metal que oscila de 1:1 a 1:150; alternativamente, 1:1 a 1:100 o alternativamente, 1:9 a 1:21. En una realización, cuando el compuesto de metal de transición es un compuesto de cromo (por ej., una composición de carboxilato de cromo (III)) y el alquil-metal es un compuesto de alquil-aluminio (por ej., trietilaluminio, cloruro de dietilaluminio o una mezcla de los mismos), el sistema catalítico puede presentar una relación molar de cromo a aluminio que oscila de 1:1 a 1:150; alternativamente, 1:1 a 1:100 o alternativamente, 1:9 a 1:21.

En un aspecto, el sistema catalítico puede presentar una relación molar de nitrógeno del compuesto de pirrol a metal del compuesto de metal de transición que oscila de 1,0:1 a 4,0:1; alternativamente de 1,5:1 a 3,7:1; alternativamente de 1,5:1 a 2,5:1; alternativamente de 2,0:1 a 3,7:1; alternativamente de 2,5:1 a 3,5:1 o alternativamente de 2,9:1 a 3,1:1. En una realización, cuando el compuesto de metal de transición es un compuesto de cromo (por ej., una composición de carboxilato de cromo (III)), la relación molar de cromo a pirrol puede oscilar de 1,0:1 a 4,0:1; alternativamente de 1,5:1 a 3,7:1; alternativamente de 1,5:1 a 2,5:1; alternativamente de 2,0:1 a 3,7:1; alternativamente de 2,5:1 a 3,5:1 o alternativamente de 2,9:1 a 3,1:1.

Procedimiento de oligomerización

El sistema catalítico de oligomerización descrito en la presente memoria se puede utilizar en un procedimiento de oligomerización o un procedimiento para preparar un producto de oligomerización. En general, el procedimiento de oligomerización o procedimiento para preparar un producto de oligomerización comprende oligomerizar una olefina de materia prima con el catalizador de oligomerización como se describe en la presente memoria.

En varias realizaciones y según un aspecto, la olefina de materia prima puede comprender, consistir esencialmente en, o consistir en, una alfa-olefina y el procedimiento de oligomerización puede ser un procedimiento de oligomerización para preparar un producto de oligomerización de alfa-olefina; alternativamente, la olefina de materia prima puede comprender, consistir esencialmente en, o consistir en, una alfa-olefina lineal y el procedimiento de oligomerización puede ser un procedimiento de oligomerización para preparar un producto de oligomerización de alfa-olefina lineal o alternativamente, la olefina de materia prima puede comprender, consistir esencialmente en, consistir en, una alfa-olefina normal y el procedimiento de oligomerización puede ser un procedimiento de oligomerización para preparar un producto de oligomerización de alfa-olefina normal.

En un aspecto, el procedimiento de oligomerización para preparar un producto de oligomerización de olefinas puede ser un procedimiento de trimerización de olefinas para preparar un producto trímero olefínico. En una realización, la olefina de materia prima de trimerización puede comprender, consistir esencialmente en, consistir en, una alfa-olefina y el procedimiento de oligomerización puede ser un procedimiento de trimerización para preparar un producto de trimerización de alfa-olefina; alternativamente, la olefina de materia prima de trimerización puede comprender, consistir esencialmente en, o consistir en, una alfa-olefina lineal y el procedimiento de oligomerización puede ser un procedimiento de trimerización para preparar un producto de trimerización de alfa-olefina lineal o alternativamente, la olefina de materia prima de trimerización puede comprender, consistir esencialmente en, o consistir en, una alfa-olefina normal y el procedimiento de oligomerización puede ser un procedimiento de trimerización para preparar un producto de trimerización de alfa-olefina normal.

En general, la olefina o las olefinas de materia prima, alfa-olefina(s), alfa-olefina o alfa-olefinas lineales o alfa-olefina o alfa-olefinas normales pueden ser olefina u olefinas, alfa-olefina o alfa-olefinas, alfa-olefina o alfa-olefinas lineales o alfa-olefina o alfa-olefinas normales, C_2 a C_{30}, C_2 a C_{16} o C_2 a C_{10}. En una realización, la olefina puede comprender, consistir esencialmente en, o consistir en, etileno. Cuando la olefina de materia prima comprende, consiste esencialmente en, o consiste en, etileno, el procedimiento de oligomerización puede ser un procedimiento de trimerización de etileno, el producto trímero puede ser 1-hexeno y el producto de trimerización comprende 1-hexeno.

Un sistema catalítico de material compuesto que se puede usar en la invención es la combinación de: etilhexanoato de cromo (III), 2,5-dietilpirrol, cloruro de trietilaluminio y dietilaluminio. Este sistema catalítico de material compuesto se puede usar, por ejemplo, para trimerizar etileno para formar 1-hexeno. Otros sistemas catalíticos aplicables de catalizador se pueden distinguir fácilmente a partir de la presente descripción.

En un aspecto, poner en contacto y/o hacer reaccionar el compuesto de cromo, compuesto de pirrol y alquil-metal se lleva a cabo en presencia de un hidrocarburo insaturado. El hidrocarburo insaturado puede ser cualquier hidrocarburo aromático o alifático, en un estado gaseoso, líquido o sólido. En algunas realizaciones, el compuesto insaturado puede ser un hidrocarburo aromático; alternativamente, un compuesto alifático insaturado. Para efectuar la puesta en contacto a fondo del compuesto de cromo, el compuesto de pirrol y alquil-metal, el hidrocarburo insaturado puede estar en un estado líquido. Se entenderá, sin embargo, que algunas realizaciones se pueden usar en relación con sistemas catalíticos apropiados, independientemente del método para producir el sistema catalítico. En un aspecto, el hidrocarburo insaturado puede ser 1-hexeno. Alternativamente, la puesta en contacto y/o reacción del compuesto de cromo, compuesto de pirrol y alquil-metal se puede llevar a cabo en ausencia de 1-hexeno.

El hidrocarburo insaturado puede presentar cualquier número de átomos de carbono por molécula. Normalmente, el hidrocarburo insaturado comprenderá menos de 70 átomos de carbono por molécula o menos de 20 átomos de carbono por molécula. Los compuestos hidrocarbonados insaturados, alifáticos, insaturados, ejemplares, incluyen, pero no se limitan a, etileno, 1-hexeno, 1,3-butadieno y mezclas de los mismos. En un aspecto de la invención, el compuesto hidrocarbonado alifático, insaturado, es 1-hexeno. Si 1-hexeno es el oligómero fijado como objetivo que se tiene que formar, esto puede disminuir la necesidad de etapas de purificación posteriores. Los hidrocarburos aromáticos que se pueden usar como el hidrocarburo insaturado en la preparación del sistema catalítico pueden incluir, pero no se limitan a, compuestos aromáticos C_6 a C_{50}; alternativamente, compuestos aromáticos C_6 a C_{30}; alternativamente, compuestos aromáticos C_6 a C_{18}; o alternativamente, compuestos aromáticos C_6 a C_{10}. Los hidrocarburos aromáticos ejemplares incluyen, pero no se limitan a, benceno, tolueno, etilbenceno, xileno, mesitileno, hexametilbenceno y mezclas de los mismos. En una realización, el compuesto aromático puede ser tolueno; alternativamente, etilbenceno o alternativamente, xileno. Sin estar limitados por la teoría, se cree que ese uso de un hidrocarburo insaturado durante la preparación del sistema catalítico mejoraba la estabilidad del sistema catalítico.

Se debería reconocer, que la mezcla de reacción que comprende un compuesto de cromo, el compuesto de pirrol, alquil-metal e hidrocarburo insaturado pueden contener componentes adicionales que no afecten perjudicialmente y puedan mejorar el sistema catalítico resultante, tal como, por ejemplo, metales de transición y/o haluros.

La cantidad de compuesto aromático que se puede usar en la preparación del sistema catalítico de oligomerización puede estar en un intervalo hasta 15 por ciento en peso, basado en la cantidad de disolvente en el reactor, intervalo de 0,001 a 10 por ciento en peso o intervalo de 0,01 a 5 por ciento en peso. El compuesto aromático en exceso puede inhibir la actividad del sistema catalítico e insuficiente compuesto aromático puede no estabilizar el sistema catalítico. En general, los moles de compuesto aromático por mol de metal en el compuesto de metal de transición (por ej., compuesto de cromo) en el sistema catalítico puede estar en un intervalo hasta 6.000, intervalo de 10 a 3.000 o intervalo de 20 a 1.000 moles de compuesto aromático por mol de metal (por ej., compuesto de cromo) en el sistema catalítico.

Poner en contacto el compuesto aromático y el sistema catalítico puede tener lugar en cualquier condición suficiente para estabilizar el sistema catalítico en presencia de calor. En general, las temperaturas para la puesta en contacto pueden oscilar de -50℃ a 70℃, oscilar de -10℃ a 70℃ u oscilar de 5℃ a 30℃. En general, los tiemp os de contacto pueden ser menores que 5 horas, oscilar de 0,01 segundos a 4 horas u oscilar de 0,1 segundo a 3 horas. Los tiempos de contacto más largos pueden no mejorar la estabilidad del sistema catalítico y los tiempos de contacto más cortos pueden ser insuficientes para permitir la completa puesta en contacto del compuesto aromático y el sistema catalítico y, por lo tanto, pueden no ser suficientes para estabilizar el sistema catalítico. Se puede utilizar cualquier presión que permita la puesta en contacto a fondo del compuesto aromático y el sistema catalítico. En general, se puede usar cualquier presión que pueda mantener el compuesto aromático y el sistema catalítico en forma líquida. La preparación del sistema catalítico se lleva a cabo en general en una atmósfera inerte, tal como nitrógeno o argón, para disminuir la cantidad de vapor de agua y oxígeno presentes. El nitrógeno se usa con frecuencia debido al coste y la disponibilidad. Además de la discusión en la presente memoria, se proporcionan otros ejemplos aplicables de compuestos de metal de transición y sistemas catalíticos de oligomerización y su preparación ejemplar, en la patente de EE.UU. Nº 6.133.495 y la patente de EE.UU. Nº 7.384.886.

Los productos de la reacción de oligomerización, por ejemplo, trímeros de olefina, se pueden preparar a partir del sistema catalítico de esta invención por técnicas de disolución, suspensión y/o reacción en fase gaseosa usando equipo y procedimientos de puesta en contacto convencionales. La puesta en contacto del monómero o los monómeros con un sistema catalítico se puede efectuar mediante cualquier manera conocida en la técnica. Un método conveniente es suspender el sistema catalítico en un medio orgánico y agitar la mezcla para mantener el sistema catalítico en disolución durante todo el procedimiento de trimerización. También se pueden emplear otros métodos de puesta en contacto conocidos.

Por ejemplo, se puede usar un reactor autoclave de alimentación continua con una camisa de fluido o serpentín de transferencia de calor interna y cualquier mecanismo de agitación adecuado, tal como, por ejemplo, agitación mecánica o el burbujeo con un gas inerte, típicamente nitrógeno. En otra realización, se puede usar un reactor en bucle con agitación mecánica, tal como, por ejemplo, una bomba de circulación. Alternativamente, también se pueden usar reacciones tubulares para llevar a cabo la oligomerización en relación con la invención.

El procedimiento de oligomerización o trimerización se puede llevar a cabo en disolvente que se use como el medio del procedimiento. Si se emplea, se puede usar cualquier número de disolvente hidrocarbonado como medio del procedimiento para la reacción de oligomerización o trimerización. En la realización, el disolvente que se puede utilizar como el medio del procedimiento puede ser hidrocarburo o hidrocarburo halogenado; alternativamente, un hidrocarburo o alternativamente, un hidrocarburo halogenado. Los hidrocarburos y el hidrocarburo halogenado pueden incluir, por ejemplo, hidrocarburos alifáticos, hidrocarburos aromáticos, destilados del petróleo, hidrocarburos alifáticos halogenados, hidrocarburos aromáticos halogenados o combinaciones de los mismos; alternativamente, hidrocarburos alifáticos, hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos alifáticos halogenados, hidrocarburos aromáticos halogenados y combinaciones de los mismos; alternativamente, hidrocarburos alifáticos; alternativamente, hidrocarburos aromáticos; alternativamente, hidrocarburos alifáticos halogenados o alternativamente, hidrocarburos aromáticos halogenados. Los hidrocarburos alifáticos que pueden ser útiles como disolvente incluyen hidrocarburos alifáticos C_3 a C_{20}; alternativamente, hidrocarburos alifáticos C_4 a C_{15} o alternativamente, hidrocarburos alifáticos C_5 a C_{10}. Los hidrocarburos alifáticos pueden ser cíclicos o acíclicos y/o pueden ser lineales o ramificados, a menos que se especifique de otro modo. Ejemplos no limitantes de disolventes hidrocarbonados alifáticos, acíclicos, adecuados, que se pueden utilizar por separado o en cualquier combinación incluyen: propano, iso-butano, n-butano, butano (n-butano o una mezcla de hidrocarburos alifáticos acíclicos C_4 lineales y ramificados), pentano (n-pentano o una mezcla de hidrocarburos alifáticos acíclicos C_5 lineales y ramificados), hexano (n-hexano o mezcla de hidrocarburos alifáticos acíclicos C_6 lineales y ramificados), heptano (n-heptano o mezcla de hidrocarburos alifáticos acíclicos C_7 lineales y ramificados), octano (n-octano o una mezcla de hidrocarburos alifáticos acíclicos C_8 lineales y ramificados) y combinaciones de los mismos; alternativamente, iso-butano, n-butano, butano (n-butano o una mezcla de hidrocarburos alifáticos acíclicos C_4 lineales y ramificados), pentano (n-pentano o una mezcla de hidrocarburos alifáticos acíclicos C_5 lineales y ramificados), hexano (n-hexano o mezcla de hidrocarburos alifáticos acíclicos C_6 lineales y ramificados), heptano (n-heptano o mezcla de hidrocarburos alifáticos acíclicos C_7 lineales y ramificados), octano (n-octano o una mezcla de hidrocarburos alifáticos acíclicos C_8 lineales y ramificados) y combinaciones de los mismos; alternativamente, iso-butano, n-butano, butano (n-butano o una mezcla de hidrocarburos alifáticos acíclicos C_4 lineales y ramificados), pentano (n-pentano o una mezcla de hidrocarburos alifáticos acíclicos C_5 lineales y ramificados), heptano (n-heptano o mezcla de hidrocarburos alifáticos acíclicos C_7 lineales y ramificados), octano (n-octano o una mezcla de hidrocarburos alifáticos acíclicos C_8 lineales y ramificados) y combinaciones de los mismos; alternativamente, propano; alternativamente, iso-butano; alternativamente, n-butano; alternativamente, butano (n-butano o una mezcla de hidrocarburos alifáticos acíclicos C_4 lineales y ramificados); alternativamente, pentano (n-pentano o una mezcla de hidrocarburos alifáticos acíclicos C_5 lineales y ramificados); alternativamente, hexano (n-hexano o mezcla de hidrocarburos alifáticos acíclicos C_6 lineales y ramificados); alternativamente, heptano (n-heptano o mezcla de hidrocarburos alifáticos acíclicos C_7 lineales y ramificados) o alternativamente, octano (n-octano o una mezcla de hidrocarburos alifáticos acíclicos C_8 lineales y ramificados). Ejemplos no limitantes de disolventes hidrocarbonados alifáticos, cíclicos, adecuados, incluyen ciclohexano, metilciclohexano; alternativamente ciclohexano o alternativamente, metilciclohexano. Los hidrocarburos aromáticos que pueden ser útiles como disolvente incluyen hidrocarburos aromáticos C_6 a C_{20} o alternativamente, hidrocarburos aromáticos C_6 a C_{10}. Los ejemplos no limitantes de hidrocarburos aromáticos adecuados que se pueden utilizar por separado o en cualquier combinación incluyen: benceno, tolueno, xileno (incluyendo orto-xileno, meta-xileno, para-xileno o mezclas de los mismos) y etilbenceno o combinaciones de los mismos; alternativamente, benceno; alternativamente, tolueno; alternativamente, xileno (incluyendo orto-xileno, meta-xileno, para-xileno o mezclas de los mimos); o alternativamente, etilbenceno. Los hidrocarburos alifáticos halogenados que pueden ser útiles como un disolvente incluyen hidrocarburos alifáticos halogenados C_1 a C_{15}; alternativamente, hidrocarburos alifáticos halogenados C_1 a C_{10} o alternativamente, hidrocarburos alifáticos halogenados C_1 a C_5. Los hidrocarburos alifáticos halogenados pueden ser cíclicos o acíclicos y/o pueden ser lineales o ramificados, a menos que se especifique de otro modo. Los ejemplos no limitantes de hidrocarburos alifáticos halogenados adecuados que se pueden utilizar incluyen: cloruro de metileno, cloroformo, tetracloruro de carbono, dicloroetano, tricloroetano y combinaciones de los mismos; alternativamente, cloruro de metileno, cloroformo, dicloroetano, tricloroetano y combinaciones de los mismos; alternativamente, cloruro de metileno; alternativamente, cloroformo; alternativamente, tetracloruro de carbono; alternativamente, dicloroetano o alternativamente, tricloroetano. Los hidrocarburos aromáticos halogenados que pueden ser útiles como disolvente incluyen hidrocarburos aromáticos halogenados C_6 a C_{20} o alternativamente, hidrocarburos aromáticos halogenados C_6 a C_{10}. Los ejemplos no limitantes de hidrocarburos aromáticos halogenados adecuados incluyen clorobenceno, diclorobenceno y combinaciones de los mismos; alternativamente, clorobenceno y diclorobenceno.

La elección del disolvente de oligomerización se puede realizar sobre la base de conveniencia en el tratamiento. Por ejemplo, se puede elegir que sea compatible isobutano con diluyentes usados para la formación de poliolefinas en una etapa posterior del tratamiento. En algunas realizaciones, se puede utilizar un producto de reacción u olefina de materia prima de reacción como el disolvente/medio del procedimiento. Por ejemplo, puesto que 1-hexeno puede ser el producto de reacción de un procedimiento de trimerización de etileno, se puede elegir como el disolvente de oligomerización para disminuir la necesidad de separación.

Según otra realización de esta invención, se puede llevar a cabo un procedimiento de suspensión en un diluyente (medio), que es un producto del procedimiento de oligomerización de olefinas.

Por lo tanto, la elección del diluyente del reactor, o medio, se puede basar en la selección del agente reaccionante

olefínico inicial y/o el producto de oligomerización. Por ejemplo, si se usa el catalizador de oligomerización para trimerizar etileno a 1-hexeno, el disolvente para la reacción de oligomerización podía ser 1-hexeno. Si se trimeriza etileno y hexeno, el disolvente de la reacción de oligomerización podía ser 1-hexeno y/o un producto de trimerización. Si se trimerizaba 1,3-butadieno a 1,5-ciclooctadieno, el disolvente del reactor de trimerización podía ser 1,3-butadieno o 1,5-ciclooctadieno.

Las temperaturas y presiones de reacción pueden ser cualquier temperatura y presión que sea adecuada para trimerizar los agentes reaccionantes olefínicos usando el sistema catalítico. En general, las temperaturas de reacción están dentro de un intervalo de -20℃ a 250℃. En o tro aspecto de la invención, las temperaturas de reacción están dentro de un intervalo de 60℃ a 200℃. En otro asp ecto más, las temperaturas de reacción están dentro de un intervalo de 80℃ a 150℃. En general, las presiones de reacción están dentro de un intervalo de atmosférica a 17 MPa (2.500 psig). En otro aspecto de la invención, las presiones de la reacción pueden estar dentro de un intervalo de atmosférica a 17 MPa (2.500 psig) o alternativamente, en un intervalo de atmosférica a 11 MPa (1.600 psig). En otro aspecto más de la invención, la presión de la reacción oscila entre 2 MPa (300 psig) y 6 MPa (900 psig). Cuando el compuesto olefínico es etileno, la reacción se puede realizar a una presión parcial de etileno que oscila de 138 kPa (20 psi) a 17 MPa (2.500 psig); alternativamente, de 689 kPa (100 psi) a 14 MPa (2.000 psi); alternativamente, de 1 MPa (200 psi) a 10 MPa (1.500 psi) o alternativamente, de 2 MPa (300 psig) a 7 MPa (1.000 psi).

Si la temperatura de la reacción es demasiado baja puede producir demasiado producto insoluble no deseable, tal como, por ejemplo, polímero y si la temperatura de la reacción es demasiado alta puede ocasionar desactivación del sistema catalítico e isomerización de los productos de reacción. Una presión de la reacción que sea demasiado baja puede dar como resultado baja actividad del sistema catalítico.

Opcionalmente, se puede añadir hidrógeno al reactor para acelerar la reacción y/o aumentar la actividad del sistema catalítico. Si se desea, también se puede añadir hidrógeno al reactor para suprimir la producción de polímero. Cuando se utiliza hidrógeno, la presión parcial de hidrógeno puede oscilar de 14 kPa (2 psi) a 689 kPa (100 psi); alternativamente, 34 kPa (5 psi) a 517 kPa (75 psi) o alternativamente, 69 kPa (10 psi) a 345 kPa (50 psi).

Los contenidos del reactor se pueden agitar o remover mediante una purga de gas inerte (por ejemplo, nitrógeno), introduciendo el agente reaccionante, hidrógeno, medio fluido o catalizador o agotando el efluente de una manera que cause agitación, removiendo mecánicamente o magnéticamente, o de cualquier otra manera adecuada.

La reacción normalmente se realiza de manera continua cargando sin parar agente o agentes reaccionantes de 1-olefina inferior, sistema catalítico y medio del procedimiento y retirando los contenidos líquidos del reactor. Por ejemplo, se puede emplear un sistema de reactor de tanque con agitación continua que incluya sistemas de alimentación para sistema catalítico, agente reaccionante y medio y un sistema de descarga para el efluente. Alternativamente, también se puede emplear un procedimiento por lotes.

La reacción de trimerización es un procedimiento exotérmico, así que la temperatura de la reacción normalmente se puede regular haciendo circular agua de refrigeración a través de una camisa o serpentín de transferencia de calor, transfiriéndose así calor fuera del reactor. La transferencia de calor eficaz fuera del reactor permite el mantenimiento eficaz de la temperatura de reacción deseada. Otra ventaja de transferencia de calor más eficaz es que la reacción de trimerización se puede realizar a un rendimiento superior para una temperatura determinada, que puede mejorar la eficacia de la producción.

En un aspecto, el efluente del reactor se trata para desactivar el sistema catalítico activo y puede ser tratado además para separar productos, reciclar los agentes reaccionantes residuales, medio y otros componentes adecuados para reciclar y desechar cualquier componente que no se recicle.

Cuando se considera que ha terminado el procedimiento de oligomerización o trimerización, la corriente de efluente del reactor que comprende disolvente, producto o productos olefínicos, sistema catalítico y algo de polímero y/u oligómero, se puede poner en contacto con un alcohol para desactivar el sistema catalítico activo. Se puede usar cualquier alcohol que sea soluble en la corriente de efluente del reactor. Como se usa en la presente memoria, el término “alcohol” incluye monoalcoholes, dioles y polioles. El alcohol se puede seleccionar por el punto de ebullición, peso molecular o de manera que el alcohol no forme azeótropo con el producto de monómero olefínico. En algunas realizaciones, el alcohol presenta un punto de ebullición diferente del producto olefínico en la corriente de efluente del reactor. En un procedimiento ejemplar, en el que se usa el sistema catalítico para trimerizar etileno a 1-hexeno, se puede usar un alcohol con seis o más átomos de carbono por molécula. En una realización, el alcohol puede ser un alcohol C_4 a C_{30}, C_4 a C_{20} o C_4 a C_{12}. En algunas realizaciones, el alcohol se selecciona que sea fácilmente eliminable del producto de oligomerización (por ejemplo, el producto de trimerización 1-hexeno). Los alcoholes ejemplares incluyen, pero no se limitan a, 1-hexanol, 2-hexanol, 3-hexanol, 2-etil-hexanol, 1-heptanol, 2-heptanol, 3-heptanol, 4-heptanol, 2-metil-3-heptanol, 1-octanol, 2-octanol, 3-octanol, 4-octanol, 7-metil-2-decanol, 1-decanol, 2-decanol, 3-decanol, 4-decanol, 5-decanol, 2-etil-1-decanol y mezclas de los mismos. En una realización, el alcohol puede ser 2-etil-1-hexanol.

Alternativamente, se puede usar un diol o poliol de bajo peso molecular, por ejemplo etilenglicol, como agente de

desactivación del catalizador. Los dioles y polioles presentan comúnmente puntos de ebullición mucho mayores que los monoalcoholes de peso molecular comparable y así se pueden separar fácilmente de algunos productos de oligomerización (por ejemplo, el producto de trimerización 1-hexeno).

El alcohol se añade a la corriente de efluente del reactor en una cantidad suficiente para enfriar rápidamente y/o destruir el sistema catalítico para inhibir o detener: (1) la producción de sólidos indeseables, es decir polímero y/o (2) degradación de la pureza del producto de oligomerización (o alternativamente, trimerización) debido a isomerización, en el procedimiento de separación del producto.

Después de que se ha desactivado el sistema catalítico, se puede eliminar el producto o los productos de oligomerización, tales como, por ejemplo, 1-hexeno. Se puede usar cualquier procedimiento de eliminación, incluyendo por ejemplo, destilación.

En otro aspecto, un procedimiento de trimerización de etileno o el procedimiento para preparar un producto de trimerización de etileno que comprende poner en contacto la olefina de materia prima con el sistema catalítico de oligomerización según la reivindicación 1, puede presentar una productividad mayor (g de C_6/g de metal de transición-por ejemplo, Cr) que el procedimiento usando 2,4-dimetilpirrol como el compuesto de pirrol, proporciona una mayor selectividad para productos C_6 que el procedimiento usando 2,4-dimetilpirrol como el compuesto de pirrol y/o proporciona un producto de 1-hexeno de pureza mayor que el procedimiento usando 2,4-dimetilpirrol como el compuesto de pirrol; alternativamente, presenta una productividad mayor (g de C_6/g de metal de transición-por ejemplo, Cr) que el procedimiento usando 2,4-dimetilpirrol como el compuesto de pirrol; alternativamente, proporciona una mayor selectividad para productos C_6 que el procedimiento usando 2,4-dimetilpirrol como el compuesto de pirrol o alternativamente, proporciona un producto de 1-hexeno de pureza mayor que el procedimiento usando 2,4-dimetilpirrol como el compuesto de pirrol. En una realización, la productividad (g de C_6/g de metal de transición-por ejemplo, Cr) del sistema catalítico según la reivindicación 1, puede ser 50%, 75% ó 100% (relativo) mayor que la productividad del procedimiento usando 2,4-dimetilpirrol como el compuesto de pirrol. En algunas realizaciones, la selectividad de la trimerización de un procedimiento de trimerización utilizando el sistema catalítico según la reivindicación 1, puede ser 1,0%, 1,5%, 2,0% o 2,5% (absoluto) mayor que la selectividad de oligomerización para productos C_6 producidos por un sistema catalítico de oligomerización usando 2,5-dimetilpirrol como el compuesto de pirrol. En otras realizaciones, la pureza del 1-hexeno producido por el procedimiento de trimerización utilizando el sistema catalítico según la reivindicación 1, puede ser 0,5%, 1,0%, 1,5% o 2,0% (absoluto) mayor que la pureza de oligomerización del producto de 1-hexeno producido por un sistema catalítico de oligomerización usando 2,5-dimetilpirrol como el compuesto de pirrol.

En otro aspecto más, un procedimiento de trimerización de etileno o el procedimiento para preparar un producto de trimerización de etileno que comprenda poner en contacto la olefina de materia prima con el sistema catalítico de oligomerización según la reivindicación 3, puede presentar una productividad mayor (g de C_6/g de metal de transición-por ej., Cr) que el procedimiento usando 2,4-dimetilpirrol como el compuesto de pirrol, proporciona una mayor selectividad para productos C_6 que el procedimiento usando 2,4-dimetilpirrol como el compuesto de pirrol y/o proporciona un producto de 1-hexeno de pureza mayor que el procedimiento usando 2,4-dimetilpirrol como el compuesto de pirrol; alternativamente, presenta una productividad mayor (g de C_6/g de metal de transición-por ej., Cr) que el procedimiento usando 2,4-dimetilpirrol como el compuesto de pirrol; alternativamente, proporciona una mayor selectividad para productos C_6 que el procedimiento usando 2,4-dimetilpirrol como el compuesto de pirrol o alternativamente, proporciona un producto de 1-hexeno de pureza mayor que el procedimiento usando 2,4-dimetilpirrol como el compuesto de pirrol. En una realización, la productividad (g de C_6/g de metal de transición-por ej., Cr) del sistema catalítico utilizando el sistema catalítico según la reivindicación 3, puede ser 50%, 75% o 100% (relativo) mayor que la productividad del procedimiento usando 2,4-dimetilpirrol como el compuesto de pirrol. En algunas realizaciones, la selectividad de trimerización de un procedimiento de trimerización utilizando el sistema catalítico según la reivindicación 3, puede ser 1,0%, 1,5%, 2,0% o 2,5% (absoluto) mayor que la selectividad de oligomerización para productos C_6 producidos por un sistema catalítico de oligomerización usando 2,5-dimetilpirrol como el compuesto de pirrol. En otras realizaciones, la pureza del 1-hexeno producido por el procedimiento de trimerización utilizando el sistema catalítico según la reivindicación 3, puede ser 0,5%, 1,0%, 1,5% ó 2,0% (absoluto) mayor que la pureza de oligomerización del producto de 1-hexeno producido por un sistema catalítico de oligomerización usando 2,5-dimetilpirrol como el compuesto de pirrol.

Artículos preparados de acuerdo con esta descripción.

Según un aspecto adicional más de esta descripción y en las diversas realizaciones, esta descripción incluye varios artículos preparados a partir de los oligómeros olefínicos preparados por el procedimiento descrito. Por ejemplo y no como una limitación, esta descripción incluye un artículo preparado a partir del producto de oligomerización producido a partir del procedimiento como se describe en la presente memoria. Por ejemplo, el artículo puede ser producido usando el producto de oligomerización en el que el producto de oligomerización es un copolímero. También como ejemplo, el artículo se puede producir usando el producto de oligomerización en el que el producto de oligomerización es un copolímero de polietileno y el producto de oligomerización es 1-hexeno.

En un aspecto más y también como ejemplo, el artículo puede ser producido usando el producto de oligomerización en el que el producto de oligomerización es un polietileno de alta densidad, un polietileno de densidad baja, un

polietileno de densidad media, un polietileno de densidad baja lineal. En estos aspectos, el producto de oligomerización puede ser sometido a, combinación, calentamiento, fusión, mezcla, extrusión, moldeo por inyección, moldeo de precisión, moldeo por soplado, conformación de una película, formación de un recubrimiento o cualquier combinación de los mismos, en la formación del artículo.

Resultados comparativos

Haciendo referencia a las FIGS. 1 y 2 y las Tablas 1 y 2, los estudios de oligomerización se llevaron a cabo para comparar el comportamiento catalítico de diferentes pirroles en condiciones de reacción de oligomerización de 1-hexeno selectivas, clásicas, para identificar compuestos de pirrol que proporcionen sistemas catalíticos de trimerización de etileno activos, determinen sus niveles relativos de actividad de oligomerización, determinen la productividad del sistema catalítico, determinen la selectividad del sistema catalítico para productos C_6 y/o determinen la pureza de la fracción C_6 (es decir, el % en peso de 1-hexeno encontrado en los productos C_6 producidos en la oligomerización.

La FIG. 1 ilustra una representación gráfica de las productividades C_6 (g de C6/g de Cr) como una función de la temperatura (℃), para sistemas catalíticos a base de cromo preparados usando los siguientes pirroles: 2,5-dimetilpirrol (2,5-DMP); 2,5-dibencilpirrol (2,5-DBP); 2,4-dimetilpirrol (2,4-DMP); 2-metil-4-isopropipirrol (2-M-4-IPP y 2,5-dietilpirrol (2,5-DEP) por las temperaturas ensayadas. Como se puede observar en la FIG. 1, cada pirrol presenta un único perfil de temperatura en el sistema catalítico de oligomerización y se pueden optimizar condiciones de operación óptimas o deseables para el sistema catalítico usando un compuesto de pirrol particular. A partir de la Figura 1, se puede observar que la productividad de los sistemas catalíticos usando pirrol 2,5-disustituido y 2,4-disustituido con un sustituyente voluminoso en la posición 4 en el anillo de pirrol resultaron afectados más intensamente por variaciones en la temperatura que otros sistemas catalíticos. Los datos ilustrados en la FIG. 1 se proporcionan con detalle en la Tabla 1.

Los datos de la Tabla 2 proporcionan la pureza de 1-hexeno (% de 1-hexeno de producto C_6 producido en la oligomerización), mostrado como en la FIG. 2 y la selectividad C_6, mostrado como en la FIG. 2, para los compuestos de pirrol indicados. Estos datos se indican a la temperatura (℃) de la productividad observada más al ta (g de C6/g de Cr), que se proporciona en la Tabla 2, usando el catalizador preparado de acuerdo con los Ejemplos. Entre otras cosas, estos datos ilustran que los pirroles 2,5-disustituidos proporcionan sistemas catalíticos con mayor productividad que aquéllos que contienen pirroles 2,5-no disustituidos. Adicionalmente, estos datos muestran que los pirroles 2,4-sustituidos que tienen un sustituyente voluminoso en la posición 4 del anillo de pirrol proporcionan sistemas catalíticos que presentan productividades C_6 aumentadas, selectividades C_6 aumentadas y/o producen un producto C_6 con una pureza de 1-hexeno mayor que el sistema catalítico usando un pirrol 2,4-sustituido que no presente un sustituyente voluminoso en la posición 4 del anillo de pirrol (por ej., 2,4-dimetilpirrol. En general, se observó que la productividad catalítica aumenta cambiando el pirrol no sustituido, al pirrol 2,4-disustituido, al pirrol 2- o 5-sustituido, al 2,5-dimetilpirrol prototípico.

Los datos de la FIG. 2 y la Tabla 2 ilustran además que las purezas de 1-hexeno y selectividades C6 mayores se obtienen en general con el compuesto de pirrol 2,5-disustituido o compuestos 2,4-disustituidos con un sustituyente voluminoso en la posición 4 del anillo de pirrol presente a sus temperaturas de productividad del catalizador medidas más altas. Como se indica en la FIG. 2, el 2,5-DMP, 2,5-DEP, 2,5-DIP, 2,5-DBP, 2-M-4-IPP, así como otros tales como 2-MeInd, parecerían ofrecer una buena combinación de selectividad y pureza.

En otras comparaciones, 2-metil-3-etil-5-metilpirrol (productividad - 21.700 g de C6/g de Cr) y 2-metilindol (productividad - 3.500 g de C6/g de Cr) – dos compuestos caracterizados por un patrón de sustitución similar y congestión estérica similar-proporcionan productividades muy diferentes. Aunque no se desea estar limitados por la teoría, es posible que el grupo fenilo que retira electrones condensado al anillo de pirrol en 2-metil-indol produce un catalizador con baja actividad. Como una ilustración más, el indol (productividad - 800 g de C6/g de Cr), que también presenta un grupo que retira electrones condensado al anillo de pirrol, produce un catalizador con casi un orden de magnitud de productividad menor que el catalizador de pirrol (productividad - 6.400 g de C6/g de Cr). De nuevo, aunque no se desea estar limitados por la teoría, es posible que los efectos electrónicos puedan reducir la productividad de 2,5-dibencilpirrol (productividad - 23.400 g de C6/g de Cr) cuando se compara con la de 2,5-dietilpirrol (productividad - 75.800 g de C6/g de Cr), aunque los efectos estéricos aumentados pueden desempeñar una función significativa.

Información de la descripción general.

Cualquier publicación y patente discutida anteriormente y por todo el texto se proporcionan únicamente para su descripción previa a la fecha de presentación de la presente solicitud. Nada en la presente memoria se tiene que interpretar como una admisión de que los autores no están autorizados para prefechar dicha descripción en virtud de la invención previa.

Para cualquier compuesto particular descrito en la presente memoria, la estructura general o nombre presentado está destinado también a incluir todos los isómeros estructurales, isómeros conformacionales y estereoisómeros que puedan surgir de un conjunto particular de sustituyentes, a menos que se indique de otro modo. Así, una referencia

general a un compuesto incluye todos los isómeros estructurales a menos que se indique explícitamente de otro modo; por ejemplo, una referencia general a butano incluye n-pentano, 2-metil-butano y 2,2-dimetilpropano. Adicionalmente, la referencia a una estructura general o nombre incluye todos los enantiómeros, diastereómeros y otros isómeros ópticos en forma enantiomérica o racémica, así como mezclas de estereisómeros, como el contexto permita o requiera. Para cualquier fórmula o nombre particular que se presente, cualquier fórmula general o nombre presentado también incluye todos los isómeros conformacionales, regioisómeros y estereoisómeros que puedan surgir de un conjunto particular de sustituyentes.

La presente descripción se ilustra además por los siguientes ejemplos, que no se deben interpretar de ningún modo como limitaciones impuestas al alcance de la misma. Por el contrario, tiene que entenderse claramente que se puede recurrir a otros varios aspectos, realizaciones, modificaciones y equivalentes de los mismos que, después de leer la descripción en la presente memoria, puedan ser sugeridos a un experto en la materia sin apartarse del alcance de las reivindicaciones adjuntas.

En los siguientes ejemplos, a menos que se especifique de otro modo, las síntesis y preparaciones descritas en la presente memoria se llevaron a cabo en una atmósfera inerte tal como nitrógeno y/o argón. Se adquirieron los disolventes de fuentes comerciales y se secaron típicamente previamente a su uso. A menos que se especifique de otro modo, los reactivos se obtuvieron de fuentes comerciales.

Ejemplos

Procedimientos experimentales generales y materiales de partida.

A menos que se especifique de otro modo, se realizaron todas las reacciones en una atmósfera inerte. Todo el material de vidrio fue secado en una estufa a 100ºC durante 4 horas y se llevó a una caja de guantes de atmósfera inerte (caja seca) mientras estaba caliente. Todos los disolventes se adquirieron en Aldrich con calidad anhidra y se almacenaron sobre tamices moleculares de 5 Å recién activados.

A. Pirroles

Se usan las siguientes abreviaturas para los ligandos de pirrol e indol usados en la presente memoria: 2,4-dimetilpirrol (2,4-DMP); 2-metil-4-isopropilpirrol (2-M-4-IPP); 2,5-dimetilpirrol (2,5-DMP o DMP); 2,5-dietilpirrol (2,5-DEP o DEP); 2,5-dibencilpirrol (2,5-DBP o DBP); 2,5-diisopropilpirrol (2,5-DIP o DIP); indol (Ind); 2-metilindol (2-MeInd) y pirrol (Pyr).

Los compuestos de pirrol 2,4-dimetilpirrol (2,4-DMP), indol y 2-metilindol se adquirieron en Aldrich. Tanto indol (PI >99%) como 2-metilindol (PI 98%) se secaron a vacío a 110 ℃ durante varias horas sin purificación adi cional (PI es la pureza indicada en % en peso; PM es la pureza medida en % en peso). El 2,4-dimetilpirrol (2,4-DMP, PI 97%) se purificó por destilación en nitrógeno (pb = 165-167℃) produciendo un líquido incoloro (PM 99,5%).

Otros ligandos de pirrol, tales como 2,5-dietilpirrol (2,5-DEP), 2,5-dibencilpirrol (2,5-DBP), 2,5-diisopropilpirrol (2,5-DIP) y 2-metil-4-isopropipirrol (2-M-4-IPP) se obtuvieron en Chemstep (Carbon-Blanc, Francia). El 2,5-DIP (PI >95%) se recibió como un líquido incoloro (PM 96,8%) y se usó sin purificación adicional. Se destiló 2,5-DEP (PI >97%) (PM 98,5%) previamente a su uso. Se recibió el 2,5-DBP (PI 82%) como un material ceroso naranja (PM 82,2%) y se usó sin purificación adicional. Se destiló 2-M-4-IPP (PM 98,1%) previamente a su uso. La identidad de estos cuatro pirroles se confirmó por GC-MS.

B. Preparación del catalizador.

Se preparó una disolución de catalizador usando el procedimiento clásico descrito en la presente, en el que las relaciones molares de TEA (trietilaluminio) a DEAC (cloruro de dietilaluminio) a compuesto de pirrol a Cr fueron estandarizados a TEA:DEAC:pirrol :Cr = 11:8:3:1. Se añadió etilbenceno desgasificado, anhidro, a un vial seco en una caja seca. A este vial se añadió trietilaluminio (TEA) neto y cloruro de dietilaluminio (DEAC) neto. Se mezclaron los contenidos y se dejó que reposaran durante 15 minutos. Después se añadió lentamente el pirrol seleccionado, ya que se observó desprendimiento de gases en la mayoría de los casos. Se usó 2-etilhexanoato de cromo (III) (7,25% en peso de Cr en etilbenceno) como el compuesto de metal de transición y se añadió lentamente a la disolución de alquilaluminio/pirrol con agitación. Se diluyó la disolución de catalizador a una concentración de 5,6 mg de Cr/ml añadiendo una cantidad apropiada de etilbenceno para constituir el catalizador activo lo que se usó como estaba preparado. Se observaron disoluciones coloreadas naranja para catalizador a base de 2,4-DMP, 2-metilindol y 2,5-DEP, que son típicos. 2,5-DBP produjo inicialmente una disolución naranja, pero precipitó gradualmente una cantidad apreciable de sólido gris durante el transcurso de 24 h. Tanto indol como pirrol produjeron una disolución naranja con un sólido esponjoso, blanco, que se eliminó por filtración. 2,5-DIP produjo cantidades copiosas de precipitado negro, que sugiere que la disolución de catalizador era bastante inestable.

Ejemplo 1

Reacciones de oligomerización.

Los estudios de la reacción de oligomerización que comparan el comportamiento catalítico de diferentes pirroles en condiciones de reacción de oligomerización de 1-hexeno selectivas, clásicas, se llevaron a cabo como sigue. El reactor clásico fue un reactor discontinuo de 1 l y se llevaron a cabo reacciones de oligomerización a la temperatura indicada bajo 345 kPa (50 psig) de H_2 y bajo 6 MPa (850 psig) de etileno con absorción de etileno bajo demanda, durante un tiempo de funcionamiento de 30 minutos, usando 2,5 mg de Cr, en 450 ml de ciclohexano. Esta metodología fue útil para identificar diversos pirroles sustituidos que proporcionaron catalizadores reactivos.

Productividad del sistema catalítico como una función de la temperatura.

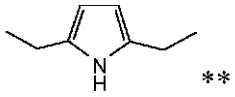
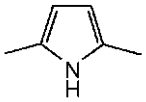
Se investigó la actividad de pirroles seleccionados y sus sistemas catalíticos. En particular, se investigó en los sistemas catalíticos que emplearon 2,5-dimetilpirrol (2,5-DMP), 2,5-dibencilpirrol (2,5-DBP), 2,4-dimetilpirrol (2,4-DMP), pirrol, 2,5-dietilpirrol (2,5-DEP) y 2-metil-4-isopropilpirrol (2-M-4-IPP) su perfil de temperatura catalítico, en el que se examinaron su actividad y productividad como una función de la temperatura. La FIG. 1 ilustra una representación gráfica de la productividad (g de C_6/g de Cr) como una función de la temperatura (℃), par a sistemas catalíticos a base de cromo preparados usando los siguientes pirroles: 2,5-dimetilpirrol (2,5-DMP); 2,5-dibencilpirrol (2,5-DBP); 2,4-dimetilpirrol (2,4-DMP); pirrol; 2,5-dietilpirrol (2,5-DEP) y 2-metil-4-isopropilpirrol (2-M-4-IPP). Los datos de la productividad frente a la temperatura de la FIG. 1 se indican en la Tabla 1. Entre otras cosas, estos estudios indicaron que cada pirrol se caracteriza típicamente por su propio perfil único de temperatura, que se puede determinar fácilmente y que se puede usar para establecer condiciones de operación óptimas o deseables.

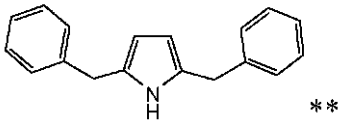
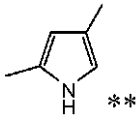
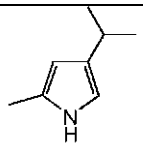
Como se ilustra en la FIG. 1 y los datos en la Tabla 1, una consecuencia de comparar las productividades de varios sistemas catalíticos a una única temperatura estándar es que puede resultar una imagen comparativa incompleta. Por ejemplo, a temperaturas mayores (130-135℃) los sistemas catalíticos de 2,5-DMP y 2,5-DEP proporcionan resultados algo comparables (25.900 g de C6/g de Cr y 22.828 g de C6/g de Cr, respectivamente), pero cuando se comparan en sus respectivas productividades más altas a aproximadamente 92-95℃, esta diferencia en productividad fue exagerada. A estas temperaturas menores, el 2,5-DMP (99.460 g de C6/g de Cr, 95℃) es aproximadamente 31% más productivo que el correspondiente sistema catalítico de 2,5-DEP (75.757 g de C6/g de Cr, 92℃).

Productividad del sistema catalítico como una función de la sustitución de pirrol.

Los datos de las oligomerizaciones, datos proporcionados en la Tabla 1 y la FIG. 1, ilustran que los pirroles 2,5-disustituidos proporcionan catalizadores con una productividad en general mayor que aquéllos que contienen pirroles no 2,5-disustituidos. En general, se observó que la productividad catalítica aumentaba cambiando del pirrol no sustituido a 2,4-dimetilpirrol, a pirroles 2,4-disustituidos con un sustituyente voluminoso en la posición 4, a los pirroles 2,5-disustituidos (siendo 2,5-dimetilpirrol el pirrol 2,5-disustituido prototípico).

Tabla 1. Productividad (g de C_6/g de Cr) frente a la temperatura para una variedad de compuestos de pirrol. Estos datos se ilustran en la FIG. 1.

Compuesto de Pirrol	Temperatura (℃)	Productividad (g de C6/g de Cr)
 ** DEP	92	75.757
	98	74.478
	105	66.443
	115	39.233
	130	22.828
 ** 2,5-DMP	95	99.460
	105	87.300
	115	60.660

Compuesto de Pirrol	Temperatura (℃)	Productividad (g de C6/g de Cr)
	125	43.000
	135	25.900
 ** DBP	45	2.792
	70	15.021
	85	23.411
	115	9.325
 ** 2,4-DMP	100	11.882
	115	14.278
	130	13.523
	145	13.404
 2-metil-4-isopropil-pirrol	100	30.300
	115	43.900
** pirrol	90	6.427
	115	6.138
	125	2.977

** comparativo

Pureza y selectividad de 1-hexeno como una función de la sustitución de pirrol.

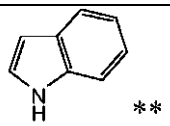
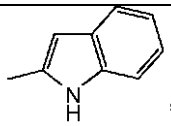
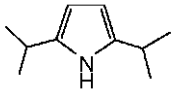
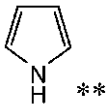
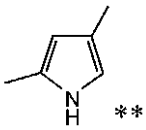
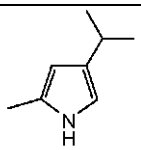
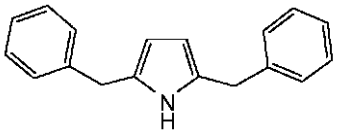
La Tabla 2 y la FIG. 2 proporcionan una comparación de las selectividades C_6 (% C_6 de producto oligomerizado total) y % 1-hexeno (en peso) en el producto C_6 (pureza de 1-hexeno) para sistemas catalíticos usando los pirroles indicados en la productividad observada más alta del sistema catalítico. Los datos de la FIG. 2 y la Tabla 2 ilustran que las purezas de 1-hexeno y las selectividades C_6 más altas se obtienen en general con los compuestos de pirrol 2,5-disustituidos y los pirroles 2,4-disustituidos con un sustituyente voluminoso en la posición 4 a sus temperaturas de productividad catalítica medida más altas. Como se indica en la FIG. 2, el 2,5-DMP, 2,5-DEP, 2,5-DIP y 2,5-DBP, 2-M-4-IPP, así como otros tales como 2-MeInd, parecerían ofrecer una buena combinación de selectividad C_6 y pureza de 1-hexeno.

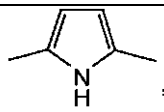
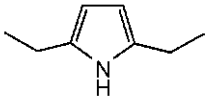
Productividad de 1-hexeno como una función de sistemas catalíticos a base de pirrol o a base de indol.

Se realizaron experimentos adicionales para evaluar el potencial efecto de usar compuestos de anillo condensado tales como indol o indol sustituido como el compuesto que contiene nitrógeno en los sistemas catalíticos. 2-Metil-3-etil-5-metilpirrol (21.700 g de C_6/g de Cr) y 2-metilindol (3.500 g de C_6/g de Cr) presentan un patrón de sustitución similar, con similar congestión estérica. Sin embargo, las productividades de los sistemas catalíticos producidos usando estos compuestos de arrastre difirieron por más de 600%. Además, el indol (800 g de C_6/g de Cr) produjo un catalizador con casi un orden de magnitud de productividad inferior que el catalizador de pirrol (6.400 g de C_6/g de

Cr). Estos datos se pueden comparar con la productividad de 2,5-dibencilpirrol (23.400 g de C_6/g de Cr) cuando se compara con la de 2,5-dietilpirrol (75.800 g de C_6/g de Cr), aunque los efectos estéricos aumentados pueden desempeñar una función en esta productividad observada.

Tabla 2. Pureza de 1-hexeno (% de producto C_6 total) y selectividad C_6 (% de producto oligomerizado total) para una variedad de compuestos de pirrol, indicado a la temperatura (℃) de la productividad observada más alt a (g de C_6/g de Cr), usando el catalizador preparado según los Ejemplos.

Compuesto de Pirrol	Productividad (g de C_6/g de Cr)	Temperatura (℃)	Pureza de 1-Hexeno	Selectividad C_6
 ** indol	789	115	95,21	93,1
 ** 2-metilindol	3.508	115	98,48	94,93
 ** 2,5-DIP	3.631	115	98,89	94,57
 ** pirrol	6.427	90	96,54	95,39
 ** 2,4-DMP	14.284	115	96,46	92,89
 2-metil4-isopropil-pirrol	43.900	100	98,90	95,95
 ** DBP	23.411	85	99,38	96,13

Compuesto de Pirrol	Productividad (g de C_6/g de Cr)	Temperatura (℃)	Pureza de 1-Hexeno	Selectividad C_6
 ** 2,5-DMP	99.456	95	99,02	91,72
 ** DEP	75.757	92	99,20	94,21

** Comparativo

REIVINDICACIONES

1. Un sistema catalítico que comprende:

a) un compuesto de metal de transición, en el que el metal de transición del compuesto de metal de transición consiste en: cromo, níquel, cobalto, hierro, molibdeno o cobre;

b) un compuesto de pirrol que tiene:

i) un átomo de hidrógeno situado en al menos un átomo de carbono del anillo de pirrol adyacente al átomo de nitrógeno del anillo de pirrol y

ii) un grupo hidrocarbilo C_3 a C_{18} voluminoso o un grupo trihidrocarbilsililo C_3 a C_{60} voluminoso situado en un átomo de carbono del anillo de pirrol adyacente a cualquier átomo de carbono del anillo de pirrol que soporta el átomo de hidrógeno adyacente al átomo de nitrógeno del anillo de pirrol y

c) un alquil-metal que comprende un compuesto de alquil-aluminio.

2. El sistema catalítico según la reivindicación 1, en el que:

i) el átomo de carbono del grupo hidrocarbilo C_3 a C_{18} voluminoso unido al átomo de carbono del anillo de pirrol se une a tres o cuatro átomos de carbono,

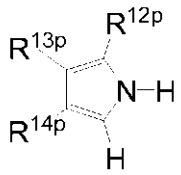
ii) el átomo de carbono del grupo hidrocarbilo C_3 a C_{18} voluminoso adyacente al átomo de carbono unido al átomo de carbono del anillo de pirrol se une a tres o cuatro átomos de carbono o:

iii) el átomo de silicio del grupo trihidrocarbilsililo C_3 a C_{60} voluminoso unido al átomo de carbono del anillo de pirrol se une a cuatro átomos de carbono.

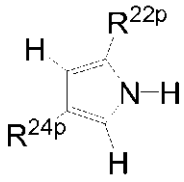
3. El sistema catalítico según la reivindicación 1, en el que:

a) el compuesto de metal de transición es un compuesto de cromo y

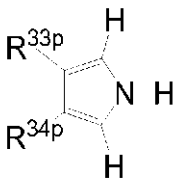
b) el compuesto de pirrol presenta la Fórmula P2, P3 o P4:



P2



P3



P4

donde

i) R^{12p} y R^{13p} de Fórmula P2 y R^{22p} de Fórmula P3 son independientemente un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{15} y

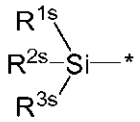
ii) R^{14p} en la Fórmula P2, R^{24p} en la Fórmula P3 y R^{33p} y R^{34p} en la Fórmula P4 son independientemente un grupo hidrocarbilo C_3 a C_{15} voluminoso o un grupo trihidrocarbilsililo C_3 a C_{45} voluminoso.

4. El sistema catalítico según la reivindicación 3, en el que el grupo R^{14p} en la Fórmula P2, grupo R^{24p} en la Fórmula P3 y grupo R^{33p} y R^{34p} en la Fórmula P4 están unidos de manera que:

i) el átomo de carbono unido al anillo de pirrol se una a tres o cuatro átomos de carbono,

ii) el átomo de carbono adyacente al átomo de carbono unido al anillo de pirrol se una a tres o cuatro átomos de carbono o

iii) el grupo trihidrocarbilsililo C_3 a C_{45} presenta la Fórmula Si1



Si1

en la que R^{1s}, R^{2s} y R^{3s} son independientemente un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{15}.

5. El sistema catalítico según la reivindicación 3, en el que R^{14p} en la Fórmula P2, R^{24p} en la Fórmula P3 y R^{33p} y R^{34p} en la Fórmula P4 son independientemente: un grupo propan-2-ilo, un butan-2-ilo, un grupo 2-metilpropan-1-ilo, un grupo 2-metilpropan-2-ilo, un grupo pentan-2-ilo, un grupo pentan-3-ilo, un grupo 2-metilbutan-1-ilo, un grupo 2-metilbutan-2-ilo, un grupo 3-metilbutan-2-ilo, un grupo 2,2-dimetilpropan-1-ilo, un grupo hexan-2-ilo, un grupo hexan-3-ilo, un grupo 2-metilpentan-1-ilo, grupo 2-etilbutan-1-ilo, un grupo 2-metilpentan-2-ilo, un grupo 2,3-dimetilbutan-1-ilo, un grupo 2,3-dimetilbutan-2-ilo, un grupo heptan-2-ilo, un grupo heptan-3-ilo, un grupo heptan-4-ilo, un grupo 2-metilhexan-1-ilo, un grupo 2-etilpentan-1-ilo, un grupo 2-metilhexan-2-ilo, un grupo 2,3-dimetilpentan-1-ilo, un grupo 2,3-dimetilpentan-2-ilo, un grupo 2,3,3-trimetilpentan-1-ilo, un grupo 2,3,3-trimetilpentan-2-ilo, un grupo octan-2-ilo, un grupo octan-3-ilo, un grupo octan-4-ilo, un grupo 2-metilheptan-1-ilo, un grupo 2-etilhexan-1-ilo, un grupo 2-metilheptan-2-ilo, un grupo nonan-2-ilo, un grupo nonan-3-ilo, un grupo nonan-4-ilo, un grupo nonan-5-ilo, un grupo decan-2-ilo, un grupo decan-3-ilo, un grupo decan-4-ilo o un grupo decan-5-ilo.

6. El sistema catalítico según la reivindicación 3, en el que el compuesto de pirrol es 2-metil-4-isopropilpirrol, 2-etil-4-isopropilpirrol, 2-metil-4-t-butilpirrol o 2-etil-4-t-butilpirrol.

7. El sistema catalítico según la reivindicación 3, en el que el compuesto de cromo comprende un haluro de cromo (II) o cromo (III), 1,3-dicetonato o carboxilato.

8. El sistema catalítico según la reivindicación 3, en el que el compuesto de cromo comprende un carboxilato de cromo (II) o cromo (III) en el que cada carboxilato es un carboxilato C_4 a C_{19}.

9. El sistema catalítico según la reivindicación 3, en el que el compuesto de cromo es: 2-etilhexanoato de cromo (III), octanoato de cromo (III), 2,2,6,6,-tetrametilheptanodionato de cromo (III), naftenato de cromo (III), acetato de cromo (III), propionato de cromo (III), butirato de cromo (III), neopentanoato de cromo (III), laurato de cromo (III), estearato de cromo (III), oxalato de cromo (III), bis(2-etilhexanoato) de cromo (II), acetato de cromo (II), propionato de cromo (II), butirato de cromo (II), neopentanoato de cromo (II), laurato de cromo (II), estearato de cromo (II), oxalato de cromo (II) o cualquier combinación de los mismos.

10. El sistema catalítico según la reivindicación 1, en el que el compuesto de alquil-aluminio comprende: un compuesto de trialquilaluminio, un compuesto de haluro de dialquilaluminio, un compuesto de dihaluro de alquil-aluminio, un compuesto de hidruro de dialquil-aluminio, un compuesto de dihidruro de alquil-aluminio, un compuesto de hidrocarbóxido de dialquil-aluminio, un compuesto de dihidrocarbóxido de alquil-aluminio, un compuesto de sesquihaluro de alquil-aluminio, un compuesto de sesquihidrocarbóxido de alquil-aluminio, un aluminoxano o cualquier combinación de los mismos.

11. El sistema catalítico según la reivindicación 1, que comprende además un compuesto que contiene halógeno que es un haluro de alquil-aluminio.

12. El sistema catalítico según la reivindicación 3, en el que el compuesto de metal de transición comprende un carboxilato de cromo (II) o cromo (III) en el que cada carboxilato es un carboxilato C_4 a C_{19} y el alquil-metal comprende una mezcla de cloruro de trietilaluminio y dietilaluminio.

13. Un procedimiento de oligomerización que comprende:

a) poner en contacto una olefina materia prima con el sistema catalítico según la reivindicación 1 y

b) oligomerizar la olefina en condiciones de oligomerización para formar un producto de oligomerización.

14. El procedimiento de oligomerización según la reivindicación 13, en el que:

i) el átomo de carbono del grupo hidrocarbilo C_3 a C_{18} voluminoso unido al átomo de carbono del anillo de pirrol se une a tres o cuatro átomos de carbono,

ii) el átomo de carbono del grupo hidrocarbilo C_3 a C_{18} voluminoso adyacente al átomo de carbono unido al átomo de carbono del anillo de pirrol se une a tres o cuatro átomos de carbono o

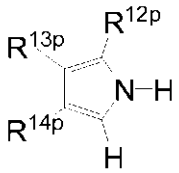
iii) el átomo de silicio del grupo trihidrocarbilsililo C_3 a C_{60} voluminoso unido al átomo de carbono del anillo de pirrol se une a cuatro átomos de carbono.

15. El procedimiento de oligomerización según la reivindicación 13, en el que:

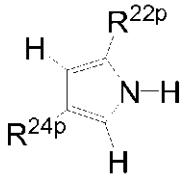
a) la olefina de materia prima comprende etileno y el producto de oligomerización comprende 1-hexeno,

b) el compuesto de metal de transición comprende un carboxilato de cromo (II) o cromo (III) en el que cada carboxilato es un carboxilato C_4 a C_{19};

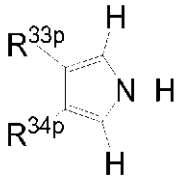
c) el compuesto de pirrol presenta la Fórmula P2, P3 o P4:



P2



P3



P4

donde

i) R^{12p} y R^{13p} de Fórmula P2 y R^{22p} de Fórmula P3 son independientemente un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{15} y

ii) R^{14p} en la Fórmula P2, R^{24p} en la Fórmula P3 y R^{33p} y R^{34p} en la Fórmula P4 son independientemente un grupo hidrocarbilo C_3 a C_{15} voluminoso o un grupo trihidrocarbilsililo C_3 a C_{45} voluminoso y

d) el alquil-metal comprende una mezcla de cloruro de trietilaluminio y dietilaluminio.

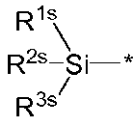
16. El procedimiento de oligomerización según la reivindicación 13, en el que el compuesto de pirrol es: 2-metil-4-isopropilpirrol, 2-etil-4-isopropilpirrol, 2-metil-4-t-butilpirrol o 2-etil-4-t-butilpirrol.

17. El procedimiento de oligomerización según la reivindicación 14, en el que el grupo R^{14p} en la Fórmula P2, grupo R^{24p} en la Fórmula P3 y grupo R^{33p} y R^{34p} en la Fórmula P4 se unen de manera que:

i) el átomo de carbono unido al anillo de pirrol se une a tres o cuatro átomos de carbono,

ii) el átomo de carbono adyacente al átomo de carbono unido al anillo de pirrol se une a tres o cuatro átomos de carbono, o

iii) el grupo trihidrocarbilsililo C_3 a C_{45} presenta la Fórmula Si1



Si1

en la que R^{1s}, R^{2s} y R^{3s} son independientemente un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{15}.

18. El procedimiento de oligomerización según la reivindicación 14, en el que R^{14p} en la Fórmula P2, R^{24p} en la Fórmula P3 y R^{33p} y R^{34p} en la Fórmula P4 son independientemente: un grupo propan-2-ilo, un butan-2-ilo, un grupo 2-metilpropan-1-ilo, un grupo 2-metilpropan-2-ilo, un grupo pentan-2-ilo, un grupo pentan-3-ilo, un grupo 2-metilbutan-1-ilo, un grupo 2-metilbutan-2-ilo, un grupo 3-metilbutan-2-ilo, grupo 2,2-dimetilpropan-1-ilo, un grupo hexan-2-ilo, un grupo hexan-3-ilo, un grupo 2-metilpentan-1-ilo, grupo 2-etilbutan-1-ilo, un grupo 2-metilpentan-2-ilo, un grupo 2,3-dimetilbutan-1-ilo, un grupo 2,3-dimetilbutan-2-ilo, un grupo heptan-2-ilo, un grupo heptan-3-ilo, un grupo heptan-4-ilo, un grupo 2-metilhexan-1-ilo, un grupo 2-etilpentan-1-ilo, un grupo 2-metilhexan-2-ilo, un grupo 2,3-dimetilpentan-1-ilo, un grupo 2,3-dimetilpentan-2-ilo, un grupo 2,3,3-trimetilpentan-1-ilo, un grupo 2,3,3-trimetilpentan-2-ilo, un grupo octan-2-ilo, un grupo octan-3-ilo, un grupo octan-4-ilo, un grupo 2-metilheptan-1-ilo, un grupo 2-etilhexan-1-ilo, un grupo 2-metilheptan-2-ilo, un grupo nonan-2-ilo, un grupo nonan-3-ilo, un grupo nonan-4-ilo, un grupo nonan-5-ilo, un grupo decan-2-ilo, un grupo decan-3-ilo, un grupo decan-4-ilo o un grupo decan-5-ilo.

19. Un procedimiento para preparar un sistema catalítico, que comprende poner en contacto:

a) un compuesto de metal de transición, en el que el metal de transición del compuesto de metal de transición consiste en: cromo, níquel, cobalto, hierro, molibdeno o cobre;

b) un compuesto de pirrol que tiene:

i) un átomo de hidrógeno situado en al menos un átomo de carbono del anillo de pirrol adyacente al átomo de nitrógeno del anillo de pirrol y

ii) un grupo hidrocarbilo C_3 a C_{18} voluminoso o un grupo trihidrocarbilsililo C_3 a C_{60} voluminoso situado en un átomo de carbono del anillo de pirrol adyacente a cualquier átomo de carbono del anillo de pirrol que soporta el átomo de hidrógeno adyacente al átomo de nitrógeno del anillo de pirrol y

c) un alquil-metal que comprende un compuesto de alquil-aluminio.

20. El procedimiento según la reivindicación 19, en el que:

i) el átomo de carbono del grupo hidrocarbilo C_3 a C_{18} voluminoso unido al átomo de carbono del anillo de pirrol se une a tres o cuatro átomos de carbono,

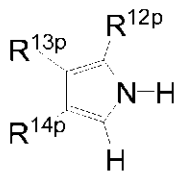
ii) el átomo de carbono del grupo hidrocarbilo C_3 a C_{18} voluminoso adyacente al átomo de carbono unido al átomo de carbono del anillo de pirrol se une a tres o cuatro átomos de carbono, o

iii) el átomo de silicio del grupo trihidrocarbilsililo C_3 a C_{60} voluminoso unido al átomo de carbono del anillo de pirrol se une a cuatro átomos de carbono.

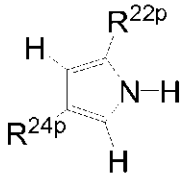
21. El procedimiento según la reivindicación 19, en el que:

a) el compuesto de metal de transición es carboxilato de cromo (II) o cromo (III) en el que cada carboxilato es un carboxilato C_4 a C_{19};

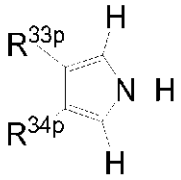
b) el compuesto de pirrol presenta la Fórmula P2, P3 o P4:



P2



P3



P4

donde

i) R^{12p} y R^{13p} de Fórmula P2 y R^{22p} de Fórmula P3 son independientemente un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{15} y

ii) R^{14p} en la Fórmula P2, R^{24p} en la Fórmula P3 y R^{33p} y R^{34p} en la Fórmula P4 son independientemente un grupo hidrocarbilo C_3 a C_{15} voluminoso o un grupo trihidrocarbilsililo C_3 a C_{45} voluminoso y

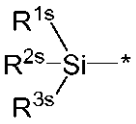
c) el alquil-metal comprende una mezcla de cloruro de trietilaluminio y dietilaluminio.

22. El procedimiento según la reivindicación 21, en el que el grupo R^{14p} en la Fórmula P2, grupo R^{24p} en la Fórmula P3 y grupo R^{33p} y R^{34p} en la Fórmula P4 se unen de manera que:

i) el átomo de carbono unido al anillo de pirrol se una a tres o cuatro átomos de carbono,

ii) el átomo de carbono adyacente al átomo de carbono unido al anillo de pirrol se una a tres o cuatro átomos de carbono, o

iii) el grupo trihidrocarbilsililo C_3 a C_{45} presenta la Fórmula Si1



Si1

en la que R^{1s}, R^{2s} y R^{3s} son independientemente un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{15}.

23. El procedimiento según la reivindicación 21, en el que el compuesto de metal de transición, el pirrol y el alquil-metal se ponen en contacto en presencia de un compuesto insaturado.

24. El procedimiento según la reivindicación 23, en el que el compuesto insaturado comprende un compuesto aromático C_6 a C_{18}.

25. El procedimiento según la reivindicación 21, en el que R^{14p} en la Fórmula P2, R^{24p} en la Fórmula P3 y R^{33p} y R^{34p} en la Fórmula P4 son independientemente: un grupo propan-2-ilo, un butan-2-ilo, un grupo 2-metilpropan-1-ilo, un grupo 2-metilpropan-2-ilo, un grupo pentan-2-ilo, un grupo pentan-3-ilo, un grupo 2-metilbutan-1-ilo, un grupo 2-metilbutan-2-ilo, un grupo 3-metilbutan-2-ilo, grupo 2,2-dimetilpropan-1-ilo, un grupo hexan-2-ilo, un grupo hexan-3-ilo, un grupo 2-metilpentan-1-ilo, grupo 2-etilbutan-1-ilo, un grupo 2-metilpentan-2-ilo, un grupo 2,3-dimetilbutan-1-ilo,

un grupo 2,3-dimetilbutan-2-ilo, un grupo heptan-2-ilo, un grupo heptan-3-ilo, un grupo heptan-4-ilo, un grupo 2-metilhexan-1-ilo, un grupo 2-etilpentan-1-ilo, un grupo 2-metilhexan-2-ilo, un grupo 2,3-dimetilpentan-1-ilo, un grupo 2,3-dimetilpentan-2-ilo, un grupo 2,3,3-trimetilpentan-1-ilo, un grupo 2,3,3-trimetilpentan-2-ilo, un grupo octan-2-ilo, un grupo octan-3-ilo, un grupo octan-4-ilo, un grupo 2-metilheptan-1-ilo, un grupo 2-etilhexan-1-ilo, un grupo 2-metilheptan-2-ilo, un grupo nonan-2-ilo, un grupo nonan-3-ilo, un grupo nonan-4-ilo, un grupo nonan-5-ilo, un grupo decan-2-ilo, un grupo decan-3-ilo, un grupo decan-4-ilo o un grupo decan-5-ilo.

26. El procedimiento según la reivindicación 21, en el que el compuesto de pirrol es: 2-metil-4-isopropilpirrol, 2-etil-4-isopropilpirrol, 2-metil-4-t-butilpirrol o 2-etil-4-t-butilpirrol.

Fig. 1

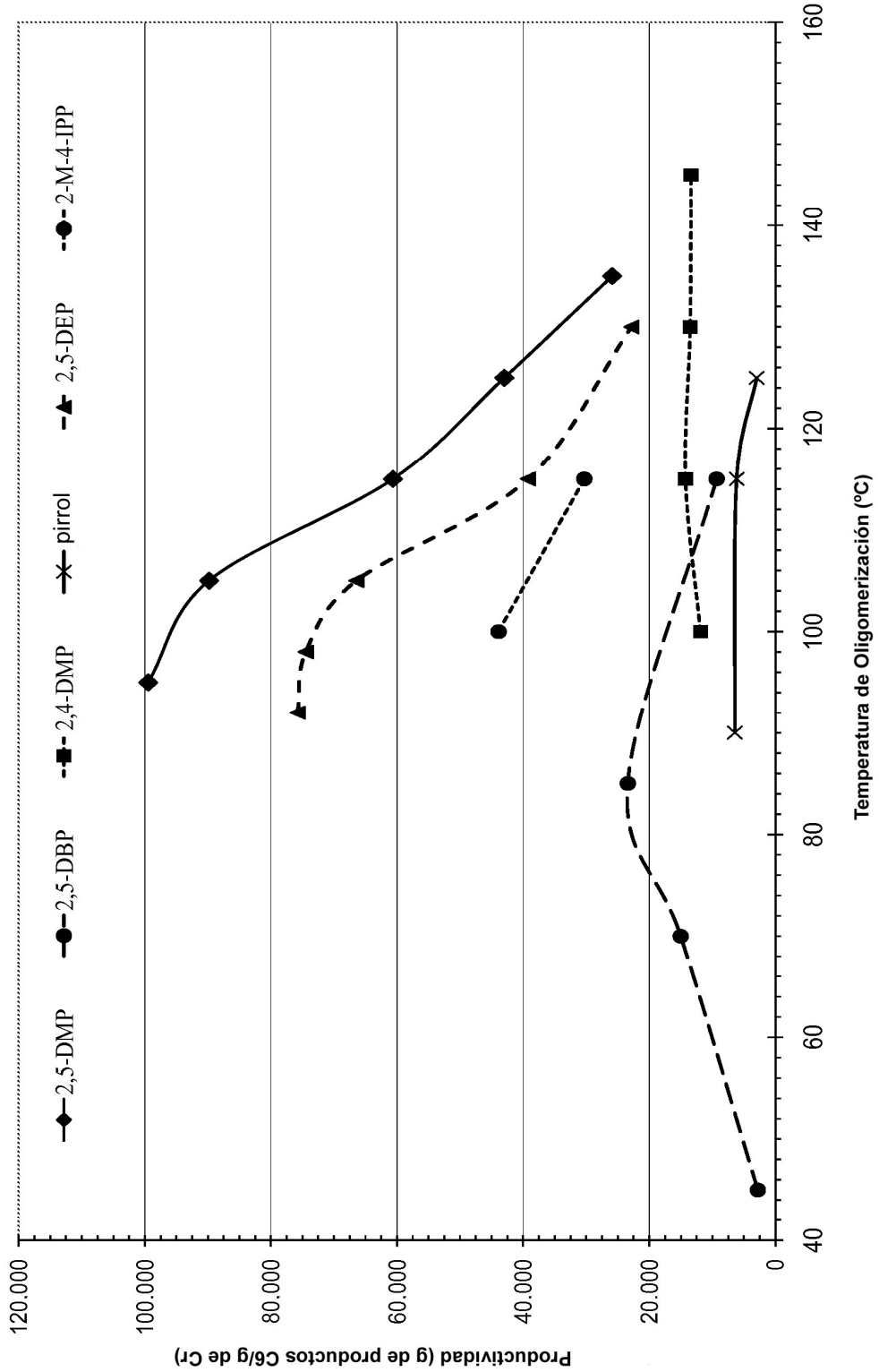
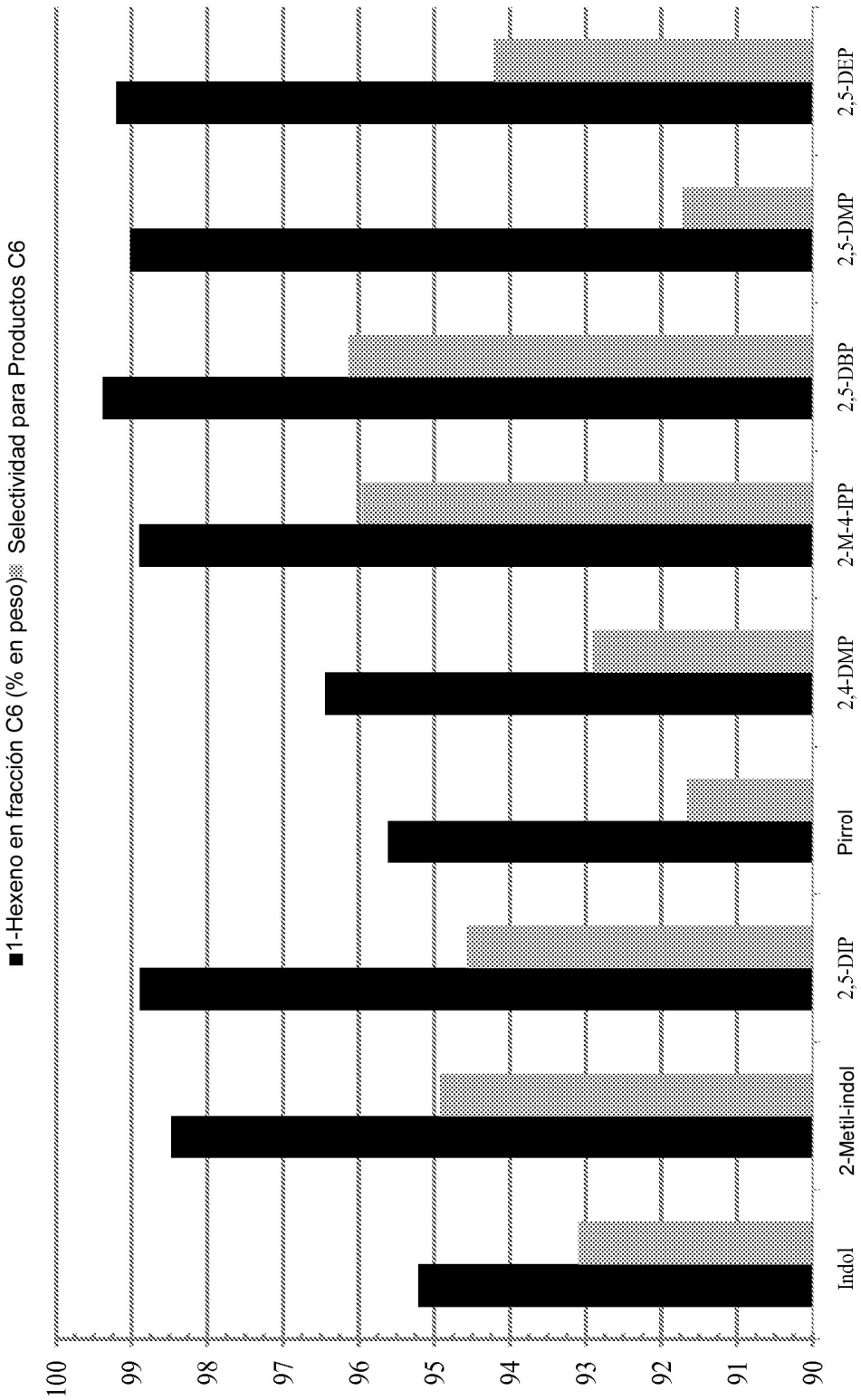

2,5-DMP
2,5-DBP
2,4-DMP
pirrol
2,5-DEP
2-M-4-IPP
Productividad (g de productos C6/g de Cr)
120.000
100.000
80.000
60.000
40.000
20.000
0
40
60
80
100
120
140
160
Temperatura de Oligomerización (ºC)

Fig. 2


■1-Hexeno en fracción C6 (% en peso)▒ Selectividad para Productos C6
100
99
98
97
96
95
94
93
92
91
90
Indol
2-Metil-indol
2,5-DIP
Pirrol
2,4-DMP
2-M-4-IPP
2,5-DBP
2,5-DMP
2,5-DEP