

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 656 088**

51 Int. Cl.:

**C07C 2/36** (2006.01)

**C07C 11/21** (2006.01)

**C07C 11/107** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.05.2013 PCT/IB2013/053691**

87 Fecha y número de publicación internacional: **14.11.2013 WO13168102**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.05.2013 E 13731895 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.11.2017 EP 2847148**

54 Título: **Tetramerización de etileno**

30 Prioridad:

**09.05.2012 US 201261644744 P**

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

**23.02.2018**

73 Titular/es:

**SASOL TECHNOLOGY (PROPRIETARY) LIMITED  
(100.0%)**

**1 Sturdee Avenue Rosebank  
2196 Johannesburg, ZA**

72 Inventor/es:

**OVERETT, MATTHEW JAMES;  
GROBLER, ELZET;  
EVANS, STEPHEN JOHN y  
BLANN, KEVIN**

74 Agente/Representante:

**ARIAS SANZ, Juan**

**Observaciones:**

**Véase nota informativa (Remarks, Remarques o  
Bemerkungen) en el folleto original publicado por  
la Oficina Europea de Patentes**

**ES 2 656 088 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

Tetramerización de etileno

5 **Campo técnico**

Esta invención se refiere a la tetramerización de etileno, en particular en presencia de un catalizador de tetramerización activado en condiciones de fase solución.

10 **Antecedentes de la invención**

Se sabe que los sistemas catalizadores basados en cromo con ligandos difosfina catalizan la conversión selectiva de etileno a 1-hexeno y/o 1-octeno, dependiendo de las condiciones de reacción y la elección de la estructura del ligando. En particular, la naturaleza y posición de cualquier sustituyente en los anillos arilo conectados a las fosfinas son influencias cruciales en la selectividad hacia la tetramerización de etileno. Mediante tetramerización se quiere decir que se produce al menos el 30% de 1-octeno en el proceso.

Los ejemplos no limitantes de sistemas catalizadores de tetramerización de etileno incluyen los sistemas ubicuos Cr/bis(fosfino)amina (es decir 'PNP'), particularmente del tipo  $(Ar^1)(Ar^2)PN(R)P(Ar^3)(Ar^4)$ , donde  $Ar^1$  a  $Ar^4$  son grupos arilo tal como fenilo y R es un grupo hidrocarbilo o un heterohidrocarbilo, empezando con ligandos PNP que no contienen sustituyentes en los anillos fenilo unidos a los átomos de P (como se describe en el documento WO 2004/056479) y esos con grupos m o p-metoxi en los anillos fenilo (por ejemplo, como se describe en el documento WO 2004/056480). Además de esto, los sistemas PNP que contienen grupos o-fluoro en los anillos fenilo se describen en los documentos US 2008/024811 y US 2010/008177, y los sistemas PNP que llevan átomos donantes colgantes en el enlazador de nitrógeno se describen en el documento WO 2007/088329. Los ligandos PNP multisitio se discuten en el documento US 2008/0027188. Además de los sistemas Cr/PNP, se pueden usar sistemas de cromo que tienen ligandos N,N-bidentados (por ejemplo, como se describe en el documento US 2006/0247399). Los ligandos PNP con grupos alquilamina o fosfinoamina unidos a una de las fosfinas de PNP (es decir, ligandos 'PNPNH' y 'PNPNP') se describen en el documento WO 2009/006979. Por último, se describen difosfina en puente con carbono (es decir, ligandos 'PCCP') en los documentos WO 2008/088178 y WO 2009/022770.

Una desventaja sería para los catalizadores de tetramerización en general es la baja actividad del catalizador cuando se opera a temperaturas elevadas, especialmente por encima de 80°C. Esto se puede explicar en algunos casos por la desactivación del catalizador a temperaturas elevadas como se describe en Applied Catalysis A: General 306 (2006) 184-191.

En un artículo de revisión reciente que describe sistemas catalizadores para la tetramerización de etileno, van Leeuwen *at al* (Coordination Chemistry Reviews, 255, (2011), 1499-1517) han discutido los problemas asociados con temperaturas de reacción elevadas. Manifiestan que: "En general los experimentos de tetramerización selectiva de etileno se realizan en el intervalo de temperatura 40-60°C. Varios estudios en miniplantas tanto semicontinuas como continuas han mostrado una fuerte dependencia de la temperatura de reacción sobre la actividad y selectividad del sistema catalítico Cr(III)/Ph<sub>2</sub>N(R)PPh<sub>2</sub>/MAO. Las altas temperaturas de reacción (>60°C) significativamente redujeron la productividad del catalizador comparado con reacciones realizadas a menores temperaturas a la misma presión de etileno. En consecuencia, la descomposición del catalizador con temperatura que aumenta es probablemente la principal razón para las menores productividades a altas temperaturas.

Cuando se lleva a cabo un proceso para la tetramerización de etileno, el fin es elegir un sistema catalizador y ajustar las condiciones del proceso para producir la máxima cantidad de 1-octeno, en oposición a procesos de trimerización donde los catalizadores y las condiciones del proceso se ajustan para producir la máxima cantidad de 1-hexeno. El 1-hexeno también se coproduce típicamente en un proceso de tetramerización y se sabe bien en la técnica de la invención que mayores temperaturas cambian la selectividad de 1-octeno hacia 1-hexeno. Este es un problema adicional para considerar cuando se opera un proceso de tetramerización a temperaturas más altas.

Además, la formación de un coproducto polímero de alto peso molecular por el catalizador de tetramerización de etileno basado en Cr puede presentar un desafío técnico importante cuando se comercializa un proceso de tetramerización de etileno ya que las incrustaciones de polímero reducen el tiempo de carrera de la planta y necesita paradas debido a bloqueos y difícil control de temperatura. Cuando se corren procesos de tetramerización a temperaturas de reacción en el intervalo de 40 a 80°C, el polímero precipita de la solución en el reactor, lo que lleva riesgo al proceso debido a la posibilidad de incrustaciones en el reactor o equipo posterior.

Correr un proceso de tetramerización en condiciones de proceso donde el coproducto polímero permanece predominantemente disuelto en el medio de reacción líquido en el reactor (es decir, un proceso en fase solución) reduciría sustancialmente la posibilidad de incrustaciones en el reactor o después. Por ejemplo, en el campo de la polimerización, se usan procesos de polietileno en fase solución por Dow Chemicals (proceso Dowlex™) y Nova Chemicals (procesos Sclairtech™ y Advanced Sclairtech™) para producir productos de polietileno de baja densidad lineal de alto valor (*Linear Low Density Polyethylene, Process Economics Program Report 36E, Susan Bell, Agosto*

2008). Sin embargo, estos procesos se corren a temperaturas de reacción de aproximadamente 150°C a 300°C, tales altas temperaturas se requieren para mantener el producto de polietileno en solución.

El documento WO 2011/140629 (A1) divulga un proceso para la oligomerización de alfa olefinas, dicho proceso comprende poner en contacto al menos un monómero de alfa olefina con un catalizador en las condiciones de oligomerización descritas en el mismo. El documento WO 2011/130822 (A1) divulga un proceso continuo para la oligomerización de etileno en un reactor de tanque en agitación continua (CSTR).

### Compendio de la invención

Según un aspecto de la invención se proporciona un proceso continuo para la tetramerización de etileno, incluyendo el proceso:

(a) proporcionar un catalizador activado que comprende:

- i) una fuente de cromo;
- ii) un compuesto de ligación de la fórmula



en donde  $P^1$  y  $P^2$  son átomos de fósforo;

X es un grupo enlazador entre  $P^1$  y  $P^2$ , de modo que cualquier heteroátomo en la ruta de conexión más corta entre  $P^1$  y  $P^2$  está o bien unido a  $P^1$  o  $P^2$  o adyacente a un átomo unido a  $P^1$  o  $P^2$ ; y

$R^1$  a  $R^4$  son independientemente un grupo hidrocarbilo, un grupo organoheterilo o un grupo heterohidrocarbilo; y

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

(b) poner en contacto el etileno que se va a tetramerizar con el catalizador activado a una temperatura de reacción desde por encima de 80°C a 115°C, para formar de esta manera al menos el 30% de 1-octeno y un coproducto de polietileno que, junto con cualquier otro producto de reacción, permanecen sustancialmente disueltos en la fase líquida, estando el coproducto de polietileno caracterizado por tener:

- i) un peso molecular medio en peso (Mw), determinado por cromatografía de permeación en gel, de menos de 200.000 g/mol;
- ii) un peso molecular medio en número (Mn), determinado por cromatografía de permeación en gel, de menos de 3.000 g/mol; y
- iii) un índice de fluidez, determinado por el método ASTM D1238 a 190°C y 21,6 kg, de más de 20 g/10 minutos.

En algunas formas de realización de la invención el etileno se pone en contacto con el catalizador activado a una temperatura de reacción desde por encima de 85°C a 110°C, o desde por encima de 85°C a 100°C.

En algunas formas de realización de la invención el etileno se pone en contacto con el catalizador activado a una temperatura de reacción desde por encima de 90°C a 105°C.

En algunas formas de realización de la invención el etileno se pone en contacto con el catalizador activado a una temperatura de reacción desde por encima de 80°C o por encima de 85°C o por encima de 90°C a 115°C o 110°C o 105°C o 100°C.

### Descripción detallada de formas de realización de la invención

La invención se refiere a un proceso para la tetramerización de etileno en condiciones de fase solución. El proceso se lleva a cabo en presencia de un catalizador activado a una temperatura por encima de 80°C y hasta una temperatura de 115°C. El catalizador activado se proporciona combinando una fuente de cromo, un compuesto que une difosfina y opcionalmente un activador de catalizador o combinación de activadores de catalizador.

En la especificación, se aplican las siguientes definiciones:

Un "grupo hidrocarbilo" según la IUPAC incluye un grupo univalente formado por la eliminación de un átomo de hidrógeno de un hidrocarburo;

Un "grupo heterohidrocarbilo" como se define en el presente documento es un grupo univalente formado por la eliminación de un átomo de hidrógeno de un átomo de carbono de un heterohidrocarburo, que es un compuesto hidrocarburo que incluye al menos un heteroátomo (es decir, que no es H o C), y grupo que se une covalentemente con otro resto a través de la valencia libre resultante en ese átomo de carbono;

Un "grupo organoheterilo" según la IUPAC incluye grupos univalentes que contienen carbono, que son por tanto orgánicos, pero que tienen su valencia libre en un átomo diferente de carbono;

- 5 Un "grupo hidrocarbilenlo" según la IUPAC incluye grupos divalentes formados por la eliminación de dos átomos de hidrógeno de un hidrocarburo, cuyas valencias libres no participan en un doble enlace;

10 Un "grupo heterohidrocarbilenlo" como se define en el presente documento es un grupo divalente formado por la eliminación de dos átomos de hidrógeno de uno o dos átomos de carbono de una molécula orgánica que contiene al menos un heteroátomo, cuyas valencias libres no participan en un doble enlace;

Un "sustituyente polarizante" es un sustituyente que, cuando se une a cualquiera de  $R^1$  a  $R^4$ , crea un momento dipolar eléctrico permanente sobre el enlace entre el sustituyente y el resto sustituido.

- 15 Un "sustituyente no polar" es un sustituyente sin un momento dipolar eléctrico permanente.

#### Fuente de cromo (a)(i):

20 Se puede usar cualquier fuente de cromo que permita que se desarrolle la oligomerización. La fuente de cromo puede ser una sal inorgánica, una sal orgánica, un compuesto de coordinación o un complejo organometálico.

25 En algunas formas de realización la fuente de cromo se selecciona del grupo que consiste en complejo tricloruro de cromo tris-tetrahidrofurano, (benceno)tricarbonil cromo, octanoato de cromo (III), cromo hexacarbonilo, acetilacetato de cromo (III), naftatenato de cromo (III), 2-etilhexanoato de cromo (III), acetato de cromo (III), 2,2,6,6-tetrametilheptadionato de cromo (III) y cloruro de cromo (III). En algunas formas de realización es acetilacetato de cromo (III) o 2-etilhexanoato de cromo (III).

30 La fuente de cromo se puede introducir al proceso como un complejo de coordinación del compuesto de ligación. Sin embargo, por razones de coste y operabilidad comercial, en algunas formas de realización el compuesto de ligación y la fuente de cromo se añaden como componentes separados al proceso. Los sistemas catalizadores que dan buen rendimiento catalizador solo cuando se usa un complejo de coordinación cromo-ligando aislable, por tanto, padecen una desventaja respecto a sistemas catalizadores que se pueden preparar mezclando una fuente de cromo y un ligando en el proceso.

#### 35 Compuesto de ligación (a)(ii):

##### *Grupo enlazador X*

40 X es un grupo enlazador entre  $P^1$  y  $P^2$ , de modo que cualquier heteroátomo en la ruta de conexión más corta entre  $P^1$  y  $P^2$  está o bien unido a  $P^1$  o  $P^2$  o adyacente a un átomo unido a  $P^1$  o  $P^2$ . Sin querer estar unido por una teoría, esto es para asegurar que X no está coordinado a cromo en el catalizador activado. X se puede seleccionar del grupo que consiste en un grupo enlazador orgánico tal como un hidrocarbilenlo, heterohidrocarbilenlo; un grupo enlazador inorgánico que comprende un espaciador enlazador de un solo átomo o dos átomos; y un grupo que comprende dimetilmetileno, etano-1,2-diilo, eteno-1,2-diilo, propano-1,2-diilo, propano-1,3-diilo, ciclopropano-1,1-diilo, ciclopropano-1,2-diilo, butano-2,3-diilo, ciclobutano-1,2-diilo, ciclopentano-1,2-diilo, ciclohexano-1,2-diilo, ciclohexano-1,1-diilo, 1,2-fenileno, naftaleno-1,8-diilo, fenantreno-9,10-diilo, fenantreno-4,5-diilo, 9,10-antraceno-diilo, 1,2-catecolato, 1,2-diarilhidracina-1,2-diilo (-N(Ar)-N(Ar)- donde Ar es un grupo arilo), 1,2-dialquilhidracina-1,2-diilo (-N(Alk)-N(Alk)- donde Alk es un grupo alquilo o cicloalquilo), 1-alquil-2-arilhidracina-1,2-diilo (-N(Alk)-N(Ar)- donde Alk es un grupo alquilo o cicloalquilo y Ar es un grupo arilo), -N(R')-X<sup>1</sup>-N(R'')- donde R' y R'' son independientemente grupos alquilo, cicloalquilo o arilo y X<sup>1</sup> es un grupo hidrocarbilenlo, -B(R<sup>5</sup>)-, -Si(R<sup>5</sup>)<sub>2</sub>-, -P(R<sup>5</sup>)- y -N(R<sup>5</sup>)- donde R<sup>5</sup> es hidrógeno, un grupo hidrocarbilo, un grupo organoheterilo o un grupo heterohidrocarbilo. Preferiblemente R<sup>5</sup> es un grupo hidrocarbilo o un grupo heterohidrocarbilo.

55 En algunas formas de realización X consiste en -N(R<sup>6</sup>)-, -N(R<sup>6</sup>)-N(R<sup>7</sup>)-, -C(R<sup>8a</sup>)(R<sup>8b</sup>)-N(R<sup>6</sup>)-, o un grupo hidrocarbilenlo, donde R<sup>6</sup> y R<sup>7</sup> son independientemente un grupo hidrocarbilo, un grupo heterohidrocarbilo o un grupo organoheterilo, y R<sup>8a</sup> y R<sup>8b</sup> son independientemente un hidrógeno, un grupo hidrocarbilo, un grupo heterohidrocarbilo o un grupo organoheterilo. En algunas formas de realización R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8a</sup> y R<sup>8b</sup> pueden ser un grupo alquilo, cicloalquilo, alquilo sustituido, cicloalquilo sustituido, arilo, arilo sustituido, ariloxi, ariloxi sustituido, alcoxicarbonilo, carboniloxi, alcoxi, aminocarbonilo, carbonilamino, dialquilamino, pirolilo, sililo o derivado de los mismos, y arilo sustituido con cualquiera de estos sustituyentes, y R<sup>8a</sup> y R<sup>8b</sup> pueden ser además hidrógeno. En algunas formas de realización R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8a</sup> y R<sup>8b</sup> pueden ser un grupo alquilo, cicloalquilo, alquilo sustituido, cicloalquilo sustituido, arilo, arilo sustituido, dialquilamino, sililo o derivado de los mismo y R<sup>8a</sup> y R<sup>8b</sup> pueden ser además hidrógeno. En algunas formas de realización R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8a</sup> y R<sup>8b</sup> consisten en grupos hidrocarbilo, tal como metilo, etilo, propilo, alilo, isopropilo, ciclopropilo, butilo, butilo terciario, sec-butilo, ciclobutilo, pentilo, isopentilo, 1,2-dimetilpropilo (3-metil-2-butilo), 1,2,2-trimetilpropilo (R/S-3,3-dimetil-2-butilo), 1-(1-metilciclopropil)-etilo, neopentilo, 1,5-dimetilheptilo, 1-metilheptilo, 2-naftiletilo, 1-naftilmetilo, adamantilmetilo, 1-adamantilo, 2-adamantilo, 2-isopropilciclohexilo, 2,6-

dimetilciclohexilo, ciclodecilo, 2-metilciclohexilo, 3-metilciclohexilo, 4-metilciclohexilo, 2-etilciclohexilo, 2-isopropilciclohexilo, 2,6-dimetil-ciclohexilo, exo-2-norbornanilo, (1,1'-bis(ciclohexil)-4,4'-metileno), 1,6-hexileno, 1-naftilo, 2-naftilo, difenilmetilo, 1,2-difenil-etilo, feniletilo, 2-metilfenilo, 3-metilfenilo, 4-metilfenilo, 2,6-dimetil-fenilo o un 1,2,3,4-tetrahidronaftilo, y  $R^{8a}$  y  $R^{8b}$  pueden ser además hidrógeno.

En una forma de realización preferida X es un hidrocarbilo,  $-N(R^5)-$ ,  $-N(R^5)-N(R^6)-$ ,  $-N(R^5)-C(R^7)(R^8)-$ ,  $-N(R^5)-X^1-N(R^6)$ , donde  $R^5$  y  $R^6$  son independientemente un grupo hidrocarbilo, un grupo organoheterilo o un grupo heterohidrocarbilo,  $R^7$  y  $R^8$  son independientemente un hidrógeno, un grupo hidrocarbilo, un grupo organoheterilo o un grupo heterohidrocarbilo, y  $X^1$  es un grupo hidrocarbilo.

En algunas formas de realización X es  $-N(R^9)-$ , donde  $R^9$  es un grupo hidrocarbilo, un grupo heterohidrocarbilo o un grupo organoheterilo. En algunas formas de realización  $R^9$  es un grupo hidrocarbilo, o un grupo heterohidrocarbilo. En algunas formas de realización  $R^9$  es un grupo alquilo, cicloalquilo o arilo. En algunas formas de realización  $R^9$  es un grupo alquilo de la forma  $-CH_2R^{10}$ , donde  $R^{10}$  es hidrógeno o un grupo alquilo o un grupo cicloalquilo. En algunas formas de realización  $R^9$  es metilo o un grupo alquilo lineal.

#### *Naturaleza de los grupos $R^1$ a $R^4$*

$R^1$  a  $R^4$  son independientemente un hidrocarbilo, un grupo organoheterilo o un grupo heterohidrocarbilo. En algunas formas de realización,  $R^1$  a  $R^4$  son independientemente un hidrocarbilo o un grupo heterohidrocarbilo. En algunas formas de realización al menos uno de  $R^1$  a  $R^4$  incluye un resto aromático o un resto heteroaromático directamente unido a  $P^1$  o  $P^2$ . En algunas formas de realización  $R^1$  a  $R^4$  incluyen todos fracciones aromáticas o heteroaromáticas directamente unidas a  $P^1$  o  $P^2$ . En algunas formas de realización  $R^1$  a  $R^4$  son grupos fenilo opcionalmente sustituidos. En algunas formas de realización al menos uno de  $R^1$  a  $R^4$  es un grupo fenilo orto-sustituido. En algunas formas de realización al menos uno de  $R^1$  a  $R^4$  es un grupo 2-fluorofenilo opcionalmente sustituido.

En esta especificación, un sustituyente con referencia a fracciones unidas a  $P^1$  y/o  $P^2$  es un resto (excluyendo H) que está unida a una estructura lineal o una estructura cíclica unida a  $P^1$  y/o  $P^2$ , pero el sustituyente no forma parte de la estructura lineal o cíclica.

En algunas formas de realización al menos uno de  $R^1$  a  $R^4$  es un resto aromático del que un átomo del anillo de la estructura de anillo aromático está unido a  $P^1$  o  $P^2$  y que tiene un sustituyente polarizante unido a un átomo de anillo de la estructura del anillo aromático adyacente al átomo de anillo unido a  $P^1$  o  $P^2$ . Los ejemplos de sustituyentes polarizantes adecuados incluyen, pero no están limitados a, metoxi, etoxi, isopropoxi, alcoxi de  $C_3-C_{20}$ , fenoxi, metoximetilo, metiltiometilo, 1,3-oxazolilo, metoximetoxi, hidroxilo, amino, tosilo, metilsulfanilo, trimetilsiloxi, dimetilamino, sulfato, nitro, halógenos o similares. Cualquier sustituyente polarizante en uno o más de  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  y  $R^4$  puede ser un donante de electrones o un aceptor de electrones. En algunas formas de realización, el sustituyente polarizante en uno o más de  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  y  $R^4$  es un aceptor de electrones. En algunas formas de realización, el sustituyente polarizante unido a un átomo de anillo de la estructura del anillo aromático adyacente al átomo de anillo unido a  $P^1$  o  $P^2$  es un halógeno seleccionado del grupo que consiste en flúor, cloro o bromo, tal como uno, dos, tres o cuatro de  $R^1$  a  $R^4$  están sustituidos con un halógeno en un átomo de anillo de la estructura del anillo aromático adyacente al átomo de anillo unido a  $P^1$  o  $P^2$ . En algunas formas de realización el halógeno es flúor.

En algunas formas de realización al menos uno de  $R^1$  a  $R^4$  es un resto aromático del que un átomo del anillo de la estructura de anillo aromático está unido a  $P^1$  o  $P^2$  y que tiene un sustituyente no polar unido a un átomo de anillo de la estructura del anillo aromático adyacente al átomo de anillo unido a  $P^1$  o  $P^2$ . Los ejemplos de sustituyentes no polares adecuados incluyen, pero no están limitados a, metilo, etilo, etenilo, propilo, isopropilo, ciclopropilo, propenilo, propinilo, butilo, sec-butilo, butilo terciario, ciclobutilo, butenilo, butinilo, pentilo, isopentilo, neopentilo, ciclopentilo, pentenilo, pentinilo, hexilo, sec-hexilo, ciclohexilo, 2-metilciclohexilo, 2-etilciclohexilo, 2-isopropilciclohexilo, ciclohexenilo, hexenilo, hexinilo, octilo, ciclo-octilo, ciclo-octenilo, decilo, bencilo, fenilo, tolilo, xililo, o-metilfenilo, o-etilfenilo, o-isopropilfenilo, o-t-butilfenilo, cumilo, mesitilo, bifenilo, naftilo, antraceno, y similares. En algunas formas de realización, el sustituyente no polar es un grupo alquilo o cicloalquilo de modo que uno, dos, tres o cuatro de  $R^1$  a  $R^4$  están sustituidos con un grupo alquilo o cicloalquilo en un átomo de anillo de la estructura del anillo aromático adyacente al átomo de anillo unido a  $P^1$  o  $P^2$ . En algunas formas de realización el grupo no polar se selecciona del grupo que consiste en metilo, etilo e isopropilo. En algunas formas de realización el grupo no polar es metilo.

Si dos o más de  $R^1$  a  $R^4$  son fracciones aromáticas con un átomo de anillo de la estructura de anillo aromático unido a  $P^1$  o  $P^2$ , en algunas formas de realización no más de dos de dichas fracciones aromáticas de  $R^1$  a  $R^4$  tienen un sustituyente unido a un átomo de anillo de la estructura de anillo aromático adyacente al átomo de anillo unido a  $P^1$  o  $P^2$ .

En algunas formas de realización,  $R^1$  y  $R^2$  son fracciones aromáticas de las que un átomo de anillo de la estructura de anillo aromático está unido a  $P^1$  y que tiene un sustituyente unido a un átomo de anillo de la estructura del anillo aromático adyacente al átomo de anillo unido a  $P^1$ , y  $R^3$  y  $R^4$ , si son fracciones aromáticas de las que un átomo de

anillo de la estructura de anillo aromático está unido a P<sup>2</sup>, no tienen un sustituyente unido a átomo de anillo de la estructura del anillo aromático adyacente al átomo de anillo unido a P<sup>2</sup>.

5 En algunas formas de realización, R<sup>1</sup> es un resto aromático del que un átomo de anillo de la estructura de anillo aromático está unido a P<sup>1</sup> y que tiene un sustituyente unido a un átomo de anillo de la estructura del anillo aromático adyacente al átomo de anillo unido a P<sup>1</sup>, y R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup>, si son fracciones aromáticas de las que un átomo de anillo de la estructura de anillo aromático está unido a P<sup>1</sup> o P<sup>2</sup>, no tienen un sustituyente unido a un átomo de anillo de la estructura del anillo aromático adyacente al átomo de anillo unido a P<sup>1</sup> o P<sup>2</sup>.

10 *Otras consideraciones*

Cualquiera de R<sup>1</sup> a R<sup>4</sup> puede estar independientemente unido a uno o más de los otros, o a X, para formar una estructura cíclica.

15 El compuesto de ligación también puede incluir múltiples unidades R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>P<sup>1</sup>X<sup>2</sup>R<sup>3</sup>R<sup>4</sup>. Los ejemplos no limitantes de tales ligandos incluyen ligandos dendríméricos, así como ligandos donde las unidades individuales están acopladas ya sea a través de uno o más de los grupos R<sup>1</sup>-R<sup>4</sup> o a través del grupo enlazador X.

20 Se apreciará que un compuesto difosfinoimina de la forma R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>P<sup>1</sup>-P<sup>2</sup>(=NR<sup>9</sup>)R<sup>3</sup>R<sup>4</sup> ('P-P=N') es un isómero reorganizado del compuesto difosfinoamina R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>P<sup>1</sup>N(R<sup>9</sup>)P<sup>2</sup>R<sup>3</sup>R<sup>4</sup> ('P-N-P') reivindicado en la presente invención, como mostraron Dyson et al en Inorganica Chimica Acta 359 (2006) 2635-2643. Independientemente de la formulación estructural del compuesto de ligación en su forma pura y aislada, su uso estará dentro de la presente invención si existe en la forma 'P-N-P' cuando se usa en un proceso de tetramerización.

25 En algunas formas de realización el compuesto de ligación puede ser uno de:

(fenil)<sub>2</sub>PN(metil)P(fenil)<sub>2</sub>; (fenil)<sub>2</sub>PN(etil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
(fenil)<sub>2</sub>PN(propil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
(fenil)<sub>2</sub>PN(butil)P(fenil)<sub>2</sub>; (fenil)<sub>2</sub>PN(pentil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
30 (fenil)<sub>2</sub>PN(hexil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
(fenil)<sub>2</sub>PN(heptil)P(fenil)<sub>2</sub>; (fenil)<sub>2</sub>PN(octil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
(fenil)<sub>2</sub>PN(nonil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
(fenil)<sub>2</sub>PN(decil)P(fenil)<sub>2</sub>; (fenil)<sub>2</sub>PN(ciclopropil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
(fenil)<sub>2</sub>PN(ciclobutil)P(fenil)<sub>2</sub>; (fenil)<sub>2</sub>PN(ciclopentil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
35 (fenil)<sub>2</sub>PN(ciclohexil)P(fenil)<sub>2</sub>; (fenil)<sub>2</sub>PN(cicloheptil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
(fenil)<sub>2</sub>PN(ciclooctil)P(fenil)<sub>2</sub>; (fenil)<sub>2</sub>PN(ciclodecil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
(fenil)<sub>2</sub>PN(ciclododecil)P(fenil)<sub>2</sub>; (fenil)<sub>2</sub>PN(isopropil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
(fenil)<sub>2</sub>PN(isobutil)P(fenil)<sub>2</sub>; (fenil)<sub>2</sub>PN(secbutil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
(fenil)<sub>2</sub>PN(butilo terciario)P(fenil)<sub>2</sub>; (fenil)<sub>2</sub>PN(neopentil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
40 (fenil)<sub>2</sub>PN(1,2-dimetil-propil)P(fenil)<sub>2</sub>; (fenil)<sub>2</sub>PN(alil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
(fenil)<sub>2</sub>PN(metilheptil)P(fenil)<sub>2</sub>; (fenil)<sub>2</sub>PN(1,5-dimetilheptil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
(fenil)<sub>2</sub>PN(2-etilhexil)P(fenil)<sub>2</sub>; (fenil)<sub>2</sub>PN(adamantil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
(fenil)<sub>2</sub>PN(adamantilmetil)P(fenil)<sub>2</sub>; (fenil)<sub>2</sub>PN(3-trimetoxisilano-propil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
(fenil)<sub>2</sub>PN(indanil)P(fenil)<sub>2</sub>; (fenil)<sub>2</sub>PN(ciclohexiletal)P(fenil)<sub>2</sub>;  
45 (fenil)<sub>2</sub>PN(2-metilciclohexil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
(fenil)<sub>2</sub>PN(ciclohexanometil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
(fenil)<sub>2</sub>PN(bencil)P(fenil)<sub>2</sub>; (fenil)<sub>2</sub>PN(fenil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
(fenil)<sub>2</sub>PN((4-metoxi)-fenil)P(fenil)<sub>2</sub>; (fenil)<sub>2</sub>PN((3-metoxi)-fenil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
(fenil)<sub>2</sub>PN((2-metoxi)-fenil)P(fenil)<sub>2</sub>; (fenil)<sub>2</sub>PN((4-t-butil)-fenil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
50 (fenil)<sub>2</sub>PN((4-nitro)-fenil)P(fenil)<sub>2</sub>; (fenil)<sub>2</sub>PN(1-naftil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
(fenil)<sub>2</sub>PN(2-naftil)P(fenil)<sub>2</sub>; (fenil)<sub>2</sub>PN(4-piridil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
(fenil)<sub>2</sub>PN(3-(N-morfolina)-propil)P(fenil)<sub>2</sub>; (fenil)<sub>2</sub>PN(2-naftil-etil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
(fenil)<sub>2</sub>PN(1-naftilmetil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
(fenil)<sub>2</sub>PN(difenilmetil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
55 (fenil)<sub>2</sub>PN(1,2-difenil-etil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
(fenil)<sub>2</sub>PN(feniletal)P(fenil)<sub>2</sub>;  
(fenil)<sub>2</sub>PN((2-metil)fenil)P(fenil)<sub>2</sub>; (fenil)<sub>2</sub>PN((3-metil)fenil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
(fenil)<sub>2</sub>PN((4-metil)fenil)P(fenil)<sub>2</sub>; (fenil)<sub>2</sub>PN((2,6-dimetil)fenil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
(fenil)<sub>2</sub>PN((2-etil)-fenil)P(fenil)<sub>2</sub>; (fenil)<sub>2</sub>PN(1,2,3,4-tetrahidronaftil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
60 (fenil)<sub>2</sub>PN((2-metil)ciclohexil)P(fenil)<sub>2</sub>; (fenil)<sub>2</sub>PN((3-metil)ciclohexil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
(fenil)<sub>2</sub>PN((4-metil)ciclohexil)P(fenil)<sub>2</sub>; (fenil)<sub>2</sub>PN((2-etil)ciclohexil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
(fenil)<sub>2</sub>PN((2-isopropil)ciclohexil)P(fenil)<sub>2</sub>; (fenil)<sub>2</sub>PN((2,6-dimetil)ciclohexil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
(fenil)<sub>2</sub>PN(exo-2-norbornanil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
(fenil)<sub>2</sub>PN(isopinocanfenil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
65 (fenil)<sub>2</sub>PN(dimetilamino)P(fenil)<sub>2</sub>; (fenil)<sub>2</sub>PN(ftalimido)P(fenil)<sub>2</sub>;  
(fenil)<sub>2</sub>PN(pirrolil)P(fenil)<sub>2</sub>; (fenil)<sub>2</sub>PN(trimetilsilil)P(fenil)<sub>2</sub>;

- (fenil)<sub>2</sub>PN(dimetil-t-butilsilil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 [(fenil)<sub>2</sub>P]<sub>2</sub>N(1,1'-bis(ciclohexil)-4,4'-metileno)N[P(fenil)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>;  
 [(fenil)<sub>2</sub>P]<sub>2</sub>N(1,6-hexileno-)N[P(fenil)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>; (2,2',2"-trietilamino)N[P(fenil)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>;  
 (4-bifenil)PN(metil)P(4-bifenil)<sub>2</sub>; (2-naftil)<sub>2</sub>PN(metil)P(2-naftil)<sub>2</sub>;  
 5 (4-metilfenil)<sub>2</sub>PN(metil)P(4-metilfenil)<sub>2</sub>;  
 (3-metilfenil)<sub>2</sub>PN(metil)P(3-metilfenil)<sub>2</sub>;  
 (2-naftil)<sub>2</sub>PN(metil)P(fenil)<sub>2</sub>; (2-naftil)(fenil)PN(metil)P(2-naftil)(fenil);  
 (2-naftil)<sub>2</sub>PN(metil)P(2-naftil)(fenil); (2-naftil)(fenil)PN(metil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 (etil)<sub>2</sub>PN(metil)P(etil)<sub>2</sub>; (etil)<sub>2</sub>PN(isopropil)P(etil)<sub>2</sub>;  
 10 (etil)<sub>2</sub>PN(butil terciario)P(etil)<sub>2</sub>; (metil)<sub>2</sub>PN(isopropil)P(metil)<sub>2</sub>;  
 (isopropil)<sub>2</sub>PN(metil)P(isopropil)<sub>2</sub>; (etil)<sub>2</sub>PN(isopropil)P(etil)(fenil);  
 (etil)(fenil)PN(isopropil)P(etil)(fenil); (etil)<sub>2</sub>PN(isopropil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 (etil)(fenil)PN(isopropil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 15 (difenilfosfonito)N(isopropil)(difenilfosfonito);  
 (difenilfosfonito)N(isopropil)(difenilfosfono);  
 (fenil)<sub>2</sub>PN(metil)N(metil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 (fenil)<sub>2</sub>PN(etil)N(etil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 (fenil)<sub>2</sub>PN(fenil)N(fenil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 (fenil)<sub>2</sub>PN(isopropil)N(isopropil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 20 (fenil)<sub>2</sub>PN(isopropil)N(metil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 (fenil)<sub>2</sub>PN(isopropil)N(metil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 (4-metilfenil)<sub>2</sub>P-N(CH<sub>3</sub>)N(CH<sub>3</sub>)-P(4-metilfenil)<sub>2</sub>;  
 (3-metilfenil)<sub>2</sub>P-N(CH<sub>3</sub>)N(CH<sub>3</sub>)-P(3-metilfenil)<sub>2</sub>; (etil)<sub>2</sub>P-N(CH<sub>3</sub>)N(CH<sub>3</sub>)-P(etil)<sub>2</sub>;  
 (metil)<sub>2</sub>P-N(CH<sub>3</sub>)N(CH<sub>3</sub>)-P(metil)<sub>2</sub>; (isopropil)<sub>2</sub>P-N(CH<sub>3</sub>)N(CH<sub>3</sub>)-P(isopropil)<sub>2</sub>;  
 25 (etil)<sub>2</sub>P-N(CH<sub>3</sub>)N(CH<sub>3</sub>)-P(etil)(fenil); (etil)(fenil)P-N(CH<sub>3</sub>)N(CH<sub>3</sub>)-P(etil)(fenil);  
 (etil)<sub>2</sub>P-N(CH<sub>3</sub>)N(CH<sub>3</sub>)-P(fenil)<sub>2</sub>; (etil)(fenil)P-N(CH<sub>3</sub>)N(CH<sub>3</sub>)-P(fenil)<sub>2</sub>;  
 (4-bifenil)<sub>2</sub>P-N(CH<sub>3</sub>)N(CH<sub>3</sub>)-P(4-bifenil)<sub>2</sub>; (fenil)<sub>2</sub>P-1,8-naftil-P(fenil)<sub>2</sub>;  
 (fenil)<sub>2</sub>P-9,10-fenantreno-P(fenil)<sub>2</sub>; (fenil)<sub>2</sub>P-4,5-fenantreno-P(fenil)<sub>2</sub>;  
 (fenil)<sub>2</sub>P-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-P(fenil)<sub>2</sub>; (fenil)<sub>2</sub>P-C(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-P(fenil)<sub>2</sub>;  
 30 (fenil)<sub>2</sub>P-1,2-benceno-P(fenil)<sub>2</sub>; (4-metilfenil)<sub>2</sub>P-1,2-benceno-P(4-metilfenil)<sub>2</sub>;  
 (3-metilfenil)<sub>2</sub>P-1,2-benceno-P(3-metilfenil)<sub>2</sub>; (metil)<sub>2</sub>P-1,2-benceno-P(metil)<sub>2</sub>;  
 (isopropil)<sub>2</sub>P-1,2-benceno-P(isopropil)<sub>2</sub>; (etil)<sub>2</sub>P-1,2-benceno-P(etil)(fenil);  
 (etil)(fenil)P-1,2-benceno-P(etil)(fenil); (etil)<sub>2</sub>P-1,2-benceno-P(fenil)<sub>2</sub>;  
 (etil)(fenil)P-1,2-benceno-P(fenil)<sub>2</sub>; (2-naftil)<sub>2</sub>P-1,2-benceno-P(2-naftil)<sub>2</sub>;  
 35 (4-bifenil)<sub>2</sub>P-1,2-benceno-P(4-bifenil)<sub>2</sub>; (fenil)<sub>2</sub>P-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-P(fenil)<sub>2</sub>;  
 R,R-(fenil)<sub>2</sub>P-CH(Me)CH(Me)-P(fenil)<sub>2</sub>; S,S-(fenil)<sub>2</sub>P-CH(Me)CH(Me)-P(fenil)<sub>2</sub>;  
 meso-(fenil)<sub>2</sub>P-CH(Me)CH(Me)-P(fenil)<sub>2</sub>; (4-metilfenil)<sub>2</sub>P-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-P(4-metilfenil)<sub>2</sub>;  
 (3-metilfenil)<sub>2</sub>P-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-P(3-metilfenil)<sub>2</sub>;  
 (4-metilfenil)<sub>2</sub>P-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-P(4-metilfenil)(fenil);  
 40 (4-metilfenil)(fenil)P-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-P(4-metilfenil)(fenil);  
 (4-metilfenil)<sub>2</sub>P-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-P(fenil)<sub>2</sub>; (4-metilfenil)(fenil)P-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-P(fenil)<sub>2</sub>;  
 (metil)<sub>2</sub>P-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-P(metil)<sub>2</sub>; (isopropil)<sub>2</sub>P-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-P(isopropil)<sub>2</sub>;  
 (etil)<sub>2</sub>P-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-P(etil)(fenil); (etil)(fenil)P-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-P(etil)(fenil);  
 (etil)<sub>2</sub>P-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-P(fenil)<sub>2</sub>; (etil)(fenil)P-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-P(fenil)<sub>2</sub>;  
 45 (fenil)<sub>2</sub>PB(fenil)P(fenil)<sub>2</sub>; (fenil)<sub>2</sub>PP(fenil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 (fenil)<sub>2</sub>PSi(metil)<sub>2</sub>P(fenil)<sub>2</sub>; (4-clorofenil)<sub>2</sub>PN(isopropil)P(4-clorofenil)<sub>2</sub>;  
 (4-metoxifenil)<sub>2</sub>PN(metil)P(4-metoxifenil)<sub>2</sub>;  
 (4-metoxifenil)<sub>2</sub>PN(isopropil)P(4-metoxifenil)<sub>2</sub>;  
 (3-metoxifenil)<sub>2</sub>PN(metil)P(3-metoxifenil)<sub>2</sub>;  
 50 (4-metoxifenil)<sub>2</sub>PN(isopropil)P(4-metoxifenil)(fenil);  
 (4-metoxifenil)(fenil)PN(isopropil)P(4-metoxifenil)(fenil);  
 (4-metoxifenil)<sub>2</sub>PN(isopropil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 (4-metoxifenil)(fenil)PN(isopropil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 (4-metoxifenil)<sub>2</sub>P-N(CH<sub>3</sub>)N(CH<sub>3</sub>)-P(4-metoxifenil)<sub>2</sub>;  
 (3-metoxifenil)<sub>2</sub>P-N(CH<sub>3</sub>)N(CH<sub>3</sub>)-P(3-metoxifenil)<sub>2</sub>;  
 (4-metoxifenil)<sub>2</sub>P-N(CH<sub>3</sub>)N(CH<sub>3</sub>)-P(4-metoxifenil)(fenil);  
 (4-metoxifenil)(fenil)P-N(CH<sub>3</sub>)N(CH<sub>3</sub>)-P(4-metoxifenil)(fenil);  
 (4-metoxifenil)<sub>2</sub>P-N(CH<sub>3</sub>)N(CH<sub>3</sub>)-P(fenil)<sub>2</sub>;  
 (4-metoxifenil)(fenil)P-N(CH<sub>3</sub>)N(CH<sub>3</sub>)-P(fenil)<sub>2</sub>;  
 60 (4-metoxifenil)<sub>2</sub>P-1,2-benceno-P(4-metoxifenil)<sub>2</sub>;  
 (3-metoxifenil)<sub>2</sub>P-1,2-benceno-P(3-metoxifenil)<sub>2</sub>;  
 (4-metoxifenil)<sub>2</sub>P-1,2-benceno-P(4-metoxifenil)(fenil);  
 (4-metoxifenil)(fenil)P-1,2-benceno-P(4-metoxifenil)(fenil);  
 (4-metoxifenil)<sub>2</sub>P-1,2-benceno-P(fenil)<sub>2</sub>;  
 65 (4-metoxifenil)(fenil)P-1,2-benceno-P(fenil)<sub>2</sub>;  
 (3-metoxifenil)<sub>2</sub>P(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)P(3-metoxifenil)<sub>2</sub>,

- (3-metoxifenil)<sub>2</sub>P(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)P(3-metoxifenil)(fenil);  
 (3-metoxifenil)(fenil)P(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)P(3-metoxifenil)(fenil);  
 (3-metoxifenil)(fenil)P(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)P(3-metoxifenil)(fenil);  
 (3-metoxifenil)(fenil)P(CH<sub>2</sub>)P(3-metoxifenil)(fenil);
- 5 (3-metoxifenil)<sub>2</sub>P(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 (3-metoxifenil)(fenil)P(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 (4-metoxifenil)<sub>2</sub>P(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)P(4-metoxifenil)<sub>2</sub>;  
 (4-metoxifenil)<sub>2</sub>P(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)P(4-metoxifenil)(fenil);  
 (4-metoxifenil)(fenil)P(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)P(4-metoxifenil)(fenil);
- 10 (4-metoxifenil)(fenil)P(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)P(4-metoxifenil)(fenil);  
 (4-metoxifenil)(fenil)P(CH<sub>2</sub>)P(4-metoxifenil)(fenil);  
 (4-metoxifenil)<sub>2</sub>P(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 (4-metoxifenil)(fenil)P(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)P(fenil)<sub>2</sub>;
- 15 (2-fluorofenil)<sub>2</sub>PN(metil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 (2-fluorofenil)<sub>2</sub>PN(n-butil)P(fenil)<sub>2</sub>; (2-fluorofenil)<sub>2</sub>PN(n-hexil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 (2-fluorofenil)<sub>2</sub>PN(n-decil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 (2-fluorofenil)<sub>2</sub>PN(isobutil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 (2-fluorofenil)<sub>2</sub>PN(isopropil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 (2-fluorofenil)<sub>2</sub>PN(isopentil)P(fenil)<sub>2</sub>;
- 20 (2-fluorofenil)<sub>2</sub>PN(t-butil)P(fenil)<sub>2</sub>; (2-fluorofenil)<sub>2</sub>PN(1,2-dimetilpropil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 (2-fluorofenil)<sub>2</sub>PN(ciclopropil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 (2-fluorofenil)<sub>2</sub>PN(ciclopropilmetil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 (2-fluorofenil)<sub>2</sub>PN(alil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 (2-fluorofenil)<sub>2</sub>PN(trimetilsilil)P(fenil)<sub>2</sub>;
- 25 (2-fluorofenil)<sub>2</sub>PN(piroilil)P(fenil)<sub>2</sub>; (2-fluorofenil)<sub>2</sub>PN(fenil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 (2-fluorofenil)<sub>2</sub>PN(naftil)P(fenil)<sub>2</sub>; (2-fluorofenil)<sub>2</sub>PN(metilmorfolina)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 (2-fluorofenil)<sub>2</sub>PN(dimetilamino)P(fenil)<sub>2</sub>; (2-fluorofenil)<sub>2</sub>PN(bencil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 (2-fluorofenil)(fenil)PN(metil)P(2-fluorofenil)(fenil);  
 (2-fluorofenil)(fenil)PN(n-hexil)P(2-fluorofenil)(fenil);
- 30 (2-fluorofenil)(fenil)PN(n-decil)P(2-fluorofenil)(fenil);  
 (2-fluorofenil)(fenil)PN(isobutil)P(2-fluorofenil)(fenil);  
 (2-fluorofenil)(fenil)PN(isopropil)P(2-fluorofenil)(fenil);  
 (2-fluorofenil)(fenil)PN(1,2-dimetilpropil)P(2-fluorofenil)(fenil);  
 (2-fluorofenil)(fenil)PN(ciclopropil)P(2-fluorofenil)(fenil);
- 35 (2-fluorofenil)(fenil)PN(trimetilsilil)P(2-fluorofenil)(fenil);  
 (2-fluorofenil)(fenil)PN(fenil)P(2-fluorofenil)(fenil);  
 (2-fluorofenil)<sub>2</sub>PN(metil)P(2-fluorofenil)<sub>2</sub>; (2-fluorofenil)<sub>2</sub>PN(n-butil)P(2-fluorofenil)<sub>2</sub>;  
 (2-fluorofenil)<sub>2</sub>PN(n-hexil)P(2-fluorofenil)<sub>2</sub>; (2-fluorofenil)<sub>2</sub>PN(n-decil)P(2-fluorofenil)<sub>2</sub>;  
 (2-fluorofenil)<sub>2</sub>PN(isobutil)P(2-fluorofenil)<sub>2</sub>;
- 40 (2-fluorofenil)<sub>2</sub>PN(isopentil)P(2-fluorofenil)<sub>2</sub>;  
 (2-fluorofenil)<sub>2</sub>PN(ciclopropil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 (2-fluorofenil)<sub>2</sub>PN(trimetilsilil)P(2-fluorofenil)<sub>2</sub>;  
 (2-fluorofenil)<sub>2</sub>PN(fenil)P(2-fluorofenil)<sub>2</sub>; (2-fluorofenil)<sub>2</sub>PN(bencil)P(2-fluorofenil)<sub>2</sub>;  
 (2-fluorofenil)(fenil)PN(metil)P(fenil)<sub>2</sub>; (2-fluorofenil)(fenil)PN(n-decil)P(fenil)<sub>2</sub>;
- 45 (2-fluorofenil)(fenil)PN(isobutil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 (2-fluorofenil)(fenil)PN(isopropil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 (2-fluorofenil)(fenil)PN(trimetilsilil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 (2-fluorofenil)(fenil)PN(bencil)P(fenil)<sub>2</sub>; (2-fluorofenil)(fenil)PN(fenil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 (2-fluorofenil)(fenil)PN(metilmorfolina)P(fenil)<sub>2</sub>;
- 50 (2-fluoronaft-1-il)<sub>2</sub>PN(metil)P(fenil)<sub>2</sub>; (1-fluoronaft-2-il)<sub>2</sub>PN(metil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 (2-fluoronaft-1-il)<sub>2</sub>PN(n-butil)P(fenil)<sub>2</sub>; (1-fluoronaft-2-il)<sub>2</sub>PN(n-hexil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 (2-fluoronaft-1-il)<sub>2</sub>PN(n-decil)P(fenil)<sub>2</sub>; (1-fluoronaft-2-il)<sub>2</sub>PN(isobutil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 (8-fluoronaft-1-il)<sub>2</sub>PN(isopropil)P(fenil)<sub>2</sub>; (8-fluoronaft-1-il)<sub>2</sub>PN(n-hexil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 (8-fluoronaft-1-il)<sub>2</sub>PN(metil)P(fenil)<sub>2</sub>; (2-fluoronaft-1-il)<sub>2</sub>PN(fenil)P(fenil)<sub>2</sub>;
- 55 (8-fluoronaft-1-il)<sub>2</sub>PN(ciclopropil)P(fenil)<sub>2</sub>; (1-fluoronaft-2-il)<sub>2</sub>PN(bencil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 (8-fluoronaft-1-il)<sub>2</sub>PN(trimetilsilil)P(fenil)<sub>2</sub>; (3-fluoronaft-2-il)<sub>2</sub>PN(hexil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 (3-fluoronaft-2-il)<sub>2</sub>PN(isopropil)P(fenil)<sub>2</sub>; (3-fluoropirid-4-il)<sub>2</sub>PN(metil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 (3-fluoropirid-4-il)<sub>2</sub>PN(n-butil)P(fenil)<sub>2</sub>; (4-fluoropirid-3-il)<sub>2</sub>PN(n-butil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 (3-fluoropirid-2-il)<sub>2</sub>PN(n-butil)P(fenil)<sub>2</sub>; (2-fluoropirid-3-il)<sub>2</sub>PN(n-butil)P(fenil)<sub>2</sub>;
- 60 (2-fluorofenoksi)<sub>2</sub>PN(n-butil)P(fenil)<sub>2</sub>; (2-[trifluorometil]fenil)<sub>2</sub>PN(n-butil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 (2-[trifluorometil]fenil)(fenil)PN(n-butil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 (2-fluorofenil)<sub>2</sub>PN(n-butil)P(1,2-fenilendioxi);  
 (2-fluorofenil)(2-metilfenil)PN(isopropil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 (2-fluorofenil)(2-metilfenil)PN(n-butil)P(fenil)<sub>2</sub>;
- 65 (2-fluorofenil)(fenil)PN(isopropil)P(fenil)(2-metilfenil);  
 (2-fluorofenil)<sub>2</sub>PN(n-hexil)P(etil)<sub>2</sub>; (2-fluorofenil)<sub>2</sub>PN(n-hexil)P(etil)(fenil);



- (2-fluoroetil)<sub>2</sub>PN(n-hexil)P(fenil)<sub>2</sub>; (2,2,2-trifluoroetil)<sub>2</sub>PN(n-hexil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 (2-fluorofenil)<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>P(fenil)<sub>2</sub>;  
 (2-fluorofenil)<sub>2</sub>PN(Me)N(Me)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 (2-fluorofenil)(fenil)PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>P(fenil)<sub>2</sub>;  
 5 (2-fluorofenil)(fenil)PN(Me)N(Me)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 (2-fluorofenil)<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>N(naftil)P(fenil)<sub>2</sub>; (2-fluorofenil)<sub>2</sub>P(1,2-fenileno)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 (2-fluorofenil)<sub>2</sub>P(1,2-fenileno)P(fenil)<sub>2</sub>; (2-metilfenoxi)<sub>2</sub>PN(n-butil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 2-metilfenil)<sub>2</sub>PN(isopropil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 (2-metilfenil)<sub>2</sub>PN(isobutil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 10 (2-metilfenil)<sub>2</sub>PN(n-butil)P(fenil)<sub>2</sub>; (2-metilfenil)(fenil)PN(n-hexil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 (2-etilfenil)<sub>2</sub>PN(n-hexil)P(fenil)<sub>2</sub>; (2-etilfenil)(fenil)PN(n-hexil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 (2-metilfenil)(2-fluorofenil)PN(isopropil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 (2-metoxifenil)<sub>2</sub>PN(n-butil)P(fenil)<sub>2</sub>; (2-tiometoxifenil)<sub>2</sub>PN(n-butil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 (2-tiometoxifenil)(fenil)PN(n-butil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 15 (2-metilfenil)<sub>2</sub>PN(n-hexil)P(etil)<sub>2</sub>; (2-metilfenil)<sub>2</sub>PN(n-hexil)P(etil)(fenil);  
 (2-metilfenil)<sub>2</sub>PN(n-butil)P(1,2-fenelendioxi);  
 (2-metilfenil)<sub>2</sub>PN(isopropil)P(1,2-fenelendioxi);  
 (2-fluorofenil)<sub>2</sub>PN(n-butil)P(1,2-fenelendioxi);  
 (2-fluorofenil)<sub>2</sub>PN(isopropil)P(1,2-fenelendioxi);  
 20 (2-fluorofenil)<sub>2</sub>P(1,2-fenilene)P(fenil)<sub>2</sub>; (2-metilfenil)<sub>2</sub>P(1,2-fenilene)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 (2-fluorofenil)<sub>2</sub>PN(Me)N(Me)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 (2-metilfenil)<sub>2</sub>PN(Me)N(Me)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 (2-fluorofenil)<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>N(naftil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 (2-metilfenil)<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>N(naftil)P(fenil)<sub>2</sub>.

25

**Activador/aditivos (a)(iii):**

El proceso anterior puede incluir un activador para activar el catalizador. Tal activador es un compuesto que genera un catalizador activo cuando el activador se combina con el catalizador. Estos activadores pueden ser iguales o similares a los encontrados que son útiles para activar catalizadores de polimerización de olefinas basados en metales de transición, una revisión de los cuales está proporcionada por Marks [Chem Rev. **2000**, 100, 1391-1994]. También se pueden usar mezclas de activadores.

Los compuestos adecuados incluyen compuestos de organoaluminio, compuestos de organoboro y ácidos y sales inorgánicas, tal como eterato de ácido tetrafluorobórico, tetrafluoroborato de plata, hexafluoroantimonato de sodio y similares. Los compuestos de organoaluminio adecuados incluyen compuestos de fórmula  $\text{AlR}_3$ , donde cada R es independientemente alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, oxígeno o haluro, y compuestos tal como LiAlH<sub>4</sub> y similares. Los ejemplos incluyen trimetilaluminio (TMA), trietilaluminio (TEA), tri-isobutilaluminio (TIBA), tri-n-octilaluminio, dicloruro de metilaluminio, dicloruro de etilaluminio, cloruro de dimetilaluminio, cloruro de dietilaluminio, sesquicloruro de etilaluminio, sesquicloruro de metilaluminio, y aluminóxanos. Los aluminóxanos se conocen bien en la técnica como compuestos típicamente oligoméricos que se pueden preparar por la adición controlada de agua a un compuesto alquilaluminio, por ejemplo, trimetilaluminio. Tales compuestos pueden ser lineales, cíclicos, jaulas o mezclas de los mismos. En general se cree que los aluminóxanos comercialmente disponibles son mezclas de compuestos lineales y cíclicos. Los aluminóxanos cíclicos se pueden representar por la fórmula  $[\text{R}^{11}\text{AlO}]_s$  y los aluminóxanos lineales por la fórmula  $\text{R}^{12}(\text{R}^{13}\text{AlO})_s$ , en donde s es un número desde aproximadamente 2 a 50, y en donde R<sup>11</sup>, R<sup>12</sup> y R<sup>13</sup> representan grupos hidrocarbilo, típicamente grupos alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub>, por ejemplo, grupos metilo, etilo o butilo. Los aluminóxanos, especialmente metilaluminóxano (MAO) son particularmente adecuados. (MAO también se denomina metalumoxano y metilalumoxano en la bibliografía).

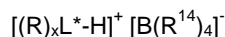
Los expertos en la materia reconocerán que los alquilaluminóxanos comercialmente disponibles pueden contener una proporción de trialquilaluminio. Por ejemplo, MAO comercial habitualmente contiene aproximadamente el 10% en peso de trimetilaluminio (TMA), y "MAO modificado" comercial (o "MMAO") contiene tanto TMA como TIBA. Las cantidades de alquilaluminóxanos generalmente se citan en el presente documento en una base molar de aluminio (e incluyen tal trialquilaluminio "libre"). El aluminóxano y/o alquilaluminio se pueden añadir al medio de reacción (es decir, etileno y/o diluyente y/o solvente) antes de la adición del catalizador o al mismo tiempo que se añade el catalizador. Tales métodos se conocen en la técnica de oligomerización y se divulgan en más detalle, por ejemplo, en las patentes en EE UU No. 5.491.272; 5.750.817; 5.856.257; 5.910.619; y 5.919.996, así como en los documentos WO 2008/146215 y WO 20007/007272.

En la preparación de los sistemas catalizadores usados en la presente invención, la cantidad óptima de compuesto activador que se va a emplear se determina fácilmente por ensayo sencillo, por ejemplo, por la preparación de pequeñas muestras de prueba que se pueden usar para oligomerizar pequeñas cantidades de etileno y, por tanto, para determinar la actividad del catalizador producido. En general se encuentra para activadores o coactivadores basados en alquilaluminio y aluminóxano que una cantidad empleada adecuada es de 0,5 a 2000 moles de aluminio por mol de cromo.

Los ejemplos de compuestos activadores de organoboro adecuados son boroxinas,  $\text{NaBH}_4$ , trimetilboro, trietilboro, trifenilboro, tetra(fenil)borato de dimetilfenilaluminio, tetra(fenil)borato de tritilo, , tetrakis(pentafluorfenil)borato de dimetilfenilamonio, tetrakis(pentafluorfenil)borato de tritilo, tris(pentafluorfenil)boro, tetrakis[(bis-3,5-trifluorometil)fenil]borato de sodio, tetrakis[(bis-3,5-trifluorometil)fenil]borato de dimetilfenilamonio y tetrakis[(bis-3,5-trifluorometil)fenil]borato de tritilo.

Los expertos en la materia reconocerán que los activadores que contienen boro se usan comúnmente en combinación con activadores de aluminio alquilo.

En algunas formas de realización los activadores de organoboro, como se describe en el documento WO 2010/092554, incluyen un catión y un anión no coordinador de la fórmula general



en donde:

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

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

$x$  es un número entero 1, 2 o 3;

cada R es el mismo o diferente y cada uno es un grupo hidrocarbilo o un grupo heterohidrocarbilo -H;

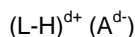
siempre que al menos uno de R comprenda al menos 6 átomos de carbono y siempre además que el número total de átomos de carbono en  $(R)_x$  colectivamente sea mayor de 12;

$R^{14}$  independientemente en cada aparición se selecciona del grupo que consiste en hidruro, dialquilamido, haluro, alcóxido, arilóxido, hidrocarbilo, radicales hidrocarbilo sustituidos con halo, alcóxido sustituido con halo, arilóxido sustituido con halo y un resto aromático sustituida con halo con al menos un sustituyente haluro en el resto aromático.

Ejemplos ilustrativos, no limitantes de estos activadores de organoboro incluyen tetrakis(pentafluorfenil) borato de metildi(octadecil)amonio y tetrakis(pentafluorfenil) borato de trioctilamonio.

La fuente de cromo y el activador de organoboro se pueden combinar en proporciones para proporcionar relaciones molares compuesto de organoboro/cromo desde aproximadamente 0,1 a 50 organoboro respecto a 1 cromo, o desde aproximadamente 0,8 a 20 organoboro respecto a 1 cromo, o desde 1 a 10 organoboro respecto a 1 cromo.

En algunas formas de realización los activadores, como se describe en el documento WO 2007/039851, incluyen un catión y un componente anión, y se pueden representar por la siguiente fórmula:



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

En estos compuestos activadores,  $A^{d-}$  puede ser un grupo aluminato fluorado. Los ejemplos ilustrativos, pero no limitantes del componente anión  $A^{d-}$  son  $[Al\{OC(CF_3)_3\}_4]^-$ ;  $[Al(OC_6F_5)_4]^-$ ,  $[Al(C_6F_4O_2)_2]^-$   $[AlF\{OC(CF_3)_3\}_3]^-$ ;  $[Al_2F\{OC(CF_3)_3\}_6]^-$ ; y  $[Ta(OC_6F_5)_6]^-$ .

El compuesto activador puede opcionalmente ser un material sólido, o estar apoyado en un material sólido insoluble. Por ejemplo, aluminoxanos tal como MAO y activadores de borato pueden estar apoyados sobre óxidos inorgánicos tal como alúmina, sílice,  $MgCl_2$  o similares.

El proceso puede incluir además el uso de compuestos que pueden actuar como un agente reductor u oxidante, tal como metal sodio o cinc y similares, o un compuesto que contiene oxígeno, por ejemplo, oxígeno y similares. Además, se pueden usar hidrógeno ( $H_2$ ) y/o silanos y similares en la composición catalítica o añadir de otra manera al proceso. El proceso también puede incluir el uso de una especie de cinc como un aditivo, como se describe en el documento WO 2011/048527. Las especies de cinc preferidas serían reactivos de dialquilocinc tal como dietilcinc o dietilcinc.

#### Preparación del catalizador:

El cromo (i) y el ligando (ii) pueden estar presentes en cualquier relación molar que produzca oligómero, y en algunas formas de realización es entre 100:1 y 1:100, o desde 10:1 a 1:10, o desde 3:1 a 1:3. En general, las cantidades de (i) y (ii) son aproximadamente iguales, es decir, una relación de entre 1,5:1 y 1:1,5.

El ligando, cromo y activadores del sistema catalizador utilizado en la presente invención se pueden añadir juntos simultáneamente o secuencialmente, en cualquier orden, y en presencia o ausencia de etileno u otro hidrocarburo insaturado en cualquier solvente adecuado a cualquier concentración adecuada, de modo que produzca un

catalizador activo. Por ejemplo, el ligando, cromo, activadores y etileno se pueden poner en contacto juntos simultáneamente; o el ligando, cromo y activadores se pueden añadir juntos simultáneamente o secuencialmente en cualquier orden y después poner en contacto con etileno; o cromo y el ligando se pueden añadir juntos para formar un complejo metal-ligando aislable y después añadir al activador poner en contacto con etileno; o el ligando, cromo y activadores/coactivadores se pueden añadir juntos para formar un complejo metal-ligando aislable y después poner en contacto con etileno.

Cualquiera o todas de la fuente de cromo, compuesto de ligación y componentes activadores utilizados en la presente invención pueden estar no apoyados o apoyados sobre un material soporte, por ejemplo, sílice, alúmina,  $MgCl_2$  o ziconia, o sobre un polímero, por ejemplo, polietileno, polipropileno, poliestireno o poli(aminoestireno).

#### **Diluyente:**

El proceso de la presente invención se puede llevar a cabo en presencia o ausencia de un diluyente añadido. En algunas formas de realización de la invención los diluyentes incluyen productos de oligomerización, por ejemplo, 1-octeno y/o 1-hexeno, solventes hidrocarbonados alifáticos y aromáticos y solventes aromáticos halogenados tal como clorobenceno, diclorobenceno, fluorobenceno y similares. En algunas formas de realización los diluyentes son solventes hidrocarbonados alifáticos incluyendo, pero no limitados a, Isopar™, isooctano, ciclohexano, ciclopentano, metilciclohexano, propano, isobutano, isopentano, neopentano, 2-metilpentano, o 3-metilpentano.

Alternativamente, el proceso se puede realizar como un proceso en masa en el que esencialmente reactivos puros y/o olefinas producto sirven como el medio dominante.

#### **Condiciones del proceso:**

La tetramerización se realiza en condiciones de fase solución, que en el presente documento se toma que significa que cualquier coproducto polímero permanece sustancialmente disuelto en el medio de reacción líquido en las condiciones de reacción elegidas.

La formación de un coproducto polímero de alto peso molecular por el catalizador de tetramerización de etileno basado en Cr puede presentar un desafío técnico importante cuando se comercializa un proceso de tetramerización de etileno. La incrustación de polímero del reactor o secciones posteriores puede reducir el tiempo de carrera de la planta y necesitar paradas debido a bloqueos y pérdida de enfriamiento de reacción debido a recubrimiento de superficies de intercambio de calor. Cuando se corren procesos de tetramerización a temperaturas de reacción en el intervalo de 40 a 80°C, como se enseña en la técnica, la mayoría del coproducto polímero precipita en el reactor, lo que puede producir incrustaciones del equipo del proceso. Para asegurar la fiabilidad del proceso y tiempos de carrera adecuados en tales condiciones de reacción, puede ser necesario utilizar características de diseño del proceso caras o intensas en energía.

Correr un proceso de tetramerización en condiciones de proceso por las que el coproducto polímero permanece predominantemente disuelto en el medio de reacción líquido en el reactor (es decir, un proceso en fase solución) reduciría sustancialmente la posibilidad de incrustaciones en el reactor o después. Además, un beneficio adicional de tal proceso podría ser que se podría usar un diseño de proceso más barato y más eficiente en energía, debido a la posibilidad reducida de incrustaciones en el equipo del proceso. Se podría lograr un proceso en fase solución usando temperaturas de reacción más altas que las típicamente enseñadas en la técnica. Sin embargo, la técnica enseña contra correr a temperaturas más altas debido a efectos indeseables incluyendo mala actividad del catalizador, formación de polímero aumentada y selectividad hacia 1-hexeno aumentada.

Dada la naturaleza de alto peso molecular del coproducto polímero producido en un proceso de tetramerización en las condiciones de proceso preferidas enseñadas en la técnica, un experto en el campo de procesos de polimerización concluiría que se requerirían temperaturas de reacción de más de 150°C para alcanzar un proceso de tetramerización en fase solución. A tales temperaturas, los problemas de desactivación del catalizador y pérdida de selectividad de octeno harían el proceso inviable. Sorprendentemente, se ha encontrado ahora que un proceso de tetramerización en fase solución se puede lograr a temperaturas desde más de 80°C a 115°C, al tiempo que se mantienen aceptables actividades del catalizador y selectividades a 1-octeno. En algunas formas de realización el intervalo de temperatura está entre 85°C y 110°C, preferiblemente de 85°C a 100°C mientras que en otras formas de realización el intervalo de temperatura está entre 90°C y 105°C. En algunas formas de realización el intervalo de temperatura es desde más de 80°C o más de 85°C o más de 90°C hasta 115°C o 110°C o 105°C o 100°C.

Las presiones de reacción adecuadas son desde 1,013 bar a 810,6 bar, o desde 5,066 bar a 101,325 bar, o desde 40,53 bar a 101,325 bar, o desde 60,795 bar a 101,325 bar (de atmosférica a 800 atmósferas, o desde 5 atmósferas a 100 atmósferas, o desde 40 a 100 atmósferas o desde 60 a 100 atmósferas). El efecto negativo de temperaturas de reacción más altas sobre la selectividad hacia 1-octeno se puede invertir parcialmente mediante el uso de mayores presiones de reacción, junto con los catalizadores e intervalos de temperatura de reacción de la presente invención.

En una forma de realización, el proceso continuo para la tetramerización de etileno es un proceso donde los reactores se corren continuamente. Mediante esto se quiere decir en el presente documento que los reactores, cuando operan, se corren en un modo continuo, es decir, al menos una corriente de alimentación se retira predominantemente de forma continua. Se pueden considerar reactores que utilizan tanto CSTR como comportamiento de flujo de pistón. Hay diferentes configuraciones potenciales como un subconjunto de estos dos tipos de reactores. Por ejemplo, los reactores de tipo CSTR incluyen columnas de burbujas, tanques de agitación, reactores en bucle con fase única o dos fases mientras que los reactores de flujo de pistón incluyen tipo de lecho fijo y tubular homogéneo de tiempos de residencia variables. Cualquiera de los tipos de reactor mencionados anteriormente se puede operar con fuljo líquido o vapor y fase líquida continua. Como un subconjunto adicional, los reactores se pueden configurar con diferentes opciones de enfriamiento tal como intercambiadores de calor internos o externos, refrigeradores intermedios, y eliminación de calor alimentado por frío entre otros. Hay una oportunidad para configurar el mismo reactor varias veces en serie o usar combinaciones de diferentes tipos de reactores y técnicas de enfriamiento juntas para alcanzar el resultado deseado.

Para sistemas donde la tetramerización tiene lugar en la fase líquida, existen diferentes oportunidades de transferencia de masa incluyendo mezclado en bucle a chorro, borboteo en columna de burbujas, inyecciones múltiples en reactor tubular y presaturación del material de alimentación entre otros.

El tipo de reactor seleccionado puede depender de factores tal como eliminación de calor, robustez mecánica con respecto a incrustaciones, distribuciones de tiempos de residencia, efectos de la composición del producto como resultado de reacciones secundarias e implicaciones de costes del equipo mecánico. En un proceso donde el polímero precipita del medio de reacción, los criterios de selección de eliminación de calor y robustez mecánica con respecto a incrustaciones se debe esperar que dominen y muchas configuraciones de reactores se pueden, por tanto, excluir. En un proceso en fase solución, se puede considerar un intervalo más amplio de configuraciones de reactor e implementar para optimizar factores tales como distribuciones de tiempos de residencia, efectos de la composición del producto como resultado de reacciones secundarias e implicaciones de costes del equipo mecánico. En particular, el uso de reactores en donde el enfriamiento de la reacción se realiza por medio de intercambiadores de calor en contacto con el medio de reacción puede ser práctico en un proceso en fase solución, mientras que la susceptibilidad de tales intercambiadores de calor a incrustaciones puede descartar tales opciones para un proceso en fase suspensión.

#### **Composición y propiedades de los productos del proceso de tetramerización:**

Se ha encontrado ahora sorprendentemente que una composición de producto particularmente favorable y novedosa se logra cuando se corre un proceso de tetramerización a temperaturas desde más de 80°C a 115°C. Esta composición incluye tanto un producto valioso para la venta, es decir, 1-octeno, así como un coproducto polímero que tiene propiedades que reducen la complejidad del proceso de tetramerización, coste y riesgo relativo a un proceso de tetramerización realizado a las temperaturas de reacción más bajas, preferidas como se enseña en el estado de la técnica.

El coproducto polietileno se caracteriza por tener un peso molecular comparativamente bajo medido por cromatografía de permeación en gel y viscosidad de baja fusión medida por una medida de alto índice de fluidez. Como tal, se diferencia sustancialmente del polietileno producido en procesos de tetramerización realizados a o por debajo de 80°C, y también de polietileno producido en procesos de polietileno de fase solución comerciales a temperaturas mucho más altas.

El coproducto polietileno tiene un peso molecular medio en peso (Mw), determinado por cromatografía de permeación en gel, de menos de 200.000 g/mol. En algunas formas de realización de la invención el peso molecular medio en peso (Mw), determinado por cromatografía de permeación en gel, es menor de 150.000 g/mol. En algunas formas de realización de la invención el peso molecular medio en peso (Mw), determinado por cromatografía de permeación en gel, es menor de 100.000 g/mol. En algunas formas de realización de la invención el peso molecular medio en peso (Mw), determinado por cromatografía de permeación en gel, es menor de 50.000 g/mol.

El coproducto polietileno tiene un peso molecular medio en número (Mn), determinado por cromatografía de permeación en gel, de menos de 3.000 g/mol. En algunas formas de realización de la invención el peso molecular medio en número (Mn), determinado por cromatografía de permeación en gel, es menor de 2.500 g/mol. En algunas formas de realización de la invención el peso molecular medio en número (Mn), determinado por cromatografía de permeación en gel, es menor de 2.000 g/mol. En algunas formas de realización de la invención el peso molecular medio en número (Mn), determinado por cromatografía de permeación en gel, es menor de 1.900 g/mol.

El coproducto polietileno tiene un índice de fluidez, determinado por el método ASTM D1238 a 190°C y 21,6 kg de peso, de más de 20 g/10 minutos. En algunas formas de realización de la invención, el coproducto polietileno tiene un índice de fluidez, determinado por el método ASTM D1238 a 190°C y 21,6 kg de peso, de más de 35 g/10 minutos. En algunas formas de realización de la invención, el coproducto polietileno tiene un índice de fluidez, determinado por el método ASTM D1238 a 190°C y 21,6 kg de peso, de más de 50 g/10 minutos. En algunas formas

de realización de la invención, el coproducto polietileno tiene un índice de fluidez, determinado por el método ASTM D1238 a 190°C y 21,6 kg de peso, de más de 60 g/10 minutos.

La composición de producto del proceso de tetramerización resultante novedosa, que comprende al menos el 30% de 1-octeno junto con un coproducto polietileno que tiene propiedades mejoradas, permite que se realice un proceso de tetramerización en fase solución comercialmente viable, en el que se pueden alcanzar buenas actividades catalizadoras y selectividades de 1-octeno razonables mientras que simultáneamente se mantienen todos los productos sustancialmente disueltos en el medio de reacción líquido. Tal proceso, cuando se opera continuamente, será sustancialmente menos propenso a incrustaciones en el reactor y posteriores que un proceso de tetramerización realizado a temperaturas de reacción de o por debajo de 80°C, como se enseña en la técnica. El menor peso molecular del coproducto polímero también mejorará la procesabilidad de este material después del reactor, por ejemplo, en recipientes flash como se describe en el documento WO 2011/045701. Además, cualquier incrustación del equipo del proceso por un coproducto polímero de menor peso molecular puede ser más fácil, más barato y llevar menos tiempo de limpiar, por ejemplo, mediante lavado en caliente.

El riesgo reducido de incrustaciones, el diseño de proceso potencialmente más sencillo y menos costoso y la procesabilidad del polímero mejorada harían un proceso de tetramerización en fase solución a alta temperatura muy ventajoso.

## Rendimiento del catalizador

Los catalizadores de la presente invención pueden operar a temperaturas más altas con buena actividad catalizadora, mientras que mantienen selectividades aceptables hacia 1-octeno y bajos niveles de formación de polímero. En algunas formas de realización de la invención la actividad media de estos catalizadores es mayor de 700.000 g/g de Cr/h a 100°C, 45 bar, o mayor de 1.000.000 g/g de Cr/h a 100°C, 45 bar, o mayor de 2.000.000 g/g de Cr/h a 100°C, 45 bar, o mayor de 3.000.000 g/g de Cr/h a 100°C, 45 bar.

En algunas formas de realización el catalizador produce al menos el 35% en masa de 1-octeno a 100°C, 45 bar de etileno, o al menos el 45% en masa de 1-octeno a 100°C, 45 bar de etileno. En algunas formas de realización el catalizador produce menos del 4% en masa de coproducto polímero, o menos del 3% en masa de coproducto polímero, o menos del 2% en masa de coproducto polímero.

La invención se describirá ahora en más detalle, a modo de ejemplo solo, con referencia a los siguientes ejemplos no limitantes.

## Ejemplos

Las siguientes abreviaturas se usan en los ejemplos:

PCI	clorofosfina
Et	etilo
iPr	isopropilo
nBu	butilo normal
1,2-DMP	1,2-dimetilpropilo
MCPE	1-(1-metilciclopropil)etilo
Ph	fenilo
PNH	fosfinoamina, por ejemplo, Ar <sub>2</sub> PN(R)H, donde Ar es un arilo, y R es un grupo organilo
PNP	bis fosfinoamina, por ejemplo, Ar <sub>2</sub> PN(R)PAR <sub>2</sub> , donde Ar es un arilo, y R es un grupo organilo
oFPh	orto-fluorofenilo
DCM	diclorometano
THF	tetrahidrofurano
MMAO-3A	un producto aluminóxato

### Condiciones experimentales generales para síntesis de ligandos

Todas las reacciones se llevaron a cabo en una atmósfera de argón usando una línea dual de vacío/nitrógeno y técnicas de Schlenk estándares. Los solventes se purificaron a través de un sistema de purificación de solventes Braun. Todos los reactivos comprados de suministradores comerciales se usaron sin purificación adicional. Los espectros de NMR se registraron en un espectrómetro Varian 400 MHz usando CDCl<sub>3</sub>. Los compuestos PNP posteriores se prepararon mediante modificación del procedimiento descrito en *Synthesis*, 2007, 24, 3863.

### Preparación de bromuro de orto-fluorofenilmagnesio (o-FPh)MgBr

Se cargó un matraz Schlenk seco y purgado con argón con iPrMgCl.LiCl (1,42 g, 7,5 mmol, solución 1,3 M en THF). La solución se enfrió en un baño de hielo y se añadió 1-bromo-2-fluorobenceno (1,31 g, 7,5 mmol) gota a gota. La

mezcla de reacción se agitó durante 1 h y el producto de Grignard resultante se usó en la siguiente etapa como se describe a continuación.

Preparación de cloruro de di(o-fluorofenil)fosfina: (O-FPh)<sub>2</sub>PCl

El reactivo de Grignard o-FPhMgBr (de antes) se añadió lentamente a una solución previamente enfriada de PCl<sub>3</sub> (0,52 g, 3,8 mmol) en THF anhidro (10 ml) a temperatura ambiente. Después de completar la adición, la suspensión se agitó a temperatura ambiente durante 1 h adicional después de la cual la reacción estaba completa juzgado por <sup>31</sup>P RMN (δ 61,1 (t, J = 64,5 Hz)). El producto se usó en la siguiente etapa sin aislamiento.

Ejemplo de preparación de ligando 1: Preparación de (2-fluorofenil)<sub>2</sub>PN(iPr)PPh<sub>2</sub>

Se añadieron iPrNH<sub>2</sub> (0,5 g, 8,46 mmol) y Et<sub>3</sub>N (1,71, 16,9 mmol) al compuesto (o-FPh)<sub>2</sub>PCl crudo (1,81 g, 7,1 mmol) [preparado como se ha descrito anteriormente] en éter dietílico (10 ml). La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente hasta la formación completa del intermedio PNH. Los volátiles se eliminaron al vacío. Se añadió éter (50 ml) y la mezcla resultante se filtró para dar la solución en éter del producto PNH deseado en pureza razonable [por análisis de <sup>31</sup>P RMN: δ 15,7 (t, J = 33,4 Hz)]. El solvente se evaporó para dar la molécula PNH (0,8 g, 2,9 mmol) que se redisolvió en DCM (10 ml). Se añadió Et<sub>3</sub>N (0,56 g, 5,9 mmol) seguido por la adición incremental de Ph<sub>2</sub>PCl (1,3 g, 5,9 mmol) a temperatura ambiente. Después de la conversión completa del PNH (juzgado por análisis de <sup>31</sup>P RMN) al PNP, la mezcla tras la reacción se concentró. Se añadió éter (100 ml) y la mezcla resultante se filtró a través de una columna de alúmina activada corta. La filtración se repitió hasta que se obtuvo un compuesto puro. El solvente se evaporó para dar el producto PNP deseado. <sup>1</sup>H RMN (CDCl<sub>3</sub>): δ 7,49 – 6,82 (m, 18H, Ar), 3,79 (m, 1H, CH), 1,10 (d, 6H, J = 6,8 Hz, CH<sub>3</sub>). <sup>19</sup>F RMN (CDCl<sub>3</sub>): δ 103,2 (d, J = 49,0 Hz). <sup>31</sup>P RMN (CDCl<sub>3</sub>): δ 52,5 (br s), 22,6 (br s).

Ejemplo de preparación de ligando 2: Preparación de (2-fluorofenil)<sub>2</sub>PN(nBu)PPh<sub>2</sub>

Este compuesto se preparó siguiendo el procedimiento descrito en el ejemplo de ligando 1 anterior, excepto que se usó nBuNH<sub>2</sub> en lugar de iPrNH<sub>2</sub>. <sup>1</sup>H RMN (CDCl<sub>3</sub>): δ 7,45 – 6,93 (m, 18H, Ar), 3,31 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1,21 (m, 1H, CH), 0,58 (d, 6H, J = 6,8 Hz, CH<sub>3</sub>). <sup>31</sup>P RMN (CDCl<sub>3</sub>): δ 63,2 (d, J = 41,6 Hz), 39,0 (m).

Ejemplo de preparación de catalizador 3: Preparación de [(dppb)CrCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>(μ-Cl)<sub>2</sub> (dppb = Ph<sub>2</sub>P(1,2-fenileno)PPh<sub>2</sub>)

Este complejo se preparó por reacción de Ph<sub>2</sub>P(1,2-fenileno)PPh<sub>2</sub> (comprado de Sigma Aldrich) y Cr(THF)<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub> (comprado de Sigma Aldrich) como se describe en Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 283 (2008) 114-119.

Ejemplo comparativo de preparación de ligando 1: Preparación de (fenil)<sub>2</sub>PN(1,2-DMP)P(fenil)<sub>2</sub>

Este compuesto se preparó a partir de la reacción de (1,2-DMP)NH<sub>2</sub> (1,0 g, 13,7 mmol), Et<sub>3</sub>N (5,54 g, 54,7 mmol), Ph<sub>2</sub>PCl (7,59 g, 41,0 mmol), según un procedimiento descrito en *Synthesis*, 2007, 24, 3863. <sup>31</sup>P RMN (CDCl<sub>3</sub>): δ 54 (br s).

Ejemplo comparativo de preparación de ligando 2: Preparación de (fenil)<sub>2</sub>PN(MCPE)P(fenil)<sub>2</sub>

Este compuesto se preparó de la reacción de (MCPE)NH<sub>2</sub> (1,0 g, 13,7 mmol), Et<sub>3</sub>N (5,54 g, 54,7 mmol), Ph<sub>2</sub>PCl (7,59 g, 41,0 mmol), según un procedimiento descrito en *Synthesis*, 2007, 24, 3863. <sup>31</sup>P RMN (CDCl<sub>3</sub>): δ 49-58 (br s).

Ejemplo 1: Tetramerización continua de etileno con (2-fluorofenil)<sub>2</sub>PN(iPr)PPh<sub>2</sub> a 100°C y 40 bar

Un sistema reactor continuo de acero inoxidable de 5000 ml, equipado con una mirilla, se inertizó calentando al vacío, y rellenando con N<sub>2</sub>. El reactor se cargó con metilciclohexano (2000 ml) y MMAO-3A, y se presurizó a 40 bar con etileno. Una solución de Cr(acac)<sub>3</sub> (83 μmol/litro) y (2-fluorofenil)<sub>2</sub>PN(iPr)PPh<sub>2</sub> (83 μmol/litro) en metilciclohexano, y una solución n de MMAO-3A (27 mmol de Al/litro) en metilciclohexano se alimentaron después ambas continuamente al reactor, de modo que se mantuviera una relación Al:Cr de aproximadamente 1000:1 en el reactor. El reactor se enfrió por medio de un revestimiento enfriado con agua para mantener una temperatura constante de 100°C a lo largo de la carrera. La presión de reacción se mantuvo constante a 40 bar a lo largo de la carrera alimentado etileno a demanda, y el consumo de etileno se siguió a través de un caudalímetro. Se añadieron aditivos H<sub>2</sub> y ZnEt<sub>2</sub> al reactor también. Se empleó un drenaje continuo del reactor para asegurar un nivel de líquido estable dentro (volumen líquido de 2500 ml), y se añadió metilciclohexano continuamente para mantener el tiempo de residencia objetivo y relación producto:diluyente. Los drenajes del reactor se enfriaron y despresurizaron en un respiradero, y después drenados en un tambor y pesados. Se tomó una pequeña muestra para análisis por GC-FID. El subproducto polímero, que precipitó de la mezcla de reacción enfriada, se recogió por filtración, se secó durante la noche y se pesó. La selectividad y actividad de la reacción se calcularon entonces de las velocidades de flujo de catalizador, consumo de etileno, los datos de GC, la masa recuperada de producto y la masa de polímero recuperado. Se observó a través de la mirilla que la mezcla de reacción era homogénea – el coproducto polietileno

estaba sustancialmente disuelto en el medio líquido. Después de 5,5 horas de operación, la reacción se terminó, y el reactor se drenó. Solo 1,7 g de polímero permanecieron en las paredes del reactor después de la carrera (2,4% del polímero formado en la carrera). Los resultados de actividad y selectividad se muestran en la tabla 1.

5 Ejemplo 2: Tetramerización continua de etileno con (2-fluorofenil)<sub>2</sub>PN(iPr)PPh<sub>2</sub>, (2-fluorofenil)<sub>2</sub>PN(nBu)PPh<sub>2</sub> y Ph<sub>2</sub>P(1,2-fenileno)PPh<sub>2</sub> a 100°C y 40 bar

Se siguió el procedimiento del ejemplo 1, excepto que después de 5,7 horas de reacción continua, el ligando que se alimentaba al reactor se cambió de (2-fluorofenil)<sub>2</sub>PN(iPr)PPh<sub>2</sub> a (2-fluorofenil)<sub>2</sub>PN(nBu)PPh<sub>2</sub> y la temperatura de reacción se redujo a 95°C, y después de 8,0 horas de operación continua, el catalizador se cambió de Cr(acac)<sub>3</sub> / (2-fluorofenil)<sub>2</sub>PN(nBu)PPh<sub>2</sub> a [(dppb)CrCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>(μ-Cl)<sub>2</sub> (dppb = Ph<sub>2</sub>P(1,2-fenileno)PPh<sub>2</sub>). Se observó a través de la mirilla que la mezcla de reacción era homogénea – el coproducto polietileno estaba sustancialmente disuelto en el medio líquido a lo largo de la carrera. Después de 10 horas de operación, la reacción se terminó, y el reactor se drenó. Solo 0,7 g de polímero permanecieron en las paredes del reactor después de la carrera (1,0% del polímero formado en la carrera). Los resultados de actividad y selectividad se muestran en la tabla 1.

15 Ejemplo 3: Tetramerización continua de etileno con (2-fluorofenil)<sub>2</sub>PN(nBu)PPh<sub>2</sub> de 95°C a 90°C y 40 bar

Se siguió el procedimiento del ejemplo 1, excepto que se usó el ligando (2-fluorofenil)<sub>2</sub>PN(nBu)PPh<sub>2</sub>, y la temperatura de reacción se mantuvo a 95°C y después se bajó a 90°C después de 9,5 horas. Se observó a través de la mirilla que la mezcla de reacción permaneció homogénea en todo momento – el coproducto polietileno estaba sustancialmente disuelto en el medio líquido a lo largo de la carrera. Después de 12 horas de operación, la reacción se terminó, y el reactor se drenó. Solo 2,4 g de polímero permanecieron en las paredes del reactor después de la carrera (0,8% del polímero formado en la carrera). Los resultados de actividad y selectividad se muestran en la tabla 1.

20 Ejemplo comparativo 1: Tetramerización continua de etileno con Ph<sub>2</sub>PN(1,2-DMP)PPh<sub>2</sub> de 60°C y 40 bar

Se siguió el procedimiento del ejemplo 1, excepto que se usó el ligando Ph<sub>2</sub>PN(1,2-DMP)PPh<sub>2</sub> y una temperatura de reactor de 60°C. Se observó a través de la mirilla que la mezcla de reacción era una papilla heterogénea – el coproducto polietileno estaba sustancialmente presente como un precipitado en el medio líquido. Después de 6 horas de operación, la reacción se terminó, y el reactor se drenó. 13 g de polímero permanecieron en las paredes del reactor después de la carrera (44% del polímero formado en la carrera). Los resultados de actividad y selectividad se muestran en la tabla 1.

25 Ejemplo comparativo 2: Tetramerización continua de etileno con Ph<sub>2</sub>PN(MCPE)PPh<sub>2</sub> de 70°C y 40 bar

Se siguió el procedimiento del ejemplo 1, excepto que se usó el ligando Ph<sub>2</sub>PN(MCPE)PPh<sub>2</sub>, el diluyente de la reacción era 2,2,4-trimetilpentano, ZnEt<sub>2</sub> no se añadió, y se usó una temperatura del reactor de 70°C. Se observó a través de la mirilla que la mezcla de reacción era una papilla heterogénea – el coproducto polietileno estaba sustancialmente presente como un precipitado en el medio líquido. Después de 18 horas de operación, la reacción se terminó, y el reactor se drenó. 72 g de polímero permanecieron en las paredes del reactor después de la carrera (59% del polímero formado en la carrera). Los resultados de actividad y selectividad se muestran en la tabla 1.

30 **Tabla 1.** Resultados catalíticos para demostrar la presente invención

Ejemplo	Tiempo en corriente (min)	Catalizador	Temp (°C) Presión (bar)	Actividad media (x10 <sup>6</sup> g/g de Cr/h)	Selectividad de 1-hexeno (% en masa)	Selectividad de 1-octeno (% en masa)	Selectividad de polímero (% en masa)	Relación 1-octeno: 1-hexeno (g/g)
1	80-200	Cr(acac) <sub>3</sub> / (2-FPh) <sub>2</sub> PN(iPr)PPh <sub>2</sub> / MMAO-3A	100, 40	1,2	47,3	36,1	1,1	0,76
	200-230	Cr(acac) <sub>3</sub> / (2-FPh) <sub>2</sub> PN(iPr)PPh <sub>2</sub> / MMAO-3A	100, 40	3,0	43,6	36,4	1,5	0,83
2	120-340	Cr(acac) <sub>3</sub> / (2-FPh) <sub>2</sub> PN(iPr)PPh <sub>2</sub> / MMAO-3A	100, 40	2,0	45,1	38,9	1,9	0,86
	340-380	Cr(acac) <sub>3</sub> / (2-FPh) <sub>2</sub> PN(nBu)PPh <sub>2</sub> / MMAO-3A	95, 40	1,5	36,9	45,6	3,1	1,23
	520-600	[(dppb)CrCl <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> (μ-Cl) <sub>2</sub> / MMAO-3A	95, 40	0,9	49,6	36,6	1,2	0,74
3	240-720	Cr(acac) <sub>3</sub> / (2-FPh) <sub>2</sub> PN(nBu)PPh <sub>2</sub> / MMAO-3A	95-90, 40	2,3	35,4	45,5	7,0	1,30

Comp 1	180-300	Cr(acac) <sub>3</sub> / (2-FPh) <sub>2</sub> PN(1,2-DMP)PPh <sub>2</sub> / MMAO-3A	60, 40	4,0	25,9	58,9	1,0	2,27
Comp 2	480-1060	Cr(acac) <sub>3</sub> / (2-FPh) <sub>2</sub> PN(MCPE)PPh <sub>2</sub> / MMAO-3A	70, 40	4,1	33,7	50,4	1,5	1,50

### Caracterización del polímero

5 El polímero que estaba presente como una suspensión/precipitado en el producto de reacción enfriado y despresurizado se aisló por filtración al vacío, y se secó al aire. Antes de enviar el polímero para análisis, las muestras se molieron a un polvo homogéneo para asegurar consistencia y representatividad de la muestra en masa entera obtenida.

10 Se realizaron análisis de cromatografía de permeación en gel (CPG) a alta temperatura en un instrumento Polymer Laboratories GPC220. Se prepararon soluciones individuales de cada muestra añadiendo 15 ml de solvente 1,2,4-triclorobenceno a 3,75, 7,5 o 15 mg de muestra. Las muestras se calentaron a 190°C durante 20 minutos mientras se agitaban, después se enfriaron a 160°C. Las soluciones se filtraron a través de una malla de fibra de vidrio de 1 µm a 160°C. Las soluciones filtradas se analizaron en duplicado permitiendo una medida de calidad de medida y error de instrumentación inherente (cuantificado previamente). El sistema de GPC se calibra para poliestireno lineal, con cuantificación absoluta de Mw de muestras de polímero expresadas como para polietileno lineal (ajustando con las constantes de viscosidad de la bibliografía).

15 Las medidas del índice de fluidez (MFI) se realizan según un método ASTM D-1238 estándar [A. Furumiya, Y. Akana, Y. Ushida, T. Masuda y A. Nakajima, *Relationship between molecular characteristics and physical properties of linear low density polyethylene*. Pure & Applied Chemistry 6, vol 57, 823-832 (1985)] usando un instrumento Ceast DAS 4000 WIN. El instrumento de MFI consiste en un troquel pequeño de 2 mm de diámetro insertado en el extrusor. Las muestras se cargaron en el instrumento y se precalentaron durante 5 min a 190°C, después de lo cual se introdujo un peso de 21,6 kg. Este peso ejerce una fuerza de cizalla sobre el polímero fundido e inmediatamente empieza a fluir a través del troquel. Se mide entonces la velocidad de flujo del polímero fundido. La medida del MFI se expresa como gramos de polímero/10 minutos de tiempo de flujo, para el peso determinado aplicado.

20 Los datos de caracterización del polímero se muestran en la tabla 2.

25 **Tabla 2.** Datos de caracterización del coproducto polietileno producido en los ejemplos de tetramerización continua

Ejemplo	Polímero de tiempo en corriente (min)	Catalizador	Temp (°C), Presión (bar)	Mw (g/mol)	Mn (g/mol)	MFI – 21,6 kg (g/10 min)
1	80-320	Cr(acac) <sub>3</sub> / (2-FPh) <sub>2</sub> PN(iPr)PPh <sub>2</sub> / MMAO-3A	100, 40	14.500	1.270	81,3
2	280-460	i) Cr(acac) <sub>3</sub> / (2-FPh) <sub>2</sub> PN(iPr)PPh <sub>2</sub> / MMAO-3A ii) Cr(acac) <sub>3</sub> / (2-FPh) <sub>2</sub> PN(nBu)PPh <sub>2</sub> / MMAO-3A	95, 40	29.000	1.860	73,1
2 cont.	460-600	[(dppb)CrCl <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> (µ-Cl) <sub>2</sub> / MMAO-3A	95, 40	10.400	1.230	70,3
3	240-620	Cr(acac) <sub>3</sub> / (2-FPh) <sub>2</sub> PN(nBu)PPh <sub>2</sub> / MMAO-3A	95-90, 40	16.800	1.770	75,3
Comp 1	60-360	Cr(acac) <sub>3</sub> / (2-FPh) <sub>2</sub> PN(1,2-DMP)PPh <sub>2</sub> / MMAO-3A	60, 40	325.000	4.700	5,33
Comp 2	80-1060	Cr(acac) <sub>3</sub> / (2-FPh) <sub>2</sub> PN(MCPE)PPh <sub>2</sub> / MMAO-3A	70, 40	516.000	5.640	0,56

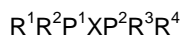


## REIVINDICACIONES

1. Un proceso continuo para la tetramerización de etileno, incluyendo el proceso:

5 a) proporcionar un catalizador activado que comprende:

- i) una fuente de cromo;
- ii) un compuesto de ligación de la fórmula



10 en donde P<sup>1</sup> y P<sup>2</sup> son átomos de fósforo;  
X es un grupo enlazador entre P<sup>1</sup> y P<sup>2</sup>, de modo que cualquier heteroátomo en la ruta de conexión más corta entre P<sup>1</sup> y P<sup>2</sup> está o bien unido a P<sup>1</sup> o P<sup>2</sup> o adyacente a un átomo unido a P<sup>1</sup> o P<sup>2</sup>; y  
R<sup>1</sup> a R<sup>4</sup> son independientemente un grupo hidrocarbilo, un grupo organoheterilo o un grupo heterohidrocarbilo; y

15 iii) opcionalmente un activador del catalizador o combinación de activadores del catalizador; y  
b) poner en contacto el etileno que se va a tetramerizar con el catalizador activado a una temperatura de reacción desde más de 80°C a 115°C, para formar de esta manera al menos el 30% de 1-octeno y un coproducto polietileno que, junto con cualquier otro producto de reacción, permanecen sustancialmente disueltos en la fase líquida, estando el coproducto polietileno caracterizado por tener:

- 20 i) un peso molecular medio en peso (Mw), determinado por cromatografía de permeación en gel, de menos de 200.000 g/mol;
- ii) un peso molecular medio en número (Mn), determinado por cromatografía de permeación en gel, de menos de 3.000 g/mol; y
- 25 iii) un índice de fluidez, determinado por el método ASTM D1238 a 190°C y 21,6 kg de más de 20 g/10 minutos.

30 2. Un proceso continuo según la reivindicación 1, en donde el etileno se pone en contacto con el catalizador activado a una temperatura de reacción desde más de 85°C a 110°C o desde más de 90°C a 105°C.

3. Un proceso continuo según la reivindicación 1, en donde el polietileno tiene:

- 35 i) un peso molecular medio en peso (Mw), determinado por cromatografía de permeación en gel, de menos de 150.000 g/mol;
- ii) un peso molecular medio en número (Mn), determinado por cromatografía de permeación en gel, de menos de 2.500 g/mol; y
- iii) un índice de fluidez, determinado por el método ASTM D1238 a 190°C y 21,6 kg de más de 35 g/10 minutos.

40 4. Un proceso continuo según la reivindicación 1, en donde el polietileno tiene:

- 45 i) un peso molecular medio en peso (Mw), determinado por cromatografía de permeación en gel, de menos de 100.000 g/mol;
- ii) un peso molecular medio en número (Mn), determinado por cromatografía de permeación en gel, de menos de 2.000 g/mol; y
- iii) un índice de fluidez, determinado por el método ASTM D1238 a 190°C y 21,6 kg de más de 50 g/10 minutos.

50 5. Un proceso continuo según la reivindicación 1, en donde el polietileno tiene:

- 55 i) un peso molecular medio en peso (Mw), determinado por cromatografía de permeación en gel, de menos de 50.000 g/mol;
- ii) un peso molecular medio en número (Mn), determinado por cromatografía de permeación en gel, de menos de 1.900 g/mol; y
- iii) un índice de fluidez, determinado por el método ASTM D1238 a 190°C y 21,6 kg de más de 60 g/10 minutos.

60 6. Un proceso continuo según la reivindicación 1, en donde al menos uno de R<sup>1</sup> a R<sup>4</sup> es un resto aromático o un resto heteroaromático o en donde R<sup>1</sup> a R<sup>4</sup> son todos restos aromáticos o heteroaromáticos.

7. Un proceso continuo según la reivindicación 1, en donde R<sup>1</sup> a R<sup>4</sup> son todos grupos fenilo opcionalmente sustituidos.

65 8. Un proceso continuo según la reivindicación 1, en donde al menos uno de R<sup>1</sup> a R<sup>4</sup> es un resto aromático del cual un átomo de anillo de la estructura del anillo aromático está unido a P<sup>1</sup> o P<sup>2</sup> y que tiene un sustituyente

polarizante unido a un átomo de anillo de la estructura de anillo aromático adyacente al átomo de anillo unido a P<sup>1</sup> o P<sup>2</sup>.

- 5 9. Un proceso continuo según la reivindicación 8, en donde el sustituyente polarizante unido a un átomo de anillo de la estructura de anillo aromático adyacente al átomo de anillo unido a P<sup>1</sup> o P<sup>2</sup> incluye metoxi, etoxi, isopropoxi, alcoxi de C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>, fenoxi, metoximetilo, metiltiometilo, 1,3-oxazolilo, metoximetoxi, hidroxilo, amino, tosilo, metilsulfanilo, trimetilsiloxi, dimetilamino, sulfato, nitro, halógenos o similares.
- 10 10. Un proceso continuo según la reivindicación 8, en donde el sustituyente polarizante unido a un átomo de anillo de la estructura de anillo aromático adyacente al átomo de anillo unido a P<sup>1</sup> o P<sup>2</sup> es un átomo de flúor.
- 15 11. Un proceso continuo según la reivindicación 1, en donde al menos uno de R<sup>1</sup> a R<sup>4</sup> es un resto aromático del cual un átomo de anillo de la estructura del anillo aromático está unido a P<sup>1</sup> o P<sup>2</sup> y que tiene un sustituyente no polar unido a un átomo de anillo de la estructura de anillo aromático adyacente al átomo de anillo unido a P<sup>1</sup> o P<sup>2</sup>.
- 20 12. Un proceso continuo según la reivindicación 11, en donde el sustituyente no polar unido a un átomo de anillo de la estructura de anillo aromático adyacente al átomo de anillo unido a P<sup>1</sup> o P<sup>2</sup> incluye un grupo alquilo o cicloalquilo.
- 25 13. Un proceso continuo según la reivindicación 1, en donde X es -N(R<sup>9</sup>)-, donde R<sup>9</sup> es un grupo hidrocarbilo, un grupo heterohidrocarbilo o un grupo organoheterilo.
14. Un proceso según la reivindicación 1, en donde la actividad media del catalizador activado es mayor de 700.000 g/g de Cr/h a 100°C, 45 bar.
15. Un proceso según la reivindicación 1, en donde se produce al menos el 35% en masa o al menos el 45% en masa de 1-octeno.