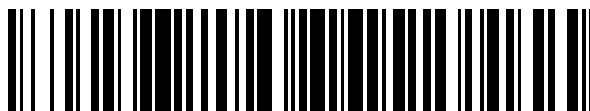


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 662 900**

51 Int. Cl.:

B01J 31/18 (2006.01)
B01J 31/34 (2006.01)
B01J 31/24 (2006.01)
C07F 9/50 (2006.01)
C07F 9/46 (2006.01)
C07C 2/36 (2006.01)
C07C 11/107 (2006.01)
C08F 10/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **04.07.2001 PCT/GB2001/03006**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **17.01.2002 WO02004119**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.07.2001 E 01945529 (4)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.12.2017 EP 1299189**

54 Título: **Trimerización de olefina que usa un catalizador que comprende una fuente de cromo y un ligando que contiene fósforo unido a grupos orgánicos**

30 Prioridad:

11.07.2000 GB 0016895

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
10.04.2018

73 Titular/es:

**INEOS SALES (UK) LIMITED (100.0%)
HAWKSLEASE CHAPEL LANE
LYNDHURST, HAMPSHIRE, SO43 7FG, GB**

72 Inventor/es:

WASS, DUNCAN, FRANK

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 662 900 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

Trimerización de olefina que usa un catalizador que comprende una fuente de cromo y un ligando que contiene fósforo unido a grupos orgánicos.

5 Esta invención se relaciona con la trimerización de olefinas, tal como la preparación de 1-hexeno mediante la trimerización de etileno.

El documento US 5198563 y las patentes relacionadas de Phillips describen catalizadores que contienen cromo que contienen ligandos de amida monodentados útiles para formar trímeros de olefinas.

10 El documento US 5968866 divulga un proceso de oligomerización/trimerización de etileno que usa un catalizador que comprende un complejo de cromo que contiene un ligando de coordinación tridentado asimétrico de fosfano, arsano o stibano (denominado aquí fosfina, arsina o stibina y que representa un átomo de fósforo, arsénico o antimonio unido a tres grupos hidrocarbilo) y un aluminóxano para producir alfa-olefinas que están enriquecidas en 1-hexeno. No hay ninguna sugerencia de que sea posible reemplazar cualquiera de los grupos fosfano, arsano o stibano: de hecho, es imposible predecir cuál sería el efecto de dicho reemplazo.

15 Ahora se han descubierto otros ligandos que, cuando se usan junto con una fuente de cromo, son significativamente más activos como catalizadores de formación de trímeros que aquellos conocidos actualmente, y también muestran otras propiedades ventajosas. La invención también abarca dentro de su alcance catalizadores novedosos que comprenden tales ligandos en conjunción con una fuente de cromo. Por consiguiente en un primer aspecto, la presente invención proporciona un catalizador para la formación de trímeros de olefinas, como se define en la reivindicación 1. En esta especificación, el término "formación de trímeros" indica reacción catalítica de un único monómero olefínico o 20 una mezcla de monómeros olefínicos para dar productos enriquecidos en aquellos constituyentes derivados de las reacciones de tres monómeros olefínicos, a diferencia de la polimerización u oligomerización, que típicamente produce distribuciones de productos olefínicos gobernados ya sea por una ecuación de serie geométrica o siguiendo un patrón de distribución de Poisson. La "formación de trímeros" incluye el caso donde todas las unidades monoméricas en el producto de formación de trímeros son idénticas, donde el producto de formación de trímeros está hecho de dos 25 olefinas diferentes (es decir, dos equivalentes de un monómero reaccionan con un equivalente de un segundo monómero), y también cuando tres unidades monoméricas diferentes reaccionan para dar el producto. Una reacción que implica más de un monómero se denomina a menudo coformación de trímeros.

Se apreciará que el catalizador anterior se puede formar ya sea antes del uso en una reacción de formación de trímeros, o se puede formar in situ añadiendo los componentes individuales del mismo a la mezcla de reacción.

30 En un aspecto adicional, la invención proporciona un proceso para la formación de trímeros de olefinas, que comprende poner en contacto una olefina monomérica o una mezcla de olefinas bajo condiciones de formación de trímeros con el catalizador anterior, como se define en la reivindicación 16. También se ha encontrado que los catalizadores usados en los anteriores procesos tienen ciertas características novedosas. Por ejemplo, tales catalizadores cuando se soportan pierden menos de su actividad en comparación con el catalizador no soportado 35 equivalente que los catalizadores conocidos.

Además, se ha encontrado que tales catalizadores tienen una productividad inusualmente alta, y mantienen esa productividad particularmente bien. En una realización, pueden tener una productividad de al menos 30000 g de producto por mmol de catalizador por hora a una temperatura de 110 ° C o menos y una presión parcial de etileno de 21 bar o menos. En otra realización, la productividad del catalizador disminuye a una tasa de menos del 10% por hora.

40 En una realización del proceso de la invención, el catalizador usado en la presente invención comprende adicionalmente un catalizador adicional (d) adecuado para la polimerización, oligomerización u otras transformaciones químicas de olefinas. En procesos en los que está presente un catalizador adicional de este tipo, los productos de formación de trímeros se incorporan en un polímero superior u otro producto químico.

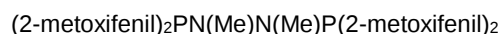
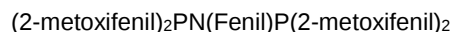
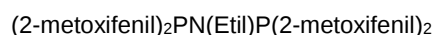
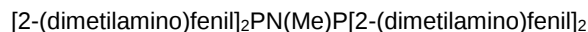
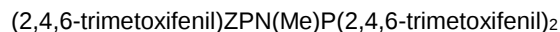
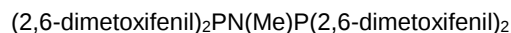
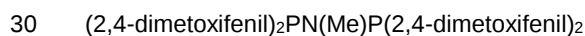
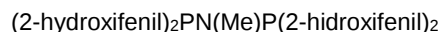
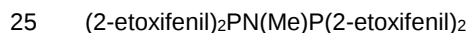
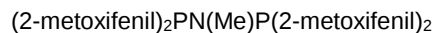
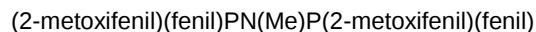
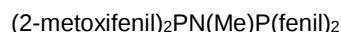
45 Los catalizadores usados en el proceso de formación de trímeros de la invención muestran una productividad y selectividad excepcionalmente altas para 1-hexeno dentro de la fracción de producto que contiene 6 átomos de carbono. La alta productividad de los catalizadores da como resultado una mayor eficacia del proceso y/o menores niveles intrínsecos de residuos de catalizador. La alta selectividad de los catalizadores da como resultado una mayor facilidad de purificación del producto (que resulta en ya sea una purificación del producto menos costosa o productos más puros). Se esperaría que estas ventajas se apliquen tanto a procesos en los que los catalizadores de acuerdo 50 con la invención comprenden el único componente catalítico como también a procesos integrados, por ejemplo en la producción de poliolefinas ramificadas, donde se emplea más de un catalizador de metal de transición.

En cuanto a la fuente de cromo, esto puede incluir sales inorgánicas y orgánicas simples, por ejemplo, haluros, acetilacetatos, carboxilatos, óxidos, nitratos, sulfatos y similares, así como complejos de coordinación y organometálicos, por ejemplo, complejo de tetrahidrofurano de tricloruro de cromo, (benceno)tricarbonilcromo y cromo hexacarbonilo. Preferiblemente aquellos de R^1 a R_4 que tienen sustituyentes polares son grupos arilo sustituidos con al menos un sustituyente polar. Los grupos arilo sustituidos adecuados incluyen grupos fenilo sustituido, naftilo sustituido y antraceno sustituido. Se prefiere fenilo sustituido. Los sustituyentes polares se seleccionan de metoxi, etoxi, isopropoxi, C_3 - C_{20} alcoxi, fenoxi, pentafluorofenoxi, trimetilsiloxi, dimetilamino, metilsulfanilo, tosilo, metoximetilo, metiltiometilo, 1,3-oxazolilo, metoximetoxi, hidroxilo, amino, sulfato, y nitro. Otros sustituyentes polares adecuados incluyen fosfanos, arsanos y stibanos como se describe en el documento US 5968866 (pero sujeto a la condición mencionada anteriormente de que al menos uno de R^1 a R^4 tiene un sustituyente polar que no es uno de estos). Los grupos fenilo orto-sustituidos son los más preferidos; el sustituyente orto es preferiblemente alcoxi, más preferiblemente metoxi o metoximetoxi

Preferiblemente, cualquiera de R^1 a R^4 que no tienen sustituyentes polares son independientemente grupos fenilo. Sin embargo, lo más preferido es que todos los R^1 a R^4 tengan sustituyentes polares como se definió anteriormente, que no sean grupos fosfano, arsano o stibano. También es más preferido que R^1 a R^4 sean iguales.

Y es un grupo puente, que es 1,2-fenileno, 1,3-propano, 1,2-catecol, 1,2-dimetilhidrazina o $-N(R^5)-$, donde R^5 es hidrógeno, hidrocarbilo o hidrocarbilo sustituido. Preferiblemente Y es $-N(R^5)-$; preferiblemente R^5 es hidrógeno, alquilo C_1 - C_6 o fenilo, más preferiblemente metilo.

Los ligandos se pueden preparar usando procedimientos conocidos por un experto en la técnica y divulgados en la literatura publicada. Ejemplos de compuestos preferidos son:



La fuente (a) de componentes de Cr y ligando (b) pueden estar presentes en cualquier proporción, preferiblemente entre 10000: 1 y 1: 10000; más preferible es una proporción entre 100:1 y 1:100, y se prefiere especialmente una proporción de 10: 1 a 1:10, particularmente de 3: 1 a 1: 3. En general, las cantidades de (a) y (b) son aproximadamente iguales, es decir, una proporción entre 1,5: 1 y 1: 1,5.

- 5 El compuesto activador (c) puede en principio ser cualquier compuesto que genere un catalizador activo con los componentes a) y b). También se pueden usar mezclas de activadores también. Los compuestos adecuados incluyen compuestos de organoaluminio, compuestos de organoboro y ácidos y sales inorgánicas, tales como eterato de ácido tetrafluorobórico, tetrafluoroborato de plata, hexafluoroantimonato de sodio y similares. Los compuestos de organoaluminio adecuados incluyen compuestos de la fórmula AlR_3 , donde cada R es independientemente alquilo C_1 - C_{12} , oxígeno o haluro y compuestos tales como $LiAlH_4$ y similares. Los ejemplos incluyen trimetilaluminio (TMA), trietilaluminio (TEA), tri-isobutilaluminio (TIBA), tri-n-octilaluminio, dicloruro de metilaluminio, dicloruro de etilaluminio, cloruro de dimetilaluminio, cloruro de dietilaluminio, sesquicloruro de etilaluminio, sesquicloruro de metilaluminio y alumoxanos. Los alumoxanos son bien conocidos en la técnica como compuestos típicamente oligoméricos que se pueden preparar mediante la adición controlada de agua a un compuesto de alquilaluminio, por ejemplo trimetilaluminio. Tales compuestos pueden ser lineales, cíclicos, jaulas o mezclas de los mismos. Se cree generalmente que los alumoxanos comercialmente disponibles son mezclas de compuestos lineales y cíclicos. Los alumoxanos cíclicos pueden representarse por la fórmula $[R^6AlO]_s$ y los alumoxanos lineales por la fórmula $R^7(R^8AlO)_s$ en las que s es un número de aproximadamente 2 a 50, y en las que R^6 , R^7 y R^8 representan grupos hidrocarbilo, preferiblemente grupos alquilo C_1 a C_6 , por ejemplo grupos metilo, etilo o butilo. Alquilalumoxanos tales como metilalumoxano (MAO) son los preferidos.

Se prefieren particularmente las mezclas de compuesto de alquilalumoxanos y trialquilaluminio, tales como MAO con TMA o TIBA. En este contexto, debe observarse que el término "alquilalumoxano" como se usa en esta especificación incluye alquilalumoxanos disponibles comercialmente que pueden contener una proporción, típicamente aproximadamente 10% en peso, pero opcionalmente hasta 50% en peso, del trialquilaluminio correspondiente; por ejemplo, MAO comercial usualmente contiene aproximadamente 10% en peso de trimetilaluminio (TMA), mientras que MMAO comercial contiene tanto TMA como TIBA. Las cantidades de alquilalumoxano citadas aquí incluyen tales impurezas de trialquilaluminio y, por consiguiente, se considera que las cantidades de compuestos de trialquilaluminio citadas aquí comprenden compuestos de la fórmula AlR_3 adicional a cualquier compuesto de AlR_3 incorporado dentro del alquilalumoxano cuando está presente.

- 30 Los ejemplos de compuestos de organoboro adecuados son boroxinas, $NaBH_4$, trimetilboron, trietilboron, dimetilfenilamoniotetra(fenil)borato, tritiltetra(fenil)borato, trifenilboron, dimetilfenilamonio tetra(pentafluorofenil)borato, tetrakis[(bis-3,5-trifluorometil)fenil]borato de sodio, $H^+(OEt_2)_2[(bis-3,5-trifluorometil)fenil]$ borato, tritiltetra(pentafluorofenil)borato y tris(pentafluorofenil) boron.

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

En la preparación de los catalizadores usados en la presente invención, la cantidad de compuesto activante que se va a emplear se determina fácilmente mediante simple prueba, por ejemplo, mediante la preparación de pequeñas muestras de prueba que pueden usarse para formar trimeros en pequeñas cantidades de los monómeros y así determinar la actividad del catalizador producido. Generalmente se encuentra que la cantidad empleada es suficiente para proporcionar 0.1 a 20,000 átomos, preferiblemente 1 a 2000 átomos de aluminio o boro por átomo de cromo.

Los componentes (a)-(c) del sistema de catalizador usado en la presente invención se pueden añadir juntos de manera simultánea o secuencial, en cualquier orden, y en la presencia o ausencia de monómero en cualquier solvente adecuado, para obtener un catalizador activo. Por ejemplo, los componentes (a), (b) y (c) y el monómero pueden ponerse en contacto simultáneamente o los componentes (a), (b) y (c) pueden agregarse simultáneamente o secuencialmente en cualquier orden y luego ponerse en contacto con el monómero, o los componentes a) y b) se pueden añadir juntos para formar un complejo de metal-ligando aislable y luego se agrega al componente c) y se pone en contacto con el monómero, o los componentes (a), (b) y (c) se pueden agregar juntos para formar un complejo de metal-ligando aislable y luego se pone en contacto con el monómero. Los solventes adecuados para poner en contacto los componentes del catalizador o sistema catalítico incluyen, pero no se limitan a, solventes de hidrocarburo tales como heptano, tolueno, 1-hexeno y similares, y solventes polares tales como dietil éter, tetrahidrofurano, acetonitrilo, diclorometano, cloroformo, clorobenceno, metanol, acetona y similares.

Los componentes de catalizador (a), (b) y (c) usados en la presente invención pueden ser no soportados o soportados en un material de soporte, por ejemplo, sílice, alúmina, $MgCl_2$ o zirconia, o sobre un polímero, por ejemplo polietileno, polipropileno, poliestireno o poli(aminoestireno). Una ventaja de la presente invención es que se pierde muy poca productividad (masa de producto por mol de catalizador por hora) cuando se soporta el catalizador. Si se desea, los catalizadores pueden formarse in situ en la presencia del material de soporte, o el material de soporte puede preimpregnarse o premezclarse, simultáneamente o secuencialmente, con uno o más de los componentes del catalizador. La cantidad de material de soporte empleado puede variar ampliamente, por ejemplo de 100,000 a 1

gramo por gramo de metal presente en el compuesto de metal de transición. En algunos casos, el material de soporte también puede actuar como o como un componente del compuesto activador (c). Los ejemplos incluyen soportes que contienen partes de alumoxano y/o partes de hidrocarbilo borol (véase, por ejemplo, Hlatky, G.G. Chem. Rev. 2000, 100, 1347).

- 5 Una realización de la presente invención abarca el uso de los componentes (a), (b) y opcionalmente (c) junto con uno o más tipos de catalizador de polimerización de olefina o sistema catalítico (d) para formar trímeros de olefinas y posteriormente incorporar una parte de los productos de formación de trímeros en un polímero superior.

10 El componente (d) puede ser uno o más catalizadores de polimerización o sistemas catalizadores adecuados, ejemplos de los cuales incluyen, aunque sin limitación, catalizadores de Ziegler-Natta convencionales, catalizadores de metalloceno, catalizadores de monociclopentadienilo o de "geometría restringida", catalizadores de óxido de cromo soportado activado por calor (por ejemplo, catalizadores de tipo "Phillips"), catalizadores de polimerización de metales de transición tardíos (por ejemplo catalizadores de níquel/paladio de diimina, difosfina y salicilaldimina, catalizadores de piridildimina de hierro y cobalto y similares) y otros denominados "catalizadores de sitio único" (SSC's).

15 Los catalizadores de Ziegler-Natta, en general, consisten en dos componentes principales. Un componente es un alquilo o hidruro de un metal del Grupo I a III, más comúnmente $\text{Al}(\text{Et})_3$ o $\text{Al}(\text{iBu})_3$ o $\text{Al}(\text{Et})_2\text{Cl}$ pero también abarca compuestos de Grignard, nbutillitio o compuestos de dialquilzinc. El segundo componente es una sal de un metal de transición del Grupo IV al VIII, más comúnmente haluros de titanio o vanadio tales como TiCl_4 , TiCl_3 , VCl_4 o VOCl_3 . Los componentes del catalizador cuando se mezclan, habitualmente en un solvente de hidrocarburo, pueden formar un producto homogéneo o heterogéneo. Dichos catalizadores pueden impregnarse en un soporte, si se desea, por
20 medios conocidos por aquellos expertos en la técnica y así usarse en cualquiera de los procesos principales conocidos para la catálisis de coordinación de poliolefinas tales como solución, pasta y fase gaseosa. Además de los dos componentes principales descritos anteriormente, pueden añadirse cantidades de otros compuestos (típicamente donantes de electrones) para modificar adicionalmente el comportamiento de la polimerización o la actividad del catalizador.

25 Los catalizadores de metalloceno, en general, consisten en complejos de metales de transición, más comúnmente con base en metales del Grupo IV, ligados con grupos de tipo ciclopentadienilo (Cp). Se conoce una amplia gama de estructuras de este tipo de catalizadores, que incluyen aquellos con grupos Cp sustituidos, enlazados y/o que contienen heteroátomos, grupos Cp fusionados a otros sistemas de anillos y similares. Se usan a menudo activadores adicionales, tales como boranos o alumoxano, y los catalizadores pueden ser soportados, si se desea.

30 Los catalizadores de monociclopentadienilo o de "geometría restringida", en general, consisten en complejos de metales de transición, más comúnmente con base en metales del Grupo IV, ligados con un grupo de tipo ciclopentadienilo (Cp), a menudo unidos a un grupo donante adicional. Se conoce una amplia gama de estructuras de este tipo de catalizador, que incluye aquellas con grupos Cp sustituidos, unidos y/o que contienen heteroátomos, grupos Cp fusionados a otros sistemas anulares y una gama de grupos donantes adicionales unidos y no unidos tales
35 como amidas, aminas y alcóxidos. Se usan a menudo activadores adicionales, tales como boranos o alumoxano, y los catalizadores pueden ser soportados, si se desea.

Un catalizador típico de tipo óxido de cromo (Phillips) activado por calor emplea una combinación de un material de soporte al que se ha añadido primero un material que contiene cromo en el que al menos parte del cromo está en estado hexavalente por calentamiento en la presencia de oxígeno molecular. El soporte generalmente está compuesto
40 de aproximadamente 80 a 100% en peso de sílice, el restante, si lo hay, se selecciona del grupo que consiste en óxidos metálicos refractarios, tales como aluminio, boria, magnesita, toria, zirconia, titania y mezclas de dos o más de estos óxidos metálicos refractarios. Los soportes también pueden comprender alúmina, fosfato de aluminio, fosfato de boro y mezclas de los mismos entre sí o con sílice. El compuesto de cromo se agrega típicamente al soporte como un compuesto de cromo (III) tal como el acetato o el acetilacetato con el fin de evitar la toxicidad del cromo (VI). El
45 catalizador sin procesar se calcina luego en aire a una temperatura entre 250 y 1000°C durante un período de unos pocos segundos a varias horas. Esto convierte al menos parte del cromo al estado hexavalente. La reducción del Cr(VI) a su forma activa ocurre normalmente en la reacción de polimerización, pero se puede hacer al final del ciclo de calcinación con CO a aproximadamente 350°C. Se pueden agregar compuestos adicionales, tal como flúor, aluminio y/o titanio, al catalizador de Phillips sin procesar para modificarlo.

50 Los catalizadores finales de metal de transición y sitio único cubren una amplia gama de estructuras de catalizador con base en metales a través de la serie de transición (véase, por ejemplo, Britovsek, GJP y col., Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1999, 38, 429. y Ittel, SD y col. Chem. Rev. 2000, 100, 1169.

El componente (d) también puede comprender uno o más catalizadores de polimerización o sistemas catalíticos junto con uno o más catalizadores de oligomerización o sistemas catalíticos adicionales. Los catalizadores de
55 oligomerización adecuados incluyen, pero no se limitan a, aquellos que forman dímeros (por ejemplo, catalizadores de dimerización de níquel fosfina) o trímeros de olefinas o de lo contrario forman oligómeros de olefinas con, por

ejemplo, una distribución de 1-olefinas gobernada por una ecuación de serie geométrica (por ejemplo, catalizadores de oligomerización de piridildimina de hierro y cobalto).

El componente (d) puede ser soportado o no soportado de manera independiente. Donde los componentes (a) y (b) y opcionalmente (c) son compatibles, (d) puede ser cosoportado secuencialmente en cualquier orden o simultáneamente en el mismo soporte o pueden estar en un soporte separado. Para algunas combinaciones, los componentes (a) - (c) pueden ser parte o la totalidad del componente (d). Por ejemplo, si el componente (d) es un catalizador de óxido de cromo activado por calor, puede ser (a), una fuente de cromo y si el componente (d) contiene un activador de alumoxano, entonces este también puede ser el activador opcional (c). Los componentes (a), (b), (c) y (d) pueden estar en cualquier proporción molar. En el contexto de un proceso integrado, la proporción de (a) a (d) se considera particularmente importante. La proporción de (a) a (d) es preferiblemente de 10000: 1 a 1: 10000 y más preferiblemente de 100: 1 a 1: 100. La proporción precisa requerida depende de la reactividad relativa de los componentes y también de las propiedades deseadas del producto o de los sistemas catalíticos.

Monómeros olefínicos adecuados, o combinaciones de los mismos para su uso en el proceso de formación de trímeros de la presente invención son olefinas de hidrocarburos, por ejemplo, etileno, α -olefinas C_{2-20} , olefinas internas, olefinas de vinilideno, olefinas cíclicas y dienos, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 4-metilpenteno-1, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno, 1-undeceno, 1-dodeceno, 1-trideceno, 1-tetradeceno, 1-pentadeceno, 1-hexadeceno, 1-heptadeceno, 1-octadeceno, 1-nonadeceno, 1-eicoseno, estireno, 2-buteno, 2-etil-1-hexeno, ciclohexeno, norborneno, butadieno t 1,5-hexadieno. También se pueden usar olefinas con una funcionalidad polar, tal como metil(met)acrilato, acetato de vinilo, α,ω -undecenol y similares. El monómero preferido es etileno. También se pueden usar mezclas de estos monómeros, por ejemplo, una unidad 1-buteno y dos unidades de etileno se pueden formar trímeros para formar olefinas C_8 , o 1-hexeno y etileno que forman cotrímeros a olefinas C_{10} , o 1-dodeceno y etileno en forma de cotrímeros a olefinas C_{16} . Las combinaciones de estas reacciones de formación de cotrímeros se pueden realizar simultáneamente, especialmente cuando uno o más de los monómeros se producen in situ (por ejemplo, se puede usar una mezcla de etileno y buteno para formar mezclas que contienen predominantemente hexenos, octenos y decenos). Las técnicas para variar la distribución de los productos de estas reacciones, incluyen controlar las condiciones del proceso (por ejemplo, concentración, temperatura de reacción, presión, tiempo de residencia) y seleccionar adecuadamente el diseño del proceso y son bien conocidas por aquellos expertos en la técnica. Estos monómeros o sus combinaciones también son adecuados en la presencia del componente (d).

Los monómeros olefínicos o las mezclas de monómeros olefínicos para la formación de trímeros pueden ser sustancialmente puros o contener impurezas olefínicas. Una realización del proceso de la invención comprende la formación de trímeros de corrientes de residuos que contienen olefina a partir de otros procesos químicos u otras etapas del mismo proceso.

Cuando se opera en condiciones de solución o fase de pasta, se puede emplear cualquier diluyente o solvente que sea una olefina, una mezcla de olefinas, o sea sustancialmente inerte bajo condiciones de formación de trímeros. También se podrían emplear mezclas de diluentes inertes, con o sin una o más olefinas. Los diluentes o solventes preferidos son hidrocarburos alifáticos y aromáticos e hidrocarburos halogenados tales como, por ejemplo, isobutano, pentano, tolueno, xileno, etilbenzeno, cumeno, mesitileno, heptano, ciclohexano, metilciclohexano, 1-hexeno, 1-octeno, clorobenzeno, diclorobenzeno y similares, y mezclas como isopar.

Las condiciones de formación de trímeros pueden ser, por ejemplo, fase de solución, fase de pasta, fase gaseosa o fase a granel, con temperaturas que varían de -100°C a $+300^{\circ}\text{C}$, preferiblemente de 0°C a $+300^{\circ}\text{C}$ y más preferiblemente de 35°C a 200°C , y a presiones atmosféricas y superiores, preferiblemente de atmosférica a 800 barg y más preferiblemente de 1 barg a 100 barg. Si se desea, el proceso puede operarse a temperaturas superiores a 120°C , y opcionalmente también a presiones inferiores a 30 barg. La alta rata inicial y la baja rata de desactivación de este sistema catalítico permiten emplear presiones más bajas que las que habrían sido económicamente viables con los sistemas de catalizador de la técnica anterior.

Independientemente de la técnica de formación de trímeros empleada, la formación de trímeros se lleva a cabo típicamente bajo condiciones que excluyen sustancialmente oxígeno, agua y otros materiales que actúan como venenos de catalizador. Además, la formación de trímeros puede llevarse a cabo en presencia de aditivos para controlar la selectividad, mejorar la actividad y reducir la cantidad de polímero formado en los procesos de formación de trímeros. Los aditivos adecuados incluyen, pero sin limitación a, hidrógeno o una fuente de haluro tal como GeCl_4 . Ejemplos de haluros incluyen, pero no se limitan a, fluoruro, cloruro, bromuro y yoduro.

Existen varias opciones para el reactor de formación de trímeros, que incluyen la operación discontinua, semicontinua y continua. Las reacciones de formación de trímeros y co-formación de trímeros de la presente invención se pueden realizar bajo un intervalo de condiciones de proceso que son fácilmente evidentes para aquellos expertos en la técnica: como una reacción en fase líquida homogénea en la presencia o ausencia de un diluyente de hidrocarburo inerte tal como tolueno o heptanos; como una reacción líquida/líquida de dos fases; como un proceso de pasta donde el catalizador está en una forma que muestra poca o ninguna solubilidad; como un proceso a granel en el que las principales sustancias reaccionantes y/u olefinas de producto sirven como el medio dominante; como un proceso en

fase gaseosa en el que al menos una parte de los reactivos o productos de olefina son transportados hacia o desde una forma soportada del catalizador a través del estado gaseoso. El enfriamiento por evaporación a partir de uno o más monómeros o líquidos volátiles inertes no es más que un método que puede emplearse para efectuar la eliminación del calor de la reacción. Las reacciones de formación de trímeros se pueden realizar en los tipos conocidos de reactores de fase gaseosa, tales como lecho circulante, reactores de lecho agitado de modo horizontal o vertical, reactores de lecho fijo o de lecho fluidizado, reactores de fase líquida, tales como flujo en pistón, tanque de agitación continua, o reactores de bucle, o combinaciones de los mismos. Los expertos en la técnica conocen una amplia gama de métodos para efectuar la separación y/o purificación del producto, reactivo y catalizador y pueden emplearse: destilación, filtración, separación líquido-líquido, sedimentación, extracción, etc. Uno o más de estos métodos puede realizarse separadamente de la reacción de formación de trímeros o puede ser ventajoso integrar al menos algunos con una reacción de formación de trímeros; un ejemplo no limitante de esto sería un proceso que emplea destilación catalítica (o reactiva). También puede ser ventajoso un proceso que incluye más de un reactor, un sistema de muerte del catalizador entre los reactores o después del reactor final, o un reactor/separador/purificador integrado. Si bien todos los componentes del catalizador, reactivos, inertes y productos podrían emplearse en la presente invención sobre una base de una sola vez, a menudo es económicamente ventajoso reciclar uno o más de estos materiales; en el caso del sistema catalítico, esto podría requerir la reconstitución de uno o más de los componentes del catalizador para lograr el sistema catalítico activo. Está dentro del alcance de esta invención que un producto de formación de trímeros también podría servir como un reactivo (por ejemplo, 1-hexeno, producido mediante la formación de trímeros de etileno, podría convertirse en productos de deceno mediante una reacción de coformación de trímeros subsiguiente con etileno).

Se pueden contemplar varias opciones de proceso cuando se usan los catalizadores de la presente invención en un proceso integrado que incluye una transformación química posterior, es decir, con el componente (d) presente. Estas opciones incluyen procesos "en serie" en los que la formación de trímeros y la reacción posterior se realizan en reactores separados, opcionalmente con reciclado de productos/reactivos entre los reactores, y procesos "in situ" en los que se llevan a cabo ambos pasos de reacción en el mismo reactor. Las transformaciones químicas que implican olefinas son bien conocidas por aquellos expertos en la técnica: ejemplos no limitantes de las reacciones químicas que podrían efectuarse mediante el uso de un componente (d) incluyen polimerización y copolimerización, oligomerización, hidrogenación, hidroformilación, oxidación, hidratación, sulfonación, epoxidación, isomerización, aminación, ciclación y alquilación. Un tiempo de residencia del reactor típico en el reactor de polimerización es inferior a 4 horas, preferiblemente inferior a 3 horas.

En el caso de un proceso "en serie", podrían incorporarse diversos pasos de purificación, análisis y control para el producto oligomérico entre la formación de trímeros y las etapas de reacción posteriores. También es posible reciclar entre reactores configurados en serie. Un ejemplo de tal proceso sería la formación de trímeros de etileno en un único reactor con un catalizador que comprende los componentes (a), (b) y opcionalmente (c) seguido de la polimerización del producto de formación de trímeros con etileno en un reactor separado unido para obtener polietileno ramificado. Otro ejemplo sería la coformación de trímeros de etileno y 1-butenos y la posterior polimerización del producto de formación de trímeros para dar poli(octeno). Otro ejemplo sería la formación de trímeros de una corriente residual que contiene etileno a partir de un proceso de polietileno, seguido de la introducción del producto 1-hexeno de nuevo en el proceso de polietileno como un comonómero para la producción de polietileno ramificado.

Un ejemplo de un proceso "in situ" es la producción de polietileno ramificado catalizado por los componentes (a), (b), (d) y opcionalmente (c), añadidos en cualquier orden tal que las especies catalíticas activas derivadas de los componentes (a), (b) y opcionalmente (c) están presentes en algún momento en un reactor con el componente (d)

Tanto los enfoques "en serie como in situ" pueden ser adaptaciones de la tecnología de polimerización actual para las etapas del proceso, que incluyen el componente (d). Todos los principales procesos de polimerización existentes de olefinas, que incluyen los procesos de múltiples reactores, se consideran adaptables a este enfoque. Una adaptación es la incorporación de un lecho de catalizador de formación de trímeros en un bucle de reciclado de un proceso de polimerización en fase gaseosa, esto podría ser como una corriente lateral o de reciclado dentro del bucle principal de recirculación de fluidización y/o dentro del sistema de recuperación y reciclaje de eliminación de gases.

Las condiciones de polimerización cuando el componente (d) está presente pueden ser, por ejemplo, fase de solución, fase de pasta, fase gaseosa o fase a granel, con temperaturas que varían de -100°C a +300°C, y a presiones atmosféricas y superiores, particularmente de 1.40 a 41 bar. Las condiciones de reacción, típicamente tendrán un impacto significativo sobre las propiedades (por ejemplo, densidad, índice de fusión, rendimiento) del polímero que se está fabricando y es probable que los requisitos del polímero dicten muchas de las variables de reacción. La temperatura de reacción, particularmente en procesos donde es importante operar por debajo de la temperatura de sinterización del polímero, se seleccionará típicamente, y preferiblemente, principalmente para optimizar las condiciones de reacción de polimerización. Las características de alta productividad y perfil cinético de este nuevo catalizador de formación de trímeros hacen que la producción "in situ" del comonómero, preferiblemente hexeno-1, durante el polímero, preferiblemente polietileno, produzca sistemas de catalizadores mucho más comercialmente atractivos que los de la técnica anterior. Esto es cierto incluso a las temperaturas de reacción y presiones típicas para la producción de polietilénicos con altos contenidos de comonómeros tales como LLDPE, VLDPE y ULDPE

(preferiblemente entre 50°C y 100°C, dependiendo de la densidad del polímero) e incluso cuando se usan en procesos de polimerización en pasta y en fase gaseosa (preferiblemente presiones totales de fase gaseosa entre 15 y 30 bares y presiones de etileno entre 10 y 70 por ciento de la fase gaseosa). Si se desea, el catalizador puede usarse para polimerizar etileno bajo condiciones de proceso de alta presión/alta temperatura en el que el material polimérico se forma como una masa fundida en etileno supercrítico. Preferiblemente, la polimerización se realiza bajo condiciones de lecho fluidizado en fase gaseosa o en lecho agitado. Además, la polimerización o copolimerización se puede llevar a cabo en presencia de aditivos para controlar pesos moleculares de polímero o copolímero. El uso de gas de hidrógeno como un medio para controlar el peso molecular promedio del polímero o copolímero se aplica generalmente al proceso de polimerización de la presente invención.

Las condiciones de polimerización en fase de pasta o las condiciones de polimerización en fase gaseosa son particularmente útiles para la producción de grados de polietileno y polipropileno de alta o baja densidad. En estos procesos, las condiciones de polimerización pueden ser discontinuas, continuas o semicontinuas. Además, se pueden usar uno o más reactores, por ejemplo de dos a cinco reactores en serie. Se pueden emplear diferentes condiciones de reacción, tales como diferentes temperaturas o concentraciones de hidrógeno en los diferentes reactores. En la operación en cascada, el catalizador de formación de trímeros se puede añadir a cualquiera o a todos los reactores de polimerización implicados. Si se agrega al primer reactor y se transporta a reactores posteriores, el catalizador de formación de trímeros puede suplementarse o no en reactores posteriores con formación de trímeros o catalizadores de polimerización nuevos, puede desactivarse en reactores posteriores mediante la adición de venenos reversibles o irreversibles que parcialmente o completamente matan el catalizador de formación de trímeros o mediante la adición de catalizadores o modificadores de polimerización adicionales que desactivan el catalizador de formación de trímeros.

En el proceso de fase de pasta y el proceso en fase gaseosa, el catalizador se soporta generalmente y se dosifica y transfiere a la zona de polimerización ya sea en forma de un sólido en partículas o en forma de polvo seco (por ejemplo, con un gas inerte, etileno o una olefina) o como una pasta. Además, un activador opcional puede alimentarse a la zona de polimerización, por ejemplo como una solución, por separado o junto con el catalizador sólido. Los componentes (a)-(d) pueden agregarse a cualquier parte del reactor de polimerización ya sea en la misma partícula de soporte o como una mezcla física en diferentes partículas de soporte, o pueden agregarse por separado a la misma o diferentes partes del reactor secuencialmente en cualquier orden o simultáneamente. Alternativamente, (a)-(d) pueden ser no soportados y añadidos independientemente a cualquier parte del reactor de polimerización simultáneamente o secuencialmente juntos o por separado. La proporción del monómero primario a los otros (co)monómeros tiene un impacto significativo sobre las propiedades del polímero formado (por ejemplo, densidad) y habitualmente es deseable controlarlo estrechamente. Esta proporción se puede controlar principalmente alterando la concentración o presión parcial del monómero primario y/o los comonómeros. Típicamente, la concentración de monómero primario se controlará independientemente de la proporción a comonómeros (por otras razones tales como actividad) y las proporciones de monómero primario a comonómero se puede controlar variando la rata de introducción del catalizador de formación de trímeros o alterando las condiciones de reacción que impactan preferiblemente la reacción de formación de trímeros sobre la reacción de polimerización o que impacta en la distribución de los comonómeros realmente formados (por ejemplo, mediante el uso de venenos/activadores reversibles). La alimentación fresca de comonómeros se puede introducir adicionalmente en el reactor de polimerización para controlar la proporción. Puede ser deseable purgar preferiblemente ciertos (co)monómeros que se forman en la reacción de formación de trímeros, por ejemplo, calentando o enfriando una corriente deslizante (o reciclada) de vapor (o líquido) dentro de la reacción de sistemas de polimerización (o eliminación de gases). Esto se puede optimizar, por ejemplo, controlando las condiciones entre etapas o de eliminación del compresor o en compresores de reciclado o de recuperación de descarga de eliminación de gases o mediante el uso de intercambiadores de condensación dedicados o un aparato de destilación.

La rata de adición de cada componente puede controlarse independientemente para permitir variaciones en la proporción de componentes y la densidad del polímero producido. También se pueden variar la presión, la temperatura, la adición de hidrógeno, la adición de hidrocarburos halogenados, la adición de donantes de electrones, la adición de activador/retardador y otras variables adecuadas para controlar la actividad de cada componente y también permitir el control del polímero producido.

Una vez el producto polimérico se descarga del reactor, cualquier hidrocarburo asociado y absorbido se elimina sustancialmente, o se le eliminan los gases, del polímero mediante, por ejemplo, reducción de presión o purga de gas que usa vapor de agua fresco o reciclado, nitrógeno o hidrocarburos ligeros (tales como etileno). Los hidrocarburos gaseosos o líquidos recuperados pueden reciclarse a un sistema de purificación o a la zona de polimerización.

En el proceso de polimerización en fase de pasta, el diluyente de polimerización es compatible con los polímeros y catalizadores, y puede ser un alcano tal como hexano, heptano, isobutano o una mezcla de hidrocarburos o parafinas. La zona de polimerización puede ser, por ejemplo, un autoclave o recipiente de reacción similar, o un reactor de bucle completo líquido continuo, por ejemplo del tipo conocido en la fabricación de polietileno por el Proceso Phillips. Cuando el proceso de polimerización de la presente invención se lleva a cabo bajo condiciones de pasta, la polimerización se lleva a cabo preferiblemente a una temperatura por encima de 0°C, lo más preferiblemente por encima de 15°C. Bajo condiciones de pasta, la temperatura de polimerización se mantiene preferiblemente por debajo de la temperatura a

la cual el polímero comienza a reblandecerse o sinterizarse en presencia del diluyente de polimerización. Si se permite que la temperatura supere la última temperatura, puede producirse una contaminación del reactor. El ajuste de la polimerización dentro de estos intervalos de temperatura definidos puede proporcionar un medio útil para controlar el peso molecular promedio del polímero producido. Otro medio útil para controlar el peso molecular es realizar la polimerización en presencia de gas de hidrógeno que actúa como agente de transferencia de cadena. Generalmente, cuanto mayor sea la concentración de hidrógeno empleada, menor será el peso molecular promedio del polímero producido.

En procesos de polimerización a granel, se usa monómero líquido tal como propileno como medio de polimerización.

Los métodos para operar procesos de polimerización en fase gaseosa son bien conocidos en la técnica. Dichos métodos generalmente implican agitar (por ejemplo, mediante agitación, vibración o fluidización) un lecho de catalizador, o un lecho del polímero objetivo (es decir, polímero que tiene propiedades físicas iguales o similares a las que se desea obtener en el proceso de polimerización) que contiene un catalizador, y que alimenta a la misma una corriente de monómero (bajo condiciones tales que al menos parte del monómero polimeriza en contacto con el catalizador en el lecho). El lecho se enfría generalmente mediante la adición de gas frío (por ejemplo, monómero gaseoso reciclado) y/o líquido volátil (por ejemplo, un hidrocarburo inerte volátil o monómero gaseoso que se ha condensado para formar un líquido). El polímero producido en, y aislado de, procesos en fase gaseosa forma directamente un sólido en la zona de polimerización y está libre, o sustancialmente libre de líquido. Como es bien sabido por aquellos expertos en la técnica, si se permite que cualquier líquido entre en la zona de polimerización de un proceso de polimerización en fase gaseosa, la cantidad de líquido en la zona de polimerización es pequeña en relación con la cantidad de polímero presente. Esto es en contraste con los procesos de "fase de solución" en los que el polímero se forma disuelto en un solvente, y los procesos de "fase de pasta" en los que el polímero se forma como una suspensión en un diluyente líquido.

El proceso de fase gaseosa puede operarse bajo condiciones discontinuas, semicontinuas o denominadas "continuas". Se prefiere operar bajo condiciones tales que el monómero se recicle continuamente a una zona de polimerización agitada que contenga catalizador de polimerización, donde se proporciona monómero de reposición para reemplazar el monómero polimerizado, y retirar continuamente o intermitentemente el polímero producido de la zona de polimerización a una rata comparable a la rata de formación del polímero, donde el catalizador nuevo se añade a la zona de polimerización para reemplazar el catalizador retirado de la zona de polimerización con el polímero producido.

Los métodos para operar procesos de lecho fluidizado en fase gaseosa para preparar polietileno, copolímeros de etileno y polipropileno son bien conocidos en la técnica. El proceso puede hacerse funcionar, por ejemplo, en un reactor cilíndrico vertical equipado con una placa de distribución perforada para soportar el lecho y distribuir la corriente de gas de fluidización entrante a través del lecho. El gas de fluidización que circula a través del lecho sirve para eliminar el calor de polimerización del lecho y para suministrar el monómero para la polimerización en el lecho. Por tanto, el gas fluidizante comprende generalmente los monómeros normalmente junto con algún gas inerte (por ejemplo, nitrógeno o hidrocarburos inertes tales como metano, etano, propano, butano, pentano o hexano) y opcionalmente con hidrógeno como modificador del peso molecular. El gas fluidizante caliente que emerge de la parte superior del lecho se conduce opcionalmente a través de una zona de reducción de velocidad (esta puede ser una parte cilíndrica del reactor que tiene un diámetro más ancho) y, si se desea, un ciclón y/o filtros para liberar partículas sólidas finas de la corriente de gas. El gas caliente se conduce luego a un intercambiador de calor para eliminar al menos parte del calor de polimerización. Los catalizadores se alimentan preferiblemente de forma continua o a intervalos regulares al lecho. Al inicio del proceso, el lecho comprende un polímero fluidizable que es preferiblemente similar al polímero objetivo. El polímero se produce continuamente dentro del lecho mediante la polimerización de los monómeros. Preferiblemente, se proporcionan medios para descargar el polímero del lecho de forma continua o a intervalos regulares para mantener el lecho fluidizado a la altura deseada. El proceso se hace funcionar generalmente a una presión relativamente baja, por ejemplo, de 10 a 50 bares, y a temperaturas, por ejemplo, entre 50 y 135°C. La temperatura del lecho se mantiene por debajo de la temperatura de sinterización del polímero fluidizado para evitar problemas de aglomeración.

En el proceso de lecho fluidizado en fase gaseosa para la polimerización de olefinas, el calor generado por la reacción de polimerización exotérmica se elimina normalmente de la zona de polimerización (es decir, el lecho fluidizado) por medio de la corriente de gas de fluidización como se describió anteriormente. El gas del reactor caliente que emerge desde la parte superior del lecho se conduce a través de uno o más intercambiadores de calor en los que se enfría el gas. El gas del reactor enfriado, junto con cualquier gas de reposición, se recicla luego a la base del lecho. En el proceso de polimerización en lecho fluidizado en fase gaseosa de la presente invención, es deseable proporcionar un enfriamiento adicional del lecho (y de ese modo mejorar el rendimiento tiempo espacio del proceso) alimentando un líquido volátil al lecho bajo condiciones tales que el líquido se evapora en el lecho que absorbe de ese modo calor adicional de polimerización del lecho mediante el efecto de "calor latente de evaporación". Cuando el gas de reciclaje caliente del lecho entra al intercambiador de calor, el líquido volátil puede condensarse. En una realización de la presente invención, el líquido volátil se separa del gas de reciclaje y se reintroduce por separado en el lecho. Por lo tanto, por ejemplo, el líquido volátil se puede separar y atomizar en el lecho. En otra realización de la presente invención, el líquido volátil se recicla al lecho con el gas de reciclaje. De este modo, el líquido volátil se puede

condensar a partir de la corriente de gas fluidizante que emerge del reactor y se puede reciclar al lecho con gas de reciclaje, o se puede separar del gas de reciclaje y luego volver al lecho.

El método para condensar líquido en la corriente de gas de reciclaje y devolver la mezcla de gas y líquido arrastrado al lecho se describe en los documentos EP-A-0089691 y EP-A-0241947. Se prefiere reintroducir el líquido condensado en el lecho separado del gas de reciclaje que usa el proceso descrito en nuestro documento US 5541270.

Se pueden contemplar varias opciones de proceso cuando se usan los catalizadores de la presente invención en un proceso integrado para preparar polímeros superiores, es decir, cuando está presente el componente (d). Estas opciones incluyen procesos "en serie" en los que la formación de trímeros y la posterior polimerización se llevan a cabo en reactores separados pero unidos y procesos "in situ" en los que se llevan a cabo ambos pasos de reacción en el mismo reactor.

En el caso de un proceso de polimerización "in situ" en fase gaseosa, el componente (d) puede, por ejemplo, introducirse en la zona de reacción de polimerización en forma líquida, por ejemplo, como una solución en un diluyente líquido sustancialmente inerte. Los componentes (a), (b), (c) y (d) pueden agregarse independientemente a cualquier parte del reactor de polimerización simultáneamente o secuencialmente juntos o por separado. Bajo estas circunstancias, se prefiere que el líquido que contiene los componentes se atomice como gotas finas en la zona de polimerización. El diámetro de la gota está preferiblemente dentro del intervalo de 1 a 1000 micrones. El documento EP-A-0593083 divulga un proceso para introducir un catalizador de polimerización en una polimerización en fase gaseosa. Los métodos divulgados en el documento EP-A-0593083 pueden emplearse adecuadamente en el proceso de polimerización de la presente invención si se desea.

Aunque habitualmente no se requiere, una vez completada la polimerización o copolimerización, o cuando se desea terminar la polimerización o copolimerización o al menos temporalmente desactivar el catalizador o el componente catalizador de esta invención, el catalizador puede ponerse en contacto con agua, alcoholes, acetona u otros desactivadores de catalizador adecuados de una manera conocida por los expertos en la técnica.

El catalizador de formación de trímeros se añade preferiblemente (pero opcionalmente) antes del catalizador de polimerización de manera que se establece la proporción deseada de monómero primario a comonómeros antes de la introducción del catalizador de polimerización. Sin embargo, la composición de comonómero deseada al inicio puede conseguirse mediante la introducción de alimentación de comonómero fresca o mediante la iniciación acertada de la reacción de formación de trímeros antes o durante la introducción del catalizador de polimerización.

En la presencia del componente (d), el proceso de polimerización de la presente invención proporciona polímeros y copolímeros, especialmente polímeros de etileno, a alta productividad (con base en la cantidad de polímero o copolímero producido por unidad de peso del complejo empleado en el sistema catalítico). Esto indica que cantidades relativamente muy pequeñas de complejos de metales de transición se consumen en procesos comerciales que usan el proceso de la presente invención. También indica que cuando el proceso de polimerización de la presente invención puede operarse bajo condiciones de recuperación de polímero que no emplean un paso de separación de catalizador, que dejan así el catalizador, o residuos del mismo, en el polímero (por ejemplo, como ocurre en la mayoría de los procesos comerciales de polimerización de pasta y fase gaseosa), la cantidad de complejo de metal de transición en el polímero producido puede ser muy pequeña.

Mediante la variación de la proporción de los componentes (a) (b), opcionalmente (c) y (d) y/o añadiendo comonómeros adicionales, los catalizadores de la presente invención pueden proporcionar una amplia variedad de polímeros ramificados que difieren en densidad y en otras propiedades físicas importantes.

Se considera accesible una gama de polímeros de polietileno que incluyen polietileno de alta densidad, polietileno de densidad media, polietileno de baja densidad, polietileno de ultrabaja densidad y materiales elastoméricos. Son particularmente importantes los polímeros que tienen una densidad en el intervalo de 0.91 a 0.93, denominados generalmente en la técnica como polietileno lineal de baja densidad. Dichos polímeros y copolímeros se usan ampliamente en la fabricación de películas coladas o sopladas flexibles.

También se consideran accesibles poli(1-hexeno), poli(1-octeno) y similares, como lo son los copolímeros de por ejemplo 1-hexeno y propileno, 1-hexeno y 1-octeno y terpolímeros de por ejemplo etileno, 1-hexeno y acetato de vinilo.

Los dienos también podrían incorporarse en los productos poliméricos para permitir la reticulación, por ejemplo, aplicaciones de elastómeros y cables y alambres.

Dependiendo del uso del producto polimérico, típicamente se incorporan cantidades menores de aditivos en la formulación del polímero, tales como captadores de ácidos, antioxidantes, estabilizantes y similares. Generalmente, estos aditivos se incorporan a niveles de aproximadamente 25 a 2000 ppm, típicamente de aproximadamente 50 a aproximadamente 1000 ppm, y más típicamente de 400 a 1000 ppm, con base en el polímero.

En uso, los polímeros o copolímeros preparados de acuerdo con la invención en la forma de un polvo se combinan convencionalmente en pellas. Los ejemplos de usos para composiciones poliméricas preparadas de acuerdo con la invención incluyen el uso para formar fibras, películas extruidas, cintas, bandas unidas por hilado, productos moldeados o termoformados, y similares. Los polímeros pueden ser soplados o colados en películas, o pueden usarse para fabricar una variedad de artículos moldeados o extruidos tales como tuberías y recipientes tales como botellas o tambores. Los paquetes de aditivos específicos para cada aplicación se pueden seleccionar como se conoce en la técnica. Los ejemplos de aditivos suplementarios incluyen agentes de deslizamiento, antiadherentes, antiestáticos, agentes de desmoldeo, antioxidantes primarios y secundarios, clarificadores, agentes nucleantes, estabilizadores UV y similares. Las clases de aditivos son bien conocidas en la técnica e incluyen antioxidantes de fosfito, hidroxilamina (como N, N-dialquil hidroxilamina) y óxido de amina (como óxido de dialquil metil amina) antioxidantes, estabilizadores de luz de amina impedida (UV), estabilizadores fenólicos, estabilizadores de benzofuranona y similares. Diversos aditivos de polímero de olefina se describen en las patentes de los Estados Unidos 4,318,845, 4,325,863, 4,590,231, 4,668,721, 4,876,300, 5,175,312, 5,276,076, 5,326,802, 5,344,860, 5,596,033 y 5,625,090.

Pueden añadirse rellenos tales como sílice, fibras de vidrio, talco y similares, agentes de nucleación y colorantes a las composiciones de polímero como se conoce en la técnica.

La presente invención se ilustra en los siguientes ejemplos.

Ejemplos

Todas las manipulaciones se realizaron bajo condiciones anaeróbicas. Los solventes y los gases se secaron y se eliminaron los gases por procedimientos estándar. Los productos químicos se compraron de Aldrich Chemical Company a menos que se indique lo contrario. Metil alumoxano (MAO) y metil alumoxano modificado (MMAO) se compraron a Witco como soluciones al 10% p/p en tolueno o heptanos respectivamente. El (2-metoxifenil)₂PN(Me)P(2-metoxifenil)₂ se sintetizó mediante procedimientos de la literatura (véase el ejemplo 12 del documento WO97/37765). Se sintetizó Cr(p-tolil)Cl₂(THF)₃ mediante el procedimiento de la literatura (Daly, J. J., Seeden, R.P.A., J. Chem. Soc., 1967, 736). Los productos de reacción se analizaron mediante GCMS usando 50 m x 0.3 mm id, CP sil. CBSMS, df = columnas de 0.4 µm, una temperatura inicial de -30 ° C, mantener 1 min, rata de rampa de 7°C/min, temperatura final de 280°C y retención final de 5 min. Las cantidades molares de catalizador se basan en la cantidad molar de fuente de cromo usada en su preparación.

Ejemplo 1

Un tubo Schlenk fue cargado con CrCl₃(THF)₃ (8 mg, 0.02 mmol) y (2-metoxifenil)₂PN(Me)P(2-metoxifenil)₂ (10 mg, 0.02 mmol), se añadieron 10 ml de THF y se agitó la solución durante 2 horas. Después de este tiempo, se eliminó el solvente bajo presión reducida y el sólido resultante se suspendió en 50 ml tolueno. Se añadió MAO (4.2 ml, 6.0mmol, 300 equivalentes) y se observó una solución inmediatamente verde. La solución se colocó bajo una atmósfera de etileno (1 bar). Se observó una exotermia inmediata. Se ejecutó la reacción durante 60 minutos tiempo durante el cual el recipiente se dejó abierto a un suministro de etileno a 1 bar. El catalizador se destruyó luego mediante la adición de 50 ml de HCl acuoso diluido, la capa orgánica se separó y se secó sobre MgSO₄. La masa del producto, registrada pesando la ganancia de masa del recipiente de reacción de Schlenk, fue 10.3 g.

El análisis GCMS de los productos de reacción dio la siguiente distribución de producto:

		% en peso del Producto Total
40	Butenos	0.04
	1-Hexeno	82.17
	2-Hexeno	0.44
	3-Hexeno	0.15
45	1-Octeno	1.37
	Decenos	14.39
	Olefinas C12	0.20

Olefinas C14	0.78
Olefinas C16	0.00
Olefinas C18	0.00

5 Ejemplo 2

El procedimiento del Ejemplo 1 se siguió con la excepción que 300 equivalentes de MMAO (4.2 ml, 6.0 mmol) se usó en lugar de MAO. La masa del producto fue 8.8g.

Ejemplo 3

10 El procedimiento del Ejemplo 1 se siguió con la excepción que 100 equivalentes de (iBu₂AlO)₂ (2.0M de solución en tolueno, 1.0 ml, 2.0 mmol) se usó en lugar de MAO. La masa del producto fue 1.3 g.

Ejemplo 4

El procedimiento como el Ejemplo 1 se siguió con la excepción que CrCl₂ (3 mg, 0.02 mmol) se usó en lugar de CrCl₃(THF)₃. La masa del producto fue 5.6g.

Ejemplo 5

15 Se cargó un recipiente Schlenk con Cr(p-tolil)Cl₂(THF)₃ (9 mg, 0.02 mmol) y (2-metoxifenil)₂PN(Me)P(2-metoxifenil)₂ (10 mg, 0.02 mmol), se añadieron 50 ml de tolueno, y la solución se agitó durante 5 minutos. Se añadió MMAO (4.2 ml, 6.0 mmol) 300 equivalentes) y la solución se colocó bajo una atmósfera de etileno (1 bar). Se ejecutó la reacción durante 60 minutos, tiempo durante el cual el recipiente se dejó abierto a un suministro de etileno a 1 bar.

La reacción fue elaborada como se describe en el ejemplo 1. La masa del producto fue 11.0g.

20 Ejemplo 6

El procedimiento como el Ejemplo 1 se siguió con la excepción que 0.04 mmol (20 mg) de (2-metoxifenil)₂PN(Me)P(2-metoxifenil)₂ se usó en vez de 0.02 mmol. La masa del producto fue 9.5g.

Ejemplo 7

25 El procedimiento como el Ejemplo 2 se siguió con la excepción que 0.01 mmol (5 mg) of (2-metoxifenil)₂PN(Me)P(2-metoxifenil)₂ se usó en vez de 0.02 mmol. La masa del producto fue 3.3g.

Ejemplo 8

30 Un tubo Schlenk fue cargado con (2-metoxifenil)₂PN(Me)P(2-metoxifenil)₂ (415mg, 0.8mmol) y CrCl₃(THF)₃ (300mg, 0.8 mmol) y se añadió 30ml de diclorometano. Se formó una solución brillante casi inmediatamente que se agitó durante 2 horas. Después de este tiempo, el solvente se eliminó bajo presión reducida para producir un sólido azul; éste se lavó con dietil éter y se secó bajo vacío. Se cargó un tubo Schlenk adicional con mg de este compuesto y se añadieron 50 ml de tolueno. Se añadió MMAO (16.8 ml, 24 mmol, 300 equivalentes) y la solución se colocó bajo una atmósfera de etileno (1 bar). Se ejecutó la reacción durante 60 minutos, tiempo durante el cual el recipiente se dejó abierto a un suministro de etileno a 1 bar. La reacción fue elaborada como se describe en el ejemplo1. La masa del producto fue 2.5g.

35 Ejemplo 9

Preparación de MAO en sílice

40 Se añadió tolueno (200 ml) a un recipiente que contenía sílice (preparado de acuerdo con los procedimientos descritos en el documento WO 99/12981, ejemplo 37.1. Crosfield suministró sílice como grado ES70X), calcinado a 200°C durante la noche, 20.5 g después de la calcinación) bajo una atmósfera inerte. La pasta se agitó mecánicamente y se añadió MAO (1.5 M, 62.1 mmol, 41.4 ml) mediante una jeringa. La mezcla se agitó durante 1 hora a 80°C antes de eliminar el exceso de tolueno y se secó bajo vacío para obtener MAO al 15% p/p en sílice con rendimiento cuantitativo.

Formación de trímeros que usa una composición catalítica soportada

Se cargó un recipiente Schlenk con $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$ (8 mg, 0.02 mmol) y $(2\text{-metoxifenil})_2\text{PN}(\text{Me})\text{P}(2\text{-metoxifenil})_2$ (10mg, 0.02 mmol), se añadieron 10 ml de THF y se agitó la solución durante 2 horas. Después de este tiempo, se eliminó el solvente bajo presión reducida y el sólido resultante se suspendió en 20 ml de tolueno. Se añadió MAO (1.4 ml, 2mmol, 100 equivalentes) y se observó una solución inmediatamente verde. Esta solución se transfirió luego mediante una cánula a un tubo Schlenk que contenía una pasta de 15% p/p de MAO en sílice (preparada como se describió anteriormente) en tolueno (1g de MAO/Sílice en 30 ml de tolueno). El color verde de la solución se transfirió rápidamente a la sílice/MAO y permaneció un sobrenadante incoloro. Esta pasta se agitó y se colocó bajo una atmósfera de etileno (1 bar). Se ejecutó la reacción durante 60 minutos, tiempo durante el cual el recipiente se dejó abierto a un suministro de etileno a 1 bar. La reacción fue elaborada como se describe en el ejemplo 1. La masa del producto fue 8.9g.

	% en peso del Producto Total
1-Hexeno	62
Octenos	0.28
Decenos	30.3

Ejemplo 10

Se cargó un recipiente Schlenk con $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$ (8 mg, 0.02 mmol) y $(2\text{-metoxifenil})_2\text{PN}(\text{Me})\text{P}(2\text{-metoxifenil})_2$ (10 mg, 0.02 mmol), se añadieron 10 ml de THF y se agitó la solución durante 2 horas. Después de este tiempo, se eliminó el solvente bajo presión reducida, el sólido resultante se suspendió en 10 ml tolueno y se añadió MAO (4.2 ml, 6.0 mmol, 300 equivalentes). Esta solución se inyectó luego en un autoclave a 8 bar de presión de etileno y 50°C. El diluyente fue isobutano. Se realizó una reacción durante 1 hora a 8 bar de presión de etileno y 50°C, después de lo cual se liberaron gases de etileno e isobutano. Los productos de reacción se trataron luego como se describe en el Ejemplo 1. La masa del producto recuperado fue de 40.0 g y la productividad durante una hora fue de 2000 g/mmol.h. El análisis GCMS dio la siguiente distribución de producto:

% en peso del Producto Total

Butenos	0.00
1-Hexeno	88.37
2-Hexeno	0.12
3-Hexeno	0.00
Octenos	3.95
Decenos	6.61
Olefinas C12	0.33
Olefinas C14	0.20
Olefinas C16	0.00
Olefinas C18	0.00

Ejemplo 11

- 5 El procedimiento del Ejemplo 10 se siguió con las siguientes excepciones: 500ml de diluyente de tolueno se usó en lugar de isobuteno y se usó 0.01mmol del catalizador. Las condiciones del reactor se mantuvieron a 50°C y 8 bar de presión de etileno sobre el tiempo de ejecución de 60 minutos. Se observó un perfil estable de absorción de gas durante el tiempo de ejecución. La masa de producto recuperada fue 72.7 g y la productividad en una hora fue 7270 g/mmol.h (134 700 g/gCr.h.)

	% en peso del Producto Total
1-Hexeno	86
Octenos	1.8
Decenos	8.7

Ejemplo 12

- 10 El procedimiento del Ejemplo 11 se siguió con las excepciones de que las condiciones del reactor se mantuvieron a 80°C y 20 bar de presión de etileno sobre el tiempo de ejecución de 60 minutos. Se usó 0.0025mmol del catalizador. La masa de producto recuperada fue 141g y la productividad en una hora fue 56400 g/mmol.h (1 033 200 g/gCr.h.)

	% en peso del Producto Total
1-Hexenp	88.8
Octenos	1.8
Decenos	7.4

Ejemplo 13

- 15 El procedimiento del Ejemplo 11 se siguió con las excepciones de que las condiciones del reactor se mantuvieron a 108°C y 8 bar de presión de etileno sobre el tiempo de ejecución de 60 minutos. Se usó 0.01mmol del catalizador. La masa de producto recuperada fue 51.6 g y la productividad en una hora fue 5160 g/mmol.h (95 900g/gCr.h)

	% en peso del Producto Total
1-Hexeno	86.6
Decenos	11

Ejemplo 14

- 20 El procedimiento del Ejemplo 11 se siguió con las excepciones de que se añadió 1 bar de hidrógeno al reactor antes de la ejecución. Se usó 0.01mmol del catalizador. La masa de producto recuperada fue 94.7 g y la productividad en una hora fue 9470 g/mmol.h (175 300 g/gCr.h.)

	% en peso del Producto Total
1-Hexeno	82
Octenos	0.45
Decenos	13.2

Ejemplo 15

5 El procedimiento del Ejemplo 11 se siguió con la excepción de que se usó 0.01mmol de un catalizador soportado, preparado como se describió en el Ejemplo 8. La masa de producto recuperada fue 49.8 g y la productividad en una hora fue 4980 g/mmol.h (90 406 g/gCr.h.)

	% en peso del Producto Total
1-Hexeno	89
Octenos	0.58
Decenos	7.9

Ejemplo 16

10 El procedimiento del Ejemplo 11 se siguió con las excepciones de que 100ml de 1-buteno se añadió al reactor antes de la ejecución y se usó 400ml de diluyente de tolueno. Las condiciones del reactor se mantuvieron a 80°C y 4 bar de presión de etileno. Se usó 0.02mmol del catalizador. La masa de producto recuperada fue 49.4g y la productividad en una hora fue 2470 g/mmol.h (46125 g/gCr.h.)

	% en peso del Producto Total
1-Hexeno	60
Octenos	25
Decenos	10.9

Ejemplo 17

15 El procedimiento del Ejemplo 1 se siguió con las excepciones de que el tiempo de ejecución en éste caso fue 90 minutos y la masa del producto se registró pesando la ganancia de masa del recipiente de reacción de Schlenk varias veces durante la ejecución.

ES 2 662 900 T3

Tiempo (minutos)		15	30
45	60	90	
Masa ganada(g)		2.7	5.2
7.6	10.0	13.0	

5 El análisis GCMS del producto después de 90 minutos dio la siguiente distribución de producto:

	% en peso del Producto Total	
	Butenos	0.00
	1-Hexeno	64.10
	2-Hexeno	0.13
10	3-Hexeno	0.00
	Octenos	0.44
	Decenos	28.93
	Olefinas C12	0.13
	Olefinas C14	4.99
15	Olefinas C16	0.00
	Olefinas C18	0.59

Ejemplo 18

El procedimiento del Ejemplo 2 se siguió con las excepciones de que 20ml de tolueno se usó y 20ml de 1- dodeceno se añadieron al inicio de la ejecución. La masa del producto fue 2.1g.

	% en peso del Producto Total
1-Hexeno	37
Deceno	27
Olefinas C16	29

20

Ejemplo 19

El procedimiento del Ejemplo 2 se siguió con las excepciones de que 20ml de tolueno se usó y 20ml de 1- tetradeceno se añadieron al inicio de la ejecución. La masa del producto fue 3.2g.

	% en peso del Producto Total
1-Hexeno	35.3
Deceno	6.7
Olefinas C18	50.8

Ejemplo 20

El procedimiento del Ejemplo 9 se siguió con las excepciones de que 20ml de tolueno se usó y 20ml de 1- dodeceno se añadieron al inicio de la ejecución, en este caso la ejecución fue durante 4.5 horas. La masa del producto fue 7.5g.

	w% en peso del Producto Total
1-Hexeno	38
Deceno	24
Olefinas C16	38

5

Ejemplo A (comparativo)

El procedimiento del Ejemplo 1 se siguió con las excepciones de que 1,2-bis(difenilfosfino)etano (8mg, 0.02 mmol) se usó en lugar de (2-metoxifenil)₂PN(Me)P(2-metoxifenil)₂. No se formó producto.

Ejemplo 21

10 (Co)polimerización de etileno

Se cargó un autoclave con isobutano (500 ml) y trietilaluminio (solución 2.0 M en tolueno, 1.5 ml, 3 mmol). El autoclave se presurizó a 8 bar de presión de etileno y se calentó a 50 ° C.

15 Un catalizador (0.02mmol), preparado como se describió en el Ejemplo 8, después se inyectó como una pasta en 10 ml tolueno. Casi inmediatamente, una pasta de un catalizador de Ziegler (0.05g), preparada de acuerdo con el documento US 5470812, ejemplo A, se inyectó como una pasta en 10 ml de tolueno. Se ejecutó la reacción durante 1 hora a 8 bar de presión de etileno y 50°C, después de lo cual se descargaron gases de etileno e isobutano. El polímero resultante se lavó con HCl acuoso diluido y luego con metanol y se secó al vacío. La masa de polímero recuperado fue 36.0 g. La espectroscopia de RMN del polímero muestra la presencia de ramificaciones de butilo, que indica que se produjo un copolímero de etileno/1-hexeno.

20 **Ejemplo 22**

(Co)polimerización of Etileno

25 Se preparó un catalizador de polimerización (0.01mmol) como se describió en el Ejemplo 9 en 40 ml de tolueno. En un tubo de Schlenk separado, se disolvió [rac-(etileno puenteado bis indenil)dicloruro de zirconio] (mg, 0.01mmol) en 10 ml de tolueno y se añadió MMAO (7ml, 10.0 mmol, 1000 equivalentes). Esta segunda solución se añadió a través de canula a la pasta del catalizador soportado y la pasta resultante agitada bajo una atmósfera de etileno a 1 bar. Se ejecutó la reacción durante 60 minutos durante el cual el recipiente se dejó abierto a un suministro de etileno a 1 bar. Luego se destruyeron los catalizadores mediante adición cuidadosa de 50 ml de HCl acuoso diluido. Luego se agregaron fracciones orgánicas y acuosas a 500 ml de acetona, que causó la precipitación del polímero producido.

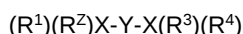
El polímero se lavó con otras partes de acetona y se secó bajo vacío. La masa de polímero recuperado fue 3.4 g. La espectroscopia de RMN del polímero muestra la presencia de ramificaciones de butilo, que indica que se produjo un copolímero de etileno/1-hexeno.

REIVINDICACIONES

1. Catalizador que comprende

(a) una fuente de cromo;

5 (b) un ligando que contiene al menos un átomo de fósforo unido a al menos un grupo hidrocarbilo o heterohidrocarbilo que tiene un sustituyente polar, pero que excluye el caso donde todos dichos sustituyentes polares son grupos fosfano, arsano o stibano, donde dicho ligando tiene la fórmula



en la que

10 X es fosforo;

Y es 1,2-fenileno, 1,3-propano, 1,2-catechol, 1,2- dimetilhidracina, o -N(R⁵)-donde R⁵ es hidrógeno, hidrocarbilo o hidrocarbilo sustituido.

15 R¹, R², R³ y R⁴ son seleccionados independientemente de metilo, etilo, etilenilo, propilo, butilo, ciclohexilo, bencilo, fenilo, tolilo, xililo, mesitilo, bifenilo, naftilo, antracenilo, metoxi, etoxi, fenoxi (es decir -OC₆H₅), toliloxi (es decir -OC₆H₄(CH₃)), xililoxi, mesitiloxi, dimetilamino, dietilamino, metiletilamino, tiometilo, tiofenilo, trimetilsililo o dimetilhidrazilo,

y en las que los sustituyentes polares son seleccionados independientemente de metoxi, etoxi, isopropoxi, alcoxi C₃-C₂₀, fenoxi, pentafluorofenoxi, trimetilsiloxi, dimetilamino, metilsulfanilo, tosilo, metoximetilo, metiltiometilo, 1,3-oxazolilo, metoximetoxi, hidroxilo, amino, sulfato, nitro, fosfano, arsano y stibano, y

20 (c) un activador.

2. El catalizador de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el catalizador es soportado.

3. El catalizador de acuerdo con la reivindicación 2, en la que el soporte es seleccionado de sílice, alúmina, MgCl₂, zirconia, polietileno, polipropileno, poliestireno o poli(aminoestireno).

25 4. El catalizador de acuerdo con cualquier reivindicación anterior en la que aquellos de R¹ a R⁴ que tienen sustituyentes polares son cada uno fenilo sustituido independientemente, naftilo sustituido o grupos antracenilo sustituidos.

5. El catalizador de acuerdo con la reivindicación 4 en la que los de R¹ a R⁴ que tienen sustituyentes polares son cada uno independientemente o-metoxi fenilo u o-metoximetoxi fenilo.

6. El catalizador de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores en la que todos de R¹ a R⁴ independientemente tienen un sustituyente polar que no es un grupo fosfano, arsano o stibano.

30 7. El catalizador de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores en la que Y es -N(R⁵)-, y R⁵ es hidrógeno, alquilo C₁-C₆ o fenilo.

8. El catalizador de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en las que el componente (b) se selecciona de entre los siguientes:



35 (2-metoxifenil)₂PN(Me)P(fenil)₂



(2-isopropoxifenil)₂PN(Me)P(2-isopropoxifenil)₂

(2-hidroxifenil)₂PN(Me)P(2-hidroxifenil)₂

(2-nitrofenil)₂PN(Me)P(2-nitrofenil)₂

(2,3-dimetoxifenil)₂PN(Me)P(2,3-dimetoxifenil)₂

5 (2,4-dimetoxifenil)₂PN(Me)P(2,4-dimetoxifenil)₂

(2,6-dimetoxifenil)₂PN(Me)P(2,6-dimetoxifenil)₂

(2,4,6-trimetoxifenil)₂PN(Me)P(2,4,6-trimetoxifenil)₂

(2-dimetoxifenil)(2-metilfenil)PN(Me)P(2-metilfenil)₂

[2-(dimetilamino)fenil]₂PN(Me)P[2-(dimetilamino)fenil]₂

10 (2-metoximetoxifenil)₂PN(Nxe)P(2-metoximetoxifenil)₂

(2-metoxifenil)₂PN(Etil)P(2-metoxifenil)₂

(2-metoxifenil)₂PN(Fenil)P(2-metoxifenil)₂

(2-metoxifenil)₂PN(Me)N(Me)P(2-metoxifenil)₂

15 9. El catalizador de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en las que el componente (c) se selecciona de 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, alumoxanos, eterato del ácido tetrafluorobórico, tetrafluoroborato de plata, hexafluoroantimonato de sodio, boroxinas, NaBH₄, trimetilboro, trietilboron, dimetilfenilamoniotetra(fenil)borato, tritiltetra(fenil)borato, trifenilboro, dimetilfenilamonio tetra(pentafluorofenil)borato de, tetrakis de sodio[(bis -3,5-trifluorometil) fenil]borato, H+(OEt)₂[(bis-3,5-trifluorometil)fenil]borato, tritiltetra (pentafluorofenil)borato y tris(pentafluorofenil)boro, o mezclas de los mismos.

20 10. El catalizador para la formación de trímeros y polimerización de 1-olefinas, que comprende un catalizador de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores y uno o más catalizadores (d) adecuados para la polimerización u oligomerización de olefinas.

25 11. El catalizador de acuerdo con la reivindicación 10, en el que el catalizador (d) se selecciona de catalizadores de Ziegler-Natta, catalizadores de metaloceno, catalizadores de monociclopentadienilo o de "geometría restringida", catalizadores de óxido de cromo soportado activado por calor, catalizadores de metales de transición tardíos y catalizadores de polimerización de sitio único.

30 12. El catalizador de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que tiene una productividad de formación de trímeros de al menos 15000 g de producto por mmol de catalizador por hora, preferiblemente al menos 30000 g de producto por mmol de catalizador por hora, a una temperatura de 110°C o menos y una presión parcial de etileno de 21 bar o menos.

35 13. El catalizador para la formación de trímeros de olefinas que comprende un catalizador de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la productividad del catalizador disminuye a una rata de menos del 10% por hora.

14. El catalizador para la formación de trímeros de etileno que comprende un catalizador de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-12, que tiene una productividad de formación de trímeros de al menos 15000 g de producto por mmol de catalizador por hora, preferiblemente al menos 30000 g de producto por mmol de catalizador por hora, a una temperatura de 110°C o menos y una presión parcial de etileno de 21 bar o menos.

40 15. El catalizador de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 12 a 14 que está soportado, preferiblemente sobre un soporte seleccionado de sílice, alúmina, MgCl₂, zirconia, polietileno, polipropileno, poliestireno o poli(aminoestreno).

16. El proceso para la formación de trímeros de olefinas, que comprende poner en contacto una olefina monomérica o una mezcla de olefinas bajo condiciones de formación de trímeros con un catalizador que comprende

(a) una fuente de cromo;

(b) un ligando que contiene al menos un átomo de fósforo unido a al menos un grupo hidrocarbilo o heterohidrocarbilo que tiene un sustituyente polar, pero que excluye el caso donde todos dichos sustituyentes polares son grupos fosfano, arsano o stibano, donde dicho ligando tiene la fórmula

5 $(R^1)(R^2)X-Y-X(R^3)(R^4)$

en la que

X es fosforo;

Y es 1,2-fenileno, 1,3-propano, 1,2-catechol, 1,2-dimetilhidracina o -N(R⁵)-donde R⁵ es hidrógeno, hidrocarbilo o hidrocarbilo sustituido.

10 R¹, R², R³ y R⁴ son seleccionados independientemente de metilo, etilo, etilenilo, propilo, butilo, ciclohexilo, bencilo, fenilo, toliilo, xililo, mesitilo, bifenilo, naftilo, antraceno, metoxi, etoxi, fenoxi (es decir, -OC₆H₅), toliloxi (es decir, -OC₆H₄(CH₃)), xililoxi, mesitiloxi, dimetilamino, dietilamino, metiletilamino, tiometilo, tiofenilo, trimetilsililo o dimetilhidrazilo,

15 y en en las que los sustituyentes polares se seleccionan independientemente de metoxi, etoxi, isopropoxi, alcoxi C₃-C₂₀, fenoxi, pentafluorofenoxi, trimetilsiloxi, dimetilamino, metilsulfanilo, tosilo, metoximetilo, metiltiometilo, 1,3-oxazolilo, metoximetoxi, hidroxilo, amino, sulfato, nitro, fosfano, arsano y stibano, y

(c) un activador.

17. El proceso de acuerdo con la reivindicación 16, en la que el catalizador es como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1, 2 o 3-9.

20 18. El proceso de acuerdo con las reivindicaciones 16 o 17, en el que la olefina o la mezcla de olefinas se pone en contacto adicionalmente con un catalizador adicional (d) adecuado para la polimerización u oligomerización de olefinas, de forma que los productos de formación de trímeros se incorporan en un polímero superior u otro producto químico.

19. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 16 a 18, en las que la olefina monomérica es etileno.

25 20. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 16 a 18, en las que la mezcla de las olefinas comprende etileno y uno o más monoolefina C₃-C₃₆.

21. El proceso de acuerdo con la reivindicación 20, en la que la monoolefina C₃-C₃₆ es una monoolefina C₄-C₂₀.

22. El proceso de acuerdo con la reivindicación 21, en el que la monoolefina C₄-C₂₀ comprende buteno, hexeno, deceno, una olefina C₁₂ o una olefina C₁₄.

30 23. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 16 a 22, en la que la temperatura de reacción es menos de 100°C, y/o la presión de reacción es menor a 30barg.

24. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 16 a 23, en las que el tiempo de residencia en el reactor de polimerización es menos de 4 horas, preferiblemente menos de 3 horas.

35 25. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 16 a 24, en las que las condiciones de reacción son fase de solución, fase de pasta o fase de gas.

26. El proceso de acuerdo con la reivindicación 25 en la que la reacción se realiza bajo condiciones de lecho fluidizado en fase gaseosa.

27. El proceso de acuerdo con la reivindicación 18, en la que el reactor de formación de trímeros está corriente arriba o corriente abajo de al menos un reactor de polimerización u oligomerización.

40 28. El proceso de acuerdo con la reivindicación 18, en la que el reactor de formación de trímeros se incorpora en el bucle de reacción de al menos un reactor de polimerización u oligomerización.

29. El proceso de acuerdo con la reivindicación 28, en la que el reactor de formación de trímeros se incorpora en una corriente lateral tomada de dicho bucle de reacción.

30. El proceso de acuerdo con la reivindicación 18, en la que el producto de la reacción de formación de trímeros se produce en o se introduce en al menos un reactor de polimerización u oligomerización.

5 31. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 18 y 27 - 28, en las que al menos un producto de reacción de formación de trímeros se separa del resto de los productos de reacción de formación de trímeros antes de la (re)introducción en el reactor de polimerización u oligomerización.

32. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 16 a 31, en las que la reacción de formación de trímeros se realiza en la presencia de hidrógeno y/o una fuente de haluro.