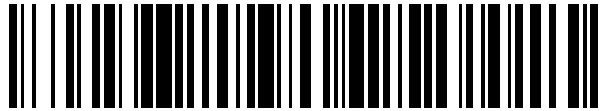


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 686 594**

51 Int. Cl.:

B01J 31/24 (2006.01)
B01J 31/18 (2006.01)
B01J 37/00 (2006.01)
C07C 2/32 (2006.01)
C07C 2/36 (2006.01)
C08F 10/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.05.2008 PCT/IB2008/052023**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **04.12.2008 WO08146215**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.05.2008 E 08751301 (6)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.07.2018 EP 2155391**

54 Título: **Activación en dos etapas de catalizador de oligomerización y oligomerización de compuestos olefinicos en presencia de un catalizador de oligomerización activado de ese modo**

30 Prioridad:

28.05.2007 ZA 200704337

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
18.10.2018

73 Titular/es:

**SASOL TECHNOLOGY (PTY) LIMITED (100.0%)
1 Sturdee Road, Rosebank
2196 Johannesburg, ZA**

72 Inventor/es:

**DIXON, JOHN, THOMAS;
MORGAN, DAVID, HEDLEY;
MAUMELA, HULISANI;
NONGODLWANA, PALESA y
WILLEMSE, JOHANNES, ALEXANDER**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 686 594 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

Activación en dos etapas de catalizador de oligomerización y oligomerización de compuestos olefínicos en presencia de un catalizador de oligomerización activado de ese modo

Campo de la invención

- 5 La presente invención se refiere a la oligomerización de compuestos olefínicos en presencia de un catalizador de oligomerización activado en dos etapas por medio de dos activadores de catalizador.

Técnica anterior

- 10 Se conoce un número de diferentes tecnologías de oligomerización diferentes para producir α -olefinas. Algunos de estos procedimientos, incluyendo el Procedimiento de Olefinas Superiores de Shell y las tecnologías de tipo Ziegler-Natta, se han resumido en el documento WO 04/056479 A1. El mismo documento también divulga que la técnica anterior (por ejemplo, el documento WO 03/053981 y el documento WO 02/04119) muestran que los catalizadores basados en cromo que contienen ligandos heteroaromáticos con heteroátomos tanto de fósforo como de nitrógeno, catalizan selectivamente la trimerización de etileno hasta 1-hexeno.

- 15 Los procedimientos en los que los metales de transición y ligandos heteroatómicos se combinan para formar catalizadores de trimerización, tetramerización, oligomerización y polimerización de compuestos olefínicos se han descrito en diferentes solicitudes de patente tales como los documentos WO 03/053890 A1; WO 03/053891; WO 03/054038; WO 04/056479 A1; WO 04/056477 A1; WO 04/056480 A1; WO 04/056478 A1; US 2005187418 A1; Solicitud de Patente de Estados Unidos Completa N°. 11/130.106; WO 05/123884 A2 y WO 05/123633 A1.

- 20 Los catalizadores utilizados en los procedimientos de trimerización, tetramerización, oligomerización o polimerización anteriormente mencionados incluyen todos uno o más activadores para generar la activación del catalizador. Dichos activadores son compuestos que generan un catalizador activo cuando se combinan con el catalizador.

- 25 Los activadores apropiados incluyen compuestos de organoaluminio, compuestos de boro, sales orgánicas, tales como metil litio y bromuro de metil magnesio, sales y ácidos inorgánicos, tales como eterato de ácido tetrafluorobórico, tetrafluoroborato de plata, hexafluoroantimoniato de sodio, activadores de aluminato, por ejemplo, perfluoro tributil aluminato de tritilo y similares.

Los compuestos de organoaluminio que actúan como activadores apropiados incluyen compuestos de alquilaluminio tales como trialquilaluminio y aluminóxanos.

- 30 Los activadores de aluminóxano se conocen bien en la materia y pueden prepararse mediante adición controlada de agua a un compuesto de alquilaluminio, tal como trimetilaluminio. En dichos procedimientos, los compuestos de alquilaluminio se hidrolizan, únicamente de forma parcial, para evitar o al menos reducir la formación de hidróxido de aluminio durante la preparación de los aluminóxanos. Los aluminóxanos comercialmente disponibles, por consiguiente, incluyen alquilaluminio que no ha reaccionado. El resultado es que los aluminóxanos comercialmente disponibles normalmente son mezclas de un aluminóxano y un alquilaluminio.

- 35 En la presente memoria descriptiva, el término "aluminóxanos" se usa para indicar un compuesto representado por medio de las fórmulas generales $(R^a-Al-O)_n$ y $R^b(R^c-Al-O)_n-AIR^d_2$, en las que R^a , R^b , R^c y R^d son independientemente un alquilo C_1-C_{30} o un radical de halo-alquilo, por ejemplo, metilo, etilo, propilo, butilo, 2-metil-propilo, pentilo, isopentilo, neopentilo, ciclopentilo, hexilo, isohexilo, ciclohexilo, heptilo, octilo, iso-octilo, 2-etil-hexilo, decilo, 2-fenil-propilo, 2-(4-fluorofenil)-propilo, 2,3-dimetil-butilo, 2,4,4-trimetil-pentil y dodecilo; y n tiene el valor de 2 a 50. Preferentemente, n es al menos 4.

La expresión "compuesto de organiluminio" se usa en la presente memoria para indicar un compuesto con al menos un grupo organilo unido a un átomo de aluminio.

La expresión compuesto olefínico, tal y como se usa en la presente memoria, indica una olefina o cualquier compuesto que incluya un enlace doble carbono-carbono.

- 45 Metilaluminóxano (MAO) es un activador común de catalizador de aluminóxano usado en la activación de catalizadores de oligomerización basados especialmente en Cr. A medida que se produce MAO por medio de la reacción de trimetilaluminio (TMA) con agua, de hecho, MAO comercialmente disponible es una mezcla de MAO y TMA. MAO modificado (MMAO) es otro activador común citado y MMAO comercialmente disponible también es una mezcla de MMAO y al menos dos compuestos de alquilaluminio diferentes.

- 50 Dependiendo de la tecnología de procedimiento usada por parte de los productos comerciales de aluminóxanos, los aluminóxanos comercialmente disponibles incluyen diversas concentraciones de alquilaluminios, y el solicitante no es consciente de los productos comerciales en los que el contenido de alquilaluminio como porcentaje del aluminio total que contienen los compuestos excede un 45 % en peso. El documento US 7.141.633 menciona que los alquilaluminóxanos comercialmente disponibles pueden contener típicamente aproximadamente un 10 % en peso,

pero opcionalmente hasta un 50 % en peso del trialkilaluminio de la composición. En el caso de una mezcla de MAO y TMA, esto significaría una fracción molar de TMA (los moles de alquilaluminio por cantidad molar total de aluminio) de aproximadamente 0,082 (un 8,2 % en peso), pero opcionalmente hasta 0,447 (un 44,65 % en peso). En base de relación molar de TMA:MAO (es decir, moles de Al presente en el TMA: moles de Al presentes en el MAO), esto implicaría una relación molar de aproximadamente 0,0896:1, pero opcionalmente hasta 0,8068:1.

Habiendo dicho esto, es importante hacer notar que existen ciertas conclusiones contradictorias sobre el papel y efecto de TMA residual en MAO sobre la polimerización catalizada por metaloceno de etileno en la bibliografía abierta. Por ejemplo, Michiels et al. *Macromol. Symp.*, 97, 1995, 171-183 investigaron los efectos de los cocatalizadores en las actividades de polimerización de etileno para los sistemas de Cp_2ZrCl_2 que son el resultado de la mezcla de AlR_3 ($R = Me, Et, iBu$) con MAO a diferentes relaciones molares. Los resultados muestran un aumento de la actividad para relaciones crecientes de TMA:MAO hasta 0,3:0,5. Las actividades de polimerización disminuyeron a relaciones elevadas. Rasconi et al. *Macromolecules*, 1990, 23, 4489-4491 sugiere que el cocatalizador del sistema de metaloceno-MAO es realmente TMA, ya que MAO actúa como vehículo soluble-activador del par iónico formado. Mediante el uso de espectroscopia de RMN, Tritto et al. *Macromolecules*, 26(26), 1993, por otra parte, demostraron que MAO es un agente alquilante mejor que TMA y que MAO produce los centros activos como especies de tipo catiónico en los catalizadores de metaloceno. Al contrario que Michiels et al. *Macromol. Symp.*, 97, 1995, 171-183, Chien et al., *J. Polym. Sci., Parte A, Polym. Chem.*, 1991, 29, 459 mostraron que la actividad y el peso molecular del polímero disminuyen cuando el contenido de TMA aumenta, mientras que Reddy *Macromolecules*, 1993, 26, 1180 de nuevo descubrió actividades mejoradas tras la adición de TMA a MAO para la polimerización de etileno usando sistemas de catalizador de circonoceno. En todas estas publicaciones, MAO y TMA se premezclaron antes del contacto con el catalizador de metal de transición.

Los activadores de aluminóxano son costosos hasta el punto que afectan significativamente a la rentabilidad del procedimiento de las tecnologías de oligomerización de olefinas que utilizan esta clase de activadores. Los inventores de la presente invención han descubierto un modo de reducir la cantidad de aluminóxano necesario para su uso en la activación de los catalizadores de oligomerización mediante la utilización, de manera específica de la presente invención, un compuesto menos costoso, concretamente trialkilaluminio como componente de activador adicional para la reacción.

Los inventores de la presente solicitud también han demostrado que el resultado deseable anteriormente mencionado no se puede lograr mediante la adición simple de más alquilaluminio a un activador de aluminóxano (que generalmente ya incluye cierto alquilaluminio) y a continuación añadir esta mezcla/combinación de activador (como en los ejemplos de la bibliografía abierta anteriores) a un catalizador de oligomerización. Adoptando este procedimiento, se ha demostrado que la actividad del catalizador se reduce y también se ha demostrado que el uso de un catalizador de oligomerización que se ha activado por medio de dicha combinación conduce a la formación de más sólidos (polietileno (PE) y ceras) en comparación con un procedimiento en el que no se añade alquilaluminio adicional al activador. Esto se ilustra por medio de los ejemplos comparativos con dos activadores de aluminóxano diferentes, MAO-20 Alq y MMAO-3A (véase el ejemplo comparativo 3 siguiente).

De la manera más sorprendente, no obstante los inventores de la presente invención han descubierto un procedimiento de uso de una cantidad reducida de aluminóxano y este alquilaluminio menos costoso en una activación de dos etapas de un catalizador de oligomerización que conduce a una mayor actividad del catalizador y/o menor formación de sólidos. Usando este enfoque, el requisito total de Al:Cr para la catálisis eficaz también se reduce.

Divulgación de la invención

La invención se divulga en y por medio de las reivindicaciones adjuntas.

Se proporciona un procedimiento para generar un producto oligomérico por medio de oligomerización de al menos un compuesto olefínico mediante el contacto de al menos un compuesto olefínico con un catalizador de oligomerización y un activador de catalizador que incluye dos componentes, concretamente:

- (i) un primer componente de activador seleccionado entre el grupo que consiste en aluminóxano y una mezcla de al menos un aluminóxano y al menos un compuesto de organilaluminio; y
- (ii) un segundo componente de activador que es un compuesto de organilaluminio;

estando dicho procedimiento caracterizado por que el catalizador de oligomerización se pone en contacto primero con uno del primer componente de activador o el segundo componente de activador del activador de catalizador, y la mezcla resultante se pone en contacto posteriormente con el otro del primer componente de activador o el segundo componente de activador del activador de catalizador.

El procedimiento de oligomerización para generar un producto oligomérico es preferentemente un procedimiento de trimerización para generar un producto trimérico mediante la utilización de un catalizador de trimerización o un procedimiento de tetramerización para generar un producto tetramérico mediante la utilización de un catalizador de tetramerización. Además, se proporciona un procedimiento de activación de un catalizador de oligomerización mediante el contacto del catalizador con un activador de catalizador que incluye dos componentes, en concreto:

- (i) un primer componente de activador seleccionado entre el grupo que consiste en aluminóxanos y una mezcla de al menos un aluminóxano y al menos un compuesto de organilaluminio; y
- (ii) un segundo componente de activador que es un compuesto de organilaluminio;

5 estando dicho procedimiento caracterizado por que el catalizador de oligomerización se pone en contacto primero con uno del primer componente de activador o el segundo componente de activador del activador de catalizador, y la mezcla resultante se pone en contacto posteriormente con el otro del primer componente de catalizador o el segundo componente de catalizador del activador de catalizador.

Preferentemente, el catalizador de oligomerización es un catalizador de trimerización o un catalizador de tetramerización.

10 Primer componente de activador

El primer componente es preferentemente una combinación de un aluminóxano y al menos un compuesto de organilaluminio. Preferentemente, esta combinación incluye al menos un 25 % (preferentemente un 30 %, y lo más preferentemente un 35 %) de compuesto de organilaluminio en base molar de la cantidad molar total de compuestos de aluminóxano y organilaluminio.

15 El aluminóxano puede ser cualquier aluminóxano apropiado. El aluminóxano puede ser un alquilaluminóxano y puede estar seleccionado entre el grupo que consiste en metilaluminóxano (MAO) y metilaluminóxano modificado (MMAO). Los metilaluminóxanos modificados (productos comerciales de Akzo-Nobel) contienen grupos de modificador tales como grupos isobutilo o n-octilo, además de los grupos metilo.

20 El MMAO puede ser cualquier MMAO apropiado y puede estar seleccionado entre el grupo que consiste en MMAO-3A, MMAO-7, MMAO-12 y MMAO-20.

Preferentemente, el compuesto de organilaluminio es un compuesto de aluminio con al menos un (pero, preferentemente tres) grupos organilo unidos a un átomo central de aluminio. Preferentemente, el uno o más (pero preferentemente todos los tres) de los grupos organilo son grupos de hidrocarbilo o heterohidrocarbilo. Preferentemente, dichos grupos de organilo son grupos de hidrocarbilo. De acuerdo con la invención, el compuesto de organilaluminio es trialquilaluminio. El trialquilaluminio puede estar seleccionado entre el grupo que consiste en trimetilaluminio (TMA), trietilaluminio (TEA), tri-n-propilaluminio (TPA), triisopropilaluminio (TIPA), triisobutilaluminio (TIBA), tri-n-butilaluminio (TBA), tri-n-hexilaluminio (THA), tri-(2,3-dimetilbutil)-aluminio, tri-n-octilaluminio (TOA) y triisooctilaluminio (TIOA), o mezclas de los mismos. Preferentemente, el trialquilaluminio es TMA y TIBA.

25 Segundo componente de activador

30 Preferentemente, el compuesto de organilaluminio es un compuesto de aluminio con al menos un (pero preferentemente tres) grupos organilo unidos a un átomo central de aluminio. Preferentemente, el uno o más (pero preferentemente todos los tres) de los grupos de organilo son grupos de hidrocarbilo o heterohidrocarbilo. Preferentemente, dichos grupos organilo son grupos de hidrocarbilo. De acuerdo con la invención, el compuesto de organilaluminio es un trialquilaluminio. El trialquilaluminio puede estar seleccionado entre el grupo que consiste en trimetilaluminio (TMA), trietilaluminio (TEA), tri-n-propilaluminio (TPA), triisopropilaluminio (TIPA), triisobutilaluminio (TIBA), tri-n-butilaluminio (TBA), tri-n-hexilaluminio (THA), tri-(2,3-dimetilbutil)-aluminio, tri-n-octilaluminio (TOA) y triisooctilaluminio (TIOA), o mezclas de los mismos. Preferentemente, el trialquilaluminio es TMA.

35 Contacto del catalizador con los componentes de activador

40 En una realización de la invención, el catalizador de oligomerización se puede poner en contacto primero con el segundo componente de activador y la mezcla resultante se puede poner en contacto posteriormente con el primer componente de activador.

En una realización preferida de la invención, el catalizador de oligomerización se pone en contacto en primer lugar con el primer componente de activador y la mezcla resultante se pone en contacto posteriormente con el segundo componente de activador.

45 Concentración del compuesto de organoaluminio

El compuesto de organoaluminio se puede añadir a la mezcla de reacción, tras la adición del aluminóxano, de forma que la relación molar de aluminóxano:organilaluminio añadido sea menor de 1:0,10. Preferentemente, la relación molar de aluminóxano:organilaluminio añadido es menor de 1:0,15, más preferentemente menor de 1:0,20.

Producto oligomérico

50 El producto oligomérico puede ser una olefina, o un compuesto que incluye un resto olefínico. Preferentemente, el producto oligomérico incluye una olefina, más preferentemente una olefina que contiene un doble enlace carbono-carbono, y preferentemente incluye una α -olefina. La olefina puede incluir hexeno, preferentemente 1-hexeno, alternativamente o adicionalmente incluye octeno, preferentemente 1-octeno. En una realización preferida de la

invención, el producto olefínico incluye una mezcla de hexeno y octeno, preferentemente una mezcla de 1-hexeno y 1-octeno.

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

Preferentemente, el producto contiene al menos un 35 % en masa de dicha olefina, preferentemente α -olefina, pero puede ser más de un 40 %, un 50 % o incluso un 60 % en masa.

El producto olefínico puede ser ramificado, pero preferentemente es no ramificado.

10 Oligomerización

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

15 El procedimiento puede ser una oligomerización de dos o más compuestos olefínicos diferentes para producir un oligómero que contiene el producto de reacción de dos o más compuesto olefínicos diferentes. Preferentemente, no obstante, la oligomerización (preferentemente la trimerización y/o tetramerización) comprende la oligomerización de un compuesto olefínico de monómero individual.

En una realización preferida de la invención, el procedimiento de oligomerización es una oligomerización de una α -olefina individual para producir una α -olefina oligomérica. Preferentemente, comprende la trimerización y/o tetramerización de etileno, preferentemente hasta 1-hexeno y/o 1-octeno.

20 Compuesto olefínico objeto de oligomerización

El compuesto olefínico objeto de oligomerización puede comprender un compuesto olefínico o una mezcla de compuestos olefínicos. En una realización de la invención, puede comprender una olefina individual.

25 La olefina puede incluir múltiples enlaces doble carbono-carbono, pero preferentemente comprende un solo enlace doble carbono-carbono. La olefina puede comprender una α -olefina con 2 a 30 átomos de carbono, preferentemente 2 a 10 átomos de carbono. El compuesto olefínico puede estar seleccionado entre el grupo que consiste en etileno, propeno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno y 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno, 3-metil-1-buteno, 3-metil-1-penteno, 4-metil-1-penteno, estireno, p-metil estireno, 1-dodeceno o combinaciones de los mismos. Preferentemente, comprende etileno o propeno, preferentemente etileno. El etileno se puede usar para producir hexeno y/u octeno, preferentemente 1-hexeno y/u 1-octeno.

30 Catalizador de oligomerización

El catalizador de oligomerización de acuerdo con la invención, es tal y como se divulga en la reivindicación 1. En una realización de la invención, el catalizador de oligomerización incluye una combinación de

- i) una fuente de metal de transición que es cromo; y
- ii) un compuesto de ligadura de fórmula

35
$$(R^1)_m X^1 (Y) X^2 (R^2)_n$$

en la que: X^1 y X^2 son ambos P;
Y es un grupo de unión entre X^1 y X^2 ;

m y n son independientemente 0, 1 o un número entero mayor; y

40 R^1 y R^2 son independientemente hidrógeno, un grupo hidrocarbilo o un grupo heterohidrocarbilo, siendo R^1 igual o diferente cuando $m > 1$, y
siendo R^2 igual o diferente cuando $n > 1$.

En la presente memoria descriptiva, el grupo heterohidrocarbilo es un grupo hidrocarbilo que incluye al menos un heteroátomo (que no es H o C). Fuente de metal de transición (i):

45 La fuente de metal de transición puede ser cualquier sal inorgánica, sal orgánica, compuesto de coordinación o complejo organometálico. La fuente de metal de transición es una fuente de cromo y preferentemente está seleccionada entre el grupo que consiste en acetilacetato de cromo (III) (en la presente memoria también $Cr(acac)_3$), $Cr(2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptadionato)_3$ (en la presente memoria también $Cr(TMHD)_3$), 2-etilhexanoato de cromo (III) (en la presente memoria también $Cr(2-EH)_4$), tris-tetrahidrofurano de tricloruro de cromo; (benceno)tricarbonil cromo; octanoato de cromo (III); cromo hexacarbonilo; y naftenato de cromo (III).
50 Preferentemente, es acetilacetato de cromo (III).

Compuesto de ligadura:

X^1 y/o X^2 puede ser un donante potencial de electrones para la coordinación con el metal de transición denominado en (i).

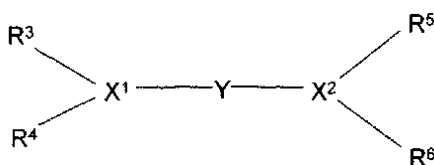
Un donante de electrones se define como una entidad que dona electrones usados en la formación de enlace químico, incluyendo el enlace covalente dativo.

5 X^1 e X^2 son iguales y ambos son P.

Se aprecia que m y n dependen de factores tales como la valencia y el estado de oxidación de X^1 y X^2 , la formación de enlace de Y con X^1 y X^2 , respectivamente, y la formación de enlace de R^1 y R^2 con X^1 y X^2 , respectivamente. Preferentemente, ni m ni n son 0.

10 Preferentemente, el compuesto de ligadura es un ligando bidentado o tridentado, preferentemente un ligando bidentado.

Preferentemente, el compuesto de ligadura es de fórmula



en la que Y es como se ha definido anteriormente; tanto X^1 como X^2 son P.

15 Uno o más de R^3 a R^6 puede ser un grupo hidrocarbilo sustituido o un grupo heterohidrocarbilo sustituido, que es al menos un sustituyente unido al grupo de hidrocarbilo o grupo heterohidrocarbilo. En la presente memoria descriptiva, un sustituyente con referencia a los compuestos unidos a X^1 y/o X^2 es un resto (excluyendo H) que está unido a una estructura lineal o una estructura cíclica unida a X^1 y/o X^2 , pero el sustituyente no forma parte de la estructura lineal o cíclica. La estructura lineal o cíclica puede estar seleccionada entre el grupo que consiste en hidrocarbilo lineal, hidrocarbilo cíclico y grupo de heterohidrocarbilo cíclico. El hidrocarbilo lineal puede incluir etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, etenilo, propenilo, butenilo, pentenilo, hexenilo, heptenilo, octenilo, nonenilo, decenilo, etinilo, propinilo, butinilo, pentinilo, hexinilo, heptinilo, octinilo, noninilo y decinilo. El hidrocarburo cíclico puede incluir ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, ciclooctilo, ciclonoñilo, ciclodecilo, ciclopentenilo, ciclohexenilo, ciclo-octenilo, fenilo, ciclopentadienilo, naftalenilo, norbornilo, adamantilo, fenantrenilo, antraceno, fenaleno, tetrahidronaftalenilo, decalinilo, indenilo y tetrahidroindenilo. El heterohidrocarbilo cíclico puede incluir tetrahidrofuranilo, tetrahidrotiofeno, pirrolideno, piperidino, pirrolino, oxazolilo, tiazolilo, furanilo, tiofeno, pirazolilo, imidazolilo, benzofuranilo, cumarinilo e indolilo.

20

25

R^3 a R^6 también pueden estar seleccionados entre un grupo de metallocenos tales como grupo ferroceno, circonoceno y titanoceno.

30 Preferentemente, ninguno de R^3 a R^6 son aromáticos con un átomo de anillo de la estructura de anillo aromático unida a cualquiera de X^1 y X^2 y con un sustituyente polar como átomo que no es de anillo unido a un átomo de anillo de la estructura de anillo aromática adyacente al átomo de anillo unido a X^1 o X^2 .

En la presente memoria descriptiva, un sustituyente polar es un sustituyente con momento dipolar inducido o eléctrico permanente y un sustituyente no polar es un sustituyente sin momento dipolar inducido o eléctrico permanente.

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

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

45

Preferentemente, ninguno de los R^3 a R^6 aromáticos tiene un sustituyente no polar como átomo que no es de anillo unido a un átomo de anillo de la estructura de anillo aromático adyacente al átomo de anillo unido a X^1 o X^2 . Preferentemente, todos los R^3 a R^6 son compuestos aromáticos no sustituidos. R^3 a R^6 pueden estar seleccionados independientemente entre el grupo que consiste en un compuesto no aromático; un compuesto aromático; y un

compuesto heteroaromático. Preferentemente, cada uno de R^3 a R^6 es un compuesto aromático o heteroaromático, más preferentemente un compuesto aromático (incluyendo un compuesto aromático sustituido). El compuesto aromático (o compuesto aromático sustituido) puede comprender fenilo o un fenilo sustituido.

5 Los ejemplos de sustituyentes no polares apropiados incluyen, pero sin limitación, 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.

10 Uno cualquiera de R^3 a R^6 puede estar unido independientemente a uno o más de cada uno de ellos, o a Y para formar una estructura cíclica.

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

15 En otra realización de la invención, R^3 a R^6 son iguales o diferentes y cada uno es un grupo hidrocarbilo, o un grupo heterohidrocarbilo, con la condición de que al menos uno de R^3 a R^6 contenga un sustituyente polar en un átomo de carbono, pero ninguno de R^3 a R^6 contenga un sustituyente polar sobre el átomo de carbono de R^3 a R^6 adyacente al átomo de carbono unido a X^1 o X^2 . Uno o más de todos los R^3 a R^6 puede estar seleccionado independientemente entre el grupo que consiste en un compuesto no aromático sustituido; un compuesto aromático sustituido; y un compuesto heteroaromático sustituido. Preferentemente, cada uno de R^3 a R^6 es un compuesto heteroaromático sustituido o aromático sustituido, más preferentemente un compuesto aromático sustituido. El compuesto aromático sustituido puede comprender un fenilo sustituido. En una realización de la invención al menos dos (pero preferentemente todos) de R^3 a R^6 son aromáticos con un átomo de anillo de la estructura de anillo aromático unida a X^1 o X^2 , pero preferentemente no más de dos de dichos R^3 a R^6 aromáticos tienen un sustituyente como átomo que no es de anillo unido a un átomo de anillo de la estructura de anillo aromático adyacente al átomo de anillo unido a X^1 o X^2 .

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

Los sustituyentes polares apropiados pueden ser metoxi, etoxi, isopropoxi, alcoxi C_3 - C_{20} , fenoxi, metoximetilo, metiltiommetilo, 1,3-oxazolilo, metoximetoxi, hidroxilo, amino, pentafluorofenoxi, tosilo, metilsulfanilo, trimetilsiloxi, dimetilamino, sulfato, nitro, haluros o similares.

30 En otra realización de la invención, dos o más de R^3 a R^6 tienen un sustituyente unido al átomo adyacente al átomo unido a X^1 o X^2 . Preferentemente, dichos sustituyentes son sustituyentes no polares. En una realización de la invención, al menos dos (pero preferentemente todos) de R^3 a R^6 son aromáticos con un átomo de anillo de la estructura de anillo aromático unida a X^1 o X^2 , y preferentemente al menos dos (preferentemente todos) de dicho R^3 a R^6 aromático tienen un sustituyente no polar diferente de H como átomo que no es de anillo unido a un átomo de anillo de la estructura de anillo aromático adyacente al átomo de anillo unido a X^1 o X^2 .

35 Y puede estar seleccionado entre el grupo que consiste en un grupo de engarce orgánico tal como hidrocarbilenilo, hidrocarbilenilo sustituido, heterohidrocarbilenilo y un heterohidrocarbilenilo sustituido; un grupo de engarce inorgánico que comprende un espaciador de enlazador de átomo individual o de dos átomos, y un grupo que comprende metileno, dimetilmetileno, etileno, eten-1,2-diilo, propan-1,2-diilo, propan-1,3-diilo, ciclopropan-1,1-diilo, ciclopropan-1,2-diilo, ciclobutan-1,2-diilo, ciclopentan-1,2-diilo, ciclohexan-1,2-diilo, ciclohexan-1,1-diilo, 1,2-fenileno, naftalen-1,8-diilo, fenantren-9,10-diilo, fenantren-4,5-diilo, 1,2-catecolato, 1,2-diarilhidrazin-1,2-diilo (-N(Ar)-N(Ar)- en la que Ar es un grupo arilo), 1,2-alquilhidrazin-1,2-diilo (-N(Alk)-N(Alk)- en la que Alk es un grupo alquilo), -B(R^7)-, -Si(R^7)₂-, -P(R^7)- y -N(R^7)- en la que R^7 es hidrógeno, un hidrocarbilo o heterocarbilo o halógeno. Preferentemente, Y puede ser -N(R^7)- y R^7 puede estar seleccionado entre el grupo que consiste en hidrógeno, alquilo, alquilo sustituido, arilo, arilo sustituido, ariloxi, ariloxi, ariloxi sustituido, halógeno, alcocarbonilo, carboniloxi, alcoxi, aminocarbonilo, carbonilamino, dialquilamino, grupos sililo o derivados del mismo y arilo sustituido con cualquiera de estos sustituyentes. Preferentemente R^7 puede ser un grupo hidrocarbilo o heterohidrocarbilo u organoheterilo. R^7 puede ser metilo, etilo, propilo, isopropilo, ciclopropilo, alilo, butilo, butilo terciario, sec-butilo, ciclobutilo, pentilo, isopentilo, 1,2-dimetilpropilo (3-metil-2-butilo), 1,2,2-trimetilpropilo (R/S-3,3-dimetil-2-butilo), 1-(1-metilciclopropil)-etilo, neopentilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, ciclo-octilo, decilo, ciclodecilo, 1,5-dimetilheptilo, 2-naftiletilo, 1-naftilmetilo, adamantilmetilo, 1-adamantilo, 2-adamantilo, 2-isopropilciclohexilo, 2,6-dimetilciclohexilo, ciclododecilo, 2-metilciclohexilo, 3-metilciclohexilo, 4-metilciclohexilo, 2-etilciclohexilo, 2-isopropilciclohexilo, 2,6-dimetil-ciclohexilo, exo-2-norbornanilo, isopinocampfenilo, dimetilamino, ftalimido, pirrolilo, trimetilsililo, dimetil-butilsililo terciario, 3-trimetoxilsilan-propilo, indanilo, ciclohexanemetilo, 2-metoxifenilo, 3-metoxifenilo, 4-metoxifenilo, 4-butilfenilo terciario, 4-nitrofenilo, (1,1'-bis(ciclohexil)-4,4'-metileno), 1,6-hexileno, 1-naftilo, 2-naftilo, N-morfolina, difenilmetilo, 1,2-difenil-etilo, feniletilo, 2-metilfenilo, 3-metilfenilo, 4-metilfenilo, 2,6-dimetil-fenilo, 1,2,3,4-tetrahidronaftilo, o un grupo 2-octilo.

Preferentemente Y incluye al menos dos, y preferentemente únicamente dos átomos en el enlace más corto entre X^1 y X^2 . Dichos dos átomos pueden formar parte de una estructura cíclica, alternativamente forman parte de una

estructura acíclica.

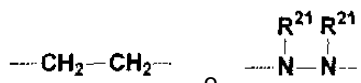
En una realización de la invención, Y es un resto de fórmula



- 5 en la que: Y¹ e Y² son independientemente CR¹⁹₂ o AR²⁰, en la que R¹⁹ y R²⁰ son independientemente hidrógeno, un grupo hidrocarbilo o un grupo heterociclocarbilo, y A está seleccionado entre el grupo que consiste en N, P, As, Sb y Bi. Preferentemente A es N. Se aprecia que en CR¹⁹₂, R¹⁹ puede ser el mismo o diferente.

Preferentemente R¹⁹ y R²⁰ son independientemente H o un grupo hidrocarbilo, preferentemente un alquilo.

Preferentemente, Y¹ e Y² son iguales. En una realización de la invención Y puede ser

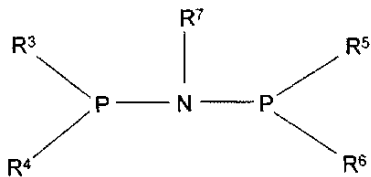


- 10 en la que cada R²¹ es independientemente un grupo hidrocarbilo, preferentemente un grupo alquilo.

En otra realización de la invención, Y no incluye un heteroátomo (que es un átomo diferente de H o C) como miembro de anillo de una estructura de anillo heteroaromática en el enlace más corto de Y entre X¹ y X². Y puede incluir al menos un heteroátomo (que no sea H o C) en el enlace más corto de Y entre X¹ y X² y preferentemente dicho heteroátomo es diferente de X¹ y X². Preferentemente, X¹ y X² son iguales y dicho heteroátomo es diferente de X¹ y X², preferentemente dicho heteroátomo es N.

- 15 Y puede incluir un primer átomo unido a X¹ y un átomo diferente unido a X², tal como el caso en el que Y es etilen(etan-1,2-diilo). Preferentemente, Y incluye o es un átomo individual unido tanto a X¹ como X².

Preferentemente, el compuesto de ligadura es de fórmula



- 20 en la que R³ a R⁷ son como se ha definido con anterioridad.

Preferentemente, cada uno de R³ a R⁶ es un alquilo (preferentemente metilo, etilo o isopropilo) o aromático (preferentemente fenilo o fenilo sustituido).

Los ejemplos no limitantes del compuesto de ligadura son (fenil)₂PN(propil)P(fenilo)₂.

- 25 (fenil)₂PN(ciclopentil)P(fenilo)₂;
 (fenil)₂PN(isopropil)P(fenilo)₂;
 (fenil)₂PN((4-*t*-butil)-fenil)P(fenilo)₂;
 (2-naftil)₂PN(metil)P(fenilo)₂;
 (2-metilfenil)(fenil)PN(isopropil)P(2-metilfenil)(fenilo);
 (etil)(fenil)P-1,2-bencen-P(etil)(fenilo);
 30 (4-metoxifenil)₂PN(isopropil)P(fenilo)₂;
 (2-metoxifenil)₂P-1,2-bencen-P(2-metoxifenilo)₂
 (fenil)₂PN(1,2-dimetilpropil)P(fenilo)₂;
 (fenil)₂PN(ciclopentil)P(fenilo)₂; (fenil)₂PN(ciclohexil)P(fenilo)₂;
 (fenil)₂PN(1-adamantil)P(fenilo)₂;
 35 (fenil)₂PN(2-adamantil)P(fenilo)₂;
 (fenil)₂PN(S-Chipros)P(fenilo)₂;
 (fenil)₂P-N(metil)-N-(isopropil)P(fenilo)₂;
 (fenil)₂P-N(metil)-N-(etil)P(fenilo)₂;
 (fenil)₂P-N(etil)-N-(etil)P(fenilo)₂;
 40 (2-isopropil)fenil)₂PN(metil)P(2-isopropilfenilo)₂ y
 (2-metoxifenil)₂PN(metil)P(2-metoxifenilo)₂.

- 45 El compuesto de ligadura puede incluir un resto polimérico para dar lugar al producto de reacción de la fuente del metal de transición y dicho compuesto de ligadura puede ser soluble a temperaturas elevadas e insoluble a temperaturas bajas, por ejemplo, 25 °C. Este enfoque puede permitir la recuperación del complejo a partir de la mezcla de reacción para re-utilización y se ha usado para otro catalizador, como se describe por parte de D.E.

Bergbreiter et al., J. Am. Chem. Soc., 1987, 109, 177-179. En una línea similar, estos catalizadores de metales de transición también se pueden inmovilizar por medio de unión del compuesto de ligadura a sílice, gel de sílice, polisiloxano o una cadena principal de alúmina como, por ejemplo, se demuestra por parte de C. Yuanyin et al., Chinese J. React. Pol., 1992, 1(2), 152-159 para la inmovilización de complejos de platino.

- 5 El compuesto de ligadura puede incluir múltiples unidades de ligando o derivados de las mismas. Los ejemplos no limitantes de dichos ligandos incluyen ligandos dendriméricos así como ligandos en los cuales las unidades de ligandos individuales están acopladas por medio de uno o más de los grupos R o por medio del grupo de engarce Y. Más específicamente, pero sin limitación, los ejemplos de dichos ligandos pueden incluir 1,2-di-(N(P(fenil)₂)₂)-benceno, 1,2-di-(N(P(fenil)₂)₂)-benceno, N(CH₂CH₂N(P(fenil)₂)₂)₃, 1,4-di-(P(fenil)N(metil)P(fenil)₂)-benceno, 1,2-di-(N(P(p-metoxifenil)₂)₂)-benceno, 1,4-di-(N(P(p-metoxifenil)₂)₂)-benceno, N(CH₂CH₂N(P(p-metoxifenil)₂)₂)₃ y 1,4-di-(P(p-metoxifenil)N(metil)P(p-metoxifenil)₂)-benceno.

Los compuestos de ligadura pueden prepararse usando procedimientos conocidos por el experto en la materia y procedimientos que forma parte del estado de la materia.

- 15 El catalizador de oligomerización se puede preparar *in situ*, es decir, en la mezcla de reacción en la que la reacción de oligomerización tiene lugar. Con frecuencia, el catalizador de oligomerización se puede preparar *in situ*. Alternativamente, el catalizador se puede preparar o se puede pre-formar de forma parcial.

La fuente del metal de transición y el compuesto de ligadura pueden combinarse (*in situ* o *ex situ*) para proporcionar cualquier relación molar, preferentemente una relación molar de metal de transición con respecto a compuesto de ligadura de aproximadamente 0,01:100 a 10 000:1, preferentemente de aproximadamente 0,1:1 a 10:1.

- 20 El procedimiento también incluye combinar una o más fuentes diferentes de metal de transición con uno o más compuestos de ligadura diferentes.

- El catalizador de oligomerización o sus componentes individuales, de acuerdo con la invención, pueden también inmovilizarse por medio de colocación de los mismos sobre un material de soporte, por ejemplo, sílice, alúmina, sílice-alúmina, zeolitas, MgCl₂, circonia, hectorita artificial o arcillas de esmectita tales como Laponite™ RD o mezclas de las mismas, o sobre un polímero, por ejemplo polietileno, polipropileno, poliestireno o poli(aminoestireno). El catalizador se puede formar *in situ* en presencia del material de soporte, o se puede pre-impregnar o pre-mezclar el soporte, simultánea o secuencialmente, con uno o más de los componentes de catalizador o catalizador de oligomerización. En algunos casos, el material de soporte también puede actuar como componente de activador. Este enfoque también facilita la recuperación del catalizador a partir de la mezcla de reacción para la re-utilización.

30 Procedimiento

El compuesto olefínico o una mezcla del mismo que se pretende oligomerizar de acuerdo con la presente invención se puede introducir en el procedimiento de forma continua o discontinua.

- 35 El compuesto olefínico o la mezcla de compuestos olefínicos se pueden poner en contacto con los catalizadores a una presión de 1 barg (100 kPa) o más, preferentemente mayor de 10 barg (1000 kPa), más preferentemente mayor de 30 barg (3000 kPa). Los intervalos de presión preferidos son de 10 a 300 barg (de 1000 a 3000 kPa), más preferentemente de 30 a 100 barg (de 3000 a 10000 kPa).

El procedimiento se puede llevar a cabo a temperaturas de -100 °C a 250 °C. Se prefieren temperaturas dentro del intervalo de 15-150 °C. Particularmente, se prefiere un intervalo de temperaturas de 50-120 °C.

- 40 Los productos de reacción derivados de la reacción como se describe en la presente memoria, se pueden preparar mediante el uso de los catalizadores divulgados por medio de una reacción en fase líquida en presencia o ausencia de un disolvente inerte, y/o mediante reacción en suspensión en la que los catalizadores y el producto oligomérico están en una forma que muestra escasa o nula solubilidad, y/o una reacción de líquido/líquido de dos fases, y/o una reacción en fase de volumen en la cual el reactor puro y/o las olefinas de producto sirven como medio dominante, y/o una reacción en fase gas, usando un equipo y técnicas de contacto convencionales.

- La reacción también se puede llevar a cabo en un disolvente inerte. Se puede usar cualquier disolvente inerte que no reaccione con el activador. Estos disolventes inertes pueden incluir cualquier hidrocarburo halogenado, aromático y alifático insaturado. Los disolventes típicos incluyen, pero sin limitación, benceno, tolueno, xileno, cumeno, heptano, MCH, metilciclopentano, ciclohexano, Isopar C, Isopar E, 2,2,4-trimetilpentano, Norpar, clorobenceno, 1,2-diclorobenceno, líquidos iónicos así como también el producto formado durante la reacción en estado líquido y similares.

50 Cuando el procedimiento de oligomerización de la invención da lugar a una mezcla de diversos oligómeros, dicha mezcla se puede someter a uno o más procedimientos de separación para separar los oligómeros individuales uno de otro, aislando de este modo uno o más oligómeros deseados del resto de la mezcla de productos de reacción.

La reacción se puede llevar a cabo en una planta, que incluye tipos de reactor conocidos en la materia. Los ejemplos de dichos reactores incluyen, pero sin limitación, reactores discontinuos, reactores semi-discontinuos y reactores continuos. La planta puede incluir, en combinación a) un sistema de reactor de lecho agitado o fluidizado, b) al menos una línea de entrada a este reactor para el reaccionante de olefina y el sistema de catalizador, c) líneas de efluente a partir de este reactor para los productos de reacción de oligomerización, y d) al menos un separador para separar los productos de reacción de oligomerización deseados que pueden incluir un bucle de reciclaje para disolventes y/o reaccionantes y/o productos, que también puede servir como mecanismo de control de la temperatura.

Ahora se describe la invención adicionalmente por medio de los siguientes ejemplos no limitantes.

- 10 En los ejemplos siguientes se llevan a cabo todos los procedimientos en condiciones inertes, usando reactivos sometidos a pre-secado. Los componentes de catalizador se obtuvieron a partir de Sigma-Aldrich (Cr(III)-acetilacetato ($\text{Cr}(\text{acac})_3$), Cr(III)-2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodionato ($(\text{Cr}(\text{TMHD})_3$), Strem Chemicals ((Cr(III)-2-etilhexanoato ($\text{Cr}(\text{2-EH})_3$), Akzo Nobel (MMAO-3A, MMAO-12), Witco (trimetilaluminio (TMA), trietilaluminio (TEA), triisobutilaluminio (TIBA), trihexilaluminio (THA)) y Albermarle Corporation (MAO-HS, MAOA-20-Alk) a menos que se afirme lo contrario. Los disolventes, incluyendo Isopar C y metilciclohexano (MCH) adoptaron la forma tal y como se obtuvieron en ExxonMobil y Sigma Aldrich, respectivamente. En todos los ejemplos, la masa molar del metilaluminoxano fue de 58,016 g/mol, que corresponde a una unidad de ($\text{CH}_3\text{-Al-O}$), con el fin de calcular las cantidades molares de MAO y MAO-HS. Similarmente, la masa molar del metilaluminoxano 3A modificado preparado a partir de una mezcla 70:30 de trimetilaluminio y triisobutilaluminio fue de 70.7 g/mol, que correspondía a una unidad de ($\text{Me}_{0,70}\text{isoBu}_{0,30}\text{-Al-O}$). Los productos de oligomerización de etileno se analizaron por medio de GC-MS y GC-FID.

Como se ha comentado anteriormente, se sabe bien que las fuentes comercialmente disponibles de aluminoxanos contienen cierta concentración del trialquil aluminio correspondiente, a partir del cual se produce la fabricación.

En los ejemplos,

- 25 1. la entidad AlR_3 hace referencia a moléculas de trialquilaluminio no hidrolizado (por ejemplo, trimetilaluminio (TMA)) presente en el aluminoxano comercialmente disponible (por ejemplo, metilaluminoxano (MAO)) y no al segundo componente de activador como se describe en la presente invención. El término AO hace referencia únicamente a las moléculas de aluminoxano presentes en dichas mezclas de aluminoxano-trialquilaluminio comercialmente disponibles.
- 30 2. todas las relaciones de $\text{AlR}_3\text{:AO}$ indicadas se expresan en base en moles de Al presente en AlR_3 : moles de Al presente en AO (relación molar de $\text{AlR}_3\text{:AO}$).
3. los equivalentes del componente que contiene aluminio, por ejemplo AO, AlR_3 y el segundo componente de activador se expresan individualmente como equivalentes molares de Al, con respecto a 1 mol de Cr.
- 35 4. la relación molar de AO:segundo componente de activador se define como los moles de Al en AO:moles de Al en el segundo componente de activador (por ejemplo, TMA).

Se prepararon los compuestos de ligadura y los complejos de coordinación de cromo empleados de acuerdo con los procedimientos divulgados en los documentos WO 2004/056479, WO 2004.056477 y J. Am. Chem. Soc., 2004, 126, 14712 y las referencias citadas en los mismos.

40 **Procedimiento general de reacción de tri-/tetramerización de etileno usando el ligando $\text{Cr}(\text{acac})_3$, aluminoxano y un segundo componente de activador.**

Exceptuando donde se afirme lo contrario, se usó el procedimiento siguiente para demostrar la presente invención con diferentes fuentes y cantidades de componentes de activador, tales como AO y TMA, y diferentes procedimientos de adición de estos componentes a la solución de ligando/Cr.

- 45 Se disolvió una solución de 2,5 μmol de (fenil)₂PN(isopropil)P(fenilo)₂, (iPr-PNP) en 1 ml de MCH y se añadió a una solución de 2,5 μmol de $\text{Cr}(\text{acac})_3$ en 1 ml de MCH en un recipiente de Schlenk. Se agitó brevemente la mezcla a temperatura ambiente al tiempo que se añadieron las cantidades indicadas de MAO y TMA en orden secuencial. Esta mezcla (2,6 ml) posteriormente se transfirió a un reactor a presión de 300 o 450 ml (autoclave) que contenía MCH (97,4 ml) a 60 °C. Se introdujo etileno en el reactor a presión y se controló la temperatura del mismo en 60 °C, al tiempo que se mantuvo la presión de etileno en 4500 kPa. Se garantizó una mezcla completa usando un agitador con retención de aire a 1200 rpm. La reacción se terminó por medio de interrupción de la corriente de alimentación de etileno en el reactor y mediante enfriamiento del mismo por debajo de 20 °C usando el tiempo mínimo. Tras liberar el exceso de etileno del autoclave, se inactivó el líquido presente en el autoclave con ácido clorhídrico al 10 % en agua. Se usó MCH como patrón interno para el análisis de la fase líquida por medio de GC-FID. Se filtró el resto de la fase orgánica para aislar el PE, se secó durante la noche en un horno a 100 °C y se pesó.

55 **Ejemplo 1: Tetramerización de etileno utilizando MAOA-20-Alk y TMA como componentes de catalizador.**

Se llevaron a cabo una serie de ensayos de oligomerización como se describe en el Ejemplo 1, usando MAOA-20-Alk (en iso-hexano) como primer componente de activador. De acuerdo con su memoria descriptiva, este producto

tiene una relación molar de aluminóxano:trialquilaluminio de 8:1 (que no contiene trimetilaluminio) y se evaluó su rendimiento catalítico.

Se llevó a cabo el ensayo 1.1 usando 480 eq. de Al de este activador y dio como resultado un 83,5 % de PE además de cantidades muy pequeñas de 1-hexeno y 1-octeno (más octeno que hexeno, véase Tabla 1, Ensayo 1.1). A continuación, se llevaron a cabo una serie de experimentos de "adición" en los cuales se añadieron cantidades diversas de TMA como segundo componente de activador al tubo de Schlenk inmediatamente después de la adición de MAOA-20-Alk (288 eq. molares con respecto a Cr) a la solución Cr/ligando (véase Tabla 1, Ensayos 1.2-1.5). Como se puede apreciar en la Tabla 1, la "adición" de la solución de activación con tan solo 39 equivalentes molares de TMA (Ensayo 1.2, relación molar AO:segundo componente de activador de 1:0,135) dio como resultado una reducción drástica de PE producido, así como también un aumento de tres veces de la actividad del catalizador. En términos generales, las velocidades de reacción aumentaron cuando se añadió TMA. Esta tendencia continuó a la baja hasta una relación de AO:segundo componente de activador de 1:0,27, más allá de la cual la velocidad fue marginalmente más baja a una relación de 1:0,54. A relaciones menores de 1:0,135, la formación de PE fue menor de un 1 % en masa. En base a los Ensayos 1.2-1.5, los inventores llegan a la conclusión de que la relación molar óptima se encuentra en algún punto entre 1:0,20 y 1:0,27.

Se comparó el efecto de la premezcla de MAOA-20-Alk y TMA antes del contacto con el catalizador de cromo con el obtenido con la adición secuencial de MAOA-20-Alk y TMA al catalizador de cromo.

Se agitó una mezcla de MAOA-20-Alk y TMA (relación molar de AO:segundo componente de activador de 1:0,27) a temperatura ambiente durante 10 minutos antes de la adición a la solución de ligando/Cr (véase Tabla 1, Ensayo 1.7). Sorprendentemente, este ensayo exhibió una disminución de seis veces en las velocidades de reacción y dio lugar a un 12,1 % de PE. No obstante, la composición líquida de producto fue similar a la del ensayo típico de trimerización. Este resultado muestra claramente que es posible una mayor actividad del catalizador y una menor formación de PE a través de la adición secuencial de MMAOA-20-Alk y TMA a la solución de Cr y ligando, con respecto a la mezcla de MMAOA-20-Alk y TMA antes de la adición a la solución de Cr y ligando.

Resulta claramente evidente que la adición del segundo componente de activador (TMA) en los Ensayos 1.2-1.5 fue responsable de las mejores velocidades y selectividades de reacción observadas para estos ensayos.

En el Ensayo 1.8, se rebajó la relación molar de AO:Cr hasta 200:1 (al tiempo que se mantenía la relación molar de AO:segundo componente de activador en 1:0,27) para establecer el límite inferior de la relación de AO:Cr para catálisis eficaz. La velocidad de reacción de este ensayo fue de aproximadamente un 50 % de la del Ensayo 1.6 y dio como resultado un PE de un 8 % de masa. No obstante, no parece que una relación de AO:Cr de 200:1 sea el límite inferior para la catálisis eficaz, dado que la disminución de la relación molar de AO:segundo componente de activador a 1:0,50 (a la misma relación de AO:Cr de 200:1, Ensayo 1.9) dio lugar a una velocidad de reacción comparable a la del Ensayo 1.6 así como también únicamente a PE de un 0,6 % en masa. Merece la pena destacar que la relación molar total de Al:Cr (incluyendo los componentes primero y segundo) en este ensayo fue de únicamente 325:1, en comparación con 402:1 en el Ensayo 1.6 se llevaron a cabo unos pocos ensayos adicionales a una relación molar de AO:Cr incluso menor (Ensayos 1.10-1.12), que indicaron que se pudo obtener una catálisis eficaz usando una relación molar de AO:Cr y AO:segundo componente de activador comparativamente baja de 150:1 y 1:0,67, respectivamente (Ensayo 1.11) La relación molar de Al:Cr para este ensayo fue únicamente de 269:1. La reducción de la relación molar de AO:Cr y AO:segundo componente de activador incluso más (Ensayo 1.12) dio como resultado una reducción de aproximadamente un 30 % de las velocidades de reacción (aunque el PE producido fue aún menor de un 1 % en masa).

Tabla 1: Ensayos de tetramerización de etileno usando MAO-20-Alk y TMA como componentes de activador de catalizador

Ensayo	Cr(III) (μmol)	AO (eq)	AlR ₃ (eq)	TMA añadido (eq)*	Al Total (eq)	Tiempo (min)	Act. (g/gCr/h)	PE (%)	C ₆ (1-C ₆) (%)	C ₈ (1-C ₈) (%)
1.1	TMHD (5)	427	53	0	480	30	58 450	83,5	6,4 (55,6)	7,0 (75,8)
1.2	TMHD (3,75)	288	36	39	363	30	217 224	3,2	18,0 (74,3)	70,5 (98,9)
1.3	TMHD (3,75)	288	36	58,5	383	30	374 886	0,6	18,2 (74,1)	72,0 (98,9)
1.4	TMHD (3,75)	288	36	78	402	30	600 676	0,9	17,5 (72,8)	69,8 (98,9)
1.5	TMHD (3,75)	288	36	156	480	30	531 984	0,4	18,4 (74,1)	69,4 (99,3)
1.6	Acac (3,75)	288	36	78	402	11	2 003 209	0,7	16,3 (68,2)	68,1 (98,7)
1.7	Acac (3,75)	288	36	78	402	30	361 740	12,1	17,7 (75,3)	62,2 (98,9)

(continuación)

Ensayo	Cr(III) (μmol)	AO (eq)	AlR ₃ (eq)	TMA añadido (eq)*	Al Total (eq)	Tiempo (min)	Act. (g/gCr/h)	PE (%)	C ₆ (1-C ₆) (%)	C ₈ (1-C ₈) (%)
1.8	Acac (3,75)	200	25	54	279	17.5	851 993	8,0	15,2 (69,0)	64,7 (98,7)
1.9	Acac (3,75)	200	25	100	325	12.5	1 679 098	0,6	17,4 (71,5)	70,0 (98,8)
1.10	Acac (3,75)	150	18.8	75	244	30	431 708	5,6	16,9 (71,6)	67,4 (98,9)
1.11	Acac (3,75)	150	18.8	100	269	13	1 581 406	1,0	16,9 (71,7)	69,6 (98,9)
1.12	Acac (3,75)	125	15.6	125	266	20	1 025 595	0,8	17,0 (73,6)	70,8 (98,9)

Condiciones: reactor de Parr de 300 ml, Ligando Pr-PNP, relación de Cr:ligando de 1:1, 100 ml de MCH, 60 °C, 5000 kPa * Segundo Componente de activador

Ejemplo 2: Tetramerización de etileno utilizando MMAO-3A y TMA como componentes de activador de catalizador

5 Se llevaron a cabo los ensayos de la Tabla 2 para demostrar el efecto de mejora de la adición de TMA (como segundo componente de activador) usando MMAO-3A (como primer componente de activador), 2,5 μmol de Cr(acac)₃, iPr-PNP como ligando, una relación molar de Cr:ligando de 1:1. Las catálisis usando únicamente el primer componente de activador en una relación molar de Al:Cr de 240:1 dio como resultado una menor actividad de catálisis (< 1 000 000 g/g de Cr/h) y una formación de PE comparativamente más elevada (un 2,0 % en masa) (véase Tabla 2, Ensayo 2.1). Como se puede apreciar a partir de los datos de los Ensayos 2.2-2.4, la adición posterior del segundo componente de activador (TMA) al tubo de Schlenk que contenía la solución de MMAO-3A/Cr/ligando tuvo un efecto pronunciado sobre el rendimiento de catálisis. Tan solo 20 eq. de TMA añadido (basado en los moles de Cr) dieron como resultado el doble de la velocidad de reacción. La velocidad de reacción generalmente aumentó con el aumento asociado de la cantidad de TMA añadido. En los tres ensayos, el % de PE en masa producido fue marcadamente menor que un 2,0 % producido en el Ensayo 2.1. El ensayo 2.5, empleó una relación molar de AO:Cr de únicamente 103:1 (relación molar total Al:Cr = 240:1). A pesar de tener la misma relación molar de segundo componente de activador:Cr (es decir 60:1) que en el Ensayo 2.4, este ensayo mostró una actividad de catalizador muy baja y una formación excesiva de PE (un 34,4 % en masa). Esto es indicativo de un límite inferior de la relación molar de AO:Cr necesario para la catálisis eficaz.

20 Tabla 2: Ensayos de tetramerización de etileno usando MMAO-3A y TMA como componentes de activador de catálisis

Ensayo	AO (eq)	AlR ₃ (eq)	TMA añadido (eq)*	Al total (eq)	Tiempo (min)	Actividad g/gCr/h	PE (%)	C ₆ (1-C ₆) (%)	C ₈ (1-C ₈) (%)
2.1	137	103	0	240	35	879 972	2,0	19,6 (75,3)	67,7 (99,0)
2.2	137	103	20	260	16	1 983 889	1,3	17,2 (70,9)	69,4 (98,9)
2.3	137	103	40	280	14	2 358 056	1,7	16,5 (68,8)	68,3 (98,8)
2.4	137	103	60	300	12	3 154 350	0,8	16,3 (68,8)	69,0 (98,8)
2.5	103	77	60	240	26	328 701	34,4	15,3 (79,7)	44,7 (98,4)

Condiciones: reactor de Parr de 300 ml, Ligando iPr-PNP, relación Cr:ligando 1:1, 100 ml de MCH, 60 °C, 5000 kPa
* Segundo componente de activador

Ejemplo 3: Estudios adicionales de tetramerización de etileno usando MMAO-3A y TMA como componentes de activador de catalizador

25 En este ejemplo, se amplió la relación molar de AO:segundo componente de activador más allá de las relaciones empleadas en los Ensayos 2.2-2.4 (Tabla 2) y se investigaron adicionalmente (mediante el empleo de una relación molar de AO:Cr de 137:1 y una concentración de Cr de 2,5 $\mu\text{mol}/100\text{ ml}$). Estos ensayos catalíticos (Ensayos 3.1-3.3, Tabla 3) indicaron que la relación molar óptima de AO:segundo componente de activador (para estos dos

componentes de activador) es de 1:0,438 (véase Ensayo 2.4 que dio lugar a una actividad mayor de 3 millones de g/g de Cr/h). La formación de PE para todos los ensayos con una relación molar de AO:segundo componente de activador menor de 1:0,388 (Ensayo 2.3, Tabla 2) fue significativamente menor que la del ensayo de caso base sin la adición de un segundo componente de activador de catalizador (Ensayo 2.1, Tabla 2).

5 Para el Ensayo 3.4, se combinaron los dos componentes de activador (en una relación molar de AO:segundo componente de activador de 1:0,583) y se agitó en 5 ml de MCH durante 5 minutos a temperatura ambiente antes de la adición de la solución de ⁱPr-PNP/Cr(acac)₃/MCH (volumen = 5 ml). Similarmente a las observaciones que usan MMAO-20-Alk y TMA como componentes de activador, el presente procedimiento tuvo como resultado una reducción drástica de la actividad del catalizador (por debajo de 335 636 g/g de Cr/h) y una elevada formación de PE (30 % en masa). Basándose en estos resultados, la mezcla de los componentes de catalizador antes de la activación del catalizador debería evitarse.

15 Para el Ensayo 3.5, el orden de adición de los componentes de catalizador primero y segundo a la solución de ⁱPr-PNP/Cr(acac)₃/MCH se invirtió (en comparación con los Ensayos 2.1-2.5, Tabla 2 y Ensayos 3.1-3.3). En otras palabras, se añadió TMA en primer lugar, añadiéndose MMAO-3A aproximadamente 15 segundos después. Tras otros 15 segundos adicionales, se transfirió la mezcla al reactor. Como se puede apreciar a partir de la Tabla 3, la actividad del catalizador obtenida en la presente reacción es significativamente menor (2 085 520 g/g de Cr/h) en comparación con la obtenida en el ensayo comparativo (Ensayo 2.4, Tabla 2). Este resultado sugiere que el orden de adición, de hecho, es otro parámetro importante.

20 Tabla 3: Ensayos de tetramerización de etileno usando MMAO-3A y TMA como componentes de activador de catalizador

Ensayo	AO (eq)	AlR ₃ (eq)	TMA Añadido (eq)*	Al total (eq)	Relación AO: TMA	Tiempo (min)	Actividad (g/gCr/h)	PE (%)	C ₆ (1-C ₆) (%)	C ₈ (1-C ₈) (%)
3.1	137	103	80	320	0,584	11	2 659 591	0,7	20,0 (77,7)	68,9 (99,1)
3.2	137	103	80	320	0,584	14	2 207 254	0,9	20,3 (77,3)	67,5 (99,1)
3.3	137	103	100	340	0,730	14	1 974 587	1,1	17,7 (73,1)	70,1 (99,0)
3.4	137	103	60	300	0,438	30	335 636	30,6	12,8 (69,9)	48,2 (98,6)
3.5	137	103	60	300	0,438	13	2 085 520	0,9	13,8 (72,0)	74,5 (99,0)

Condiciones: reactor de Parr de 300 ml, Cr(acac)₃ 2.5 μmol, 100 ml de MCH, 60 °C, 5000 kPa
* Segundo componente de activador

Ejemplo 4: Tetramerización de etileno utilizando MMAO-12 y TMA como componentes de activador de catalizador

25 Se llevaron a cabo los ensayos de la Tabla 4 para demostrar el efecto de mejora de la adición de TMA (como segundo componente de activador) usando MMAO-12 (como primer componente de activador), 2,5 μmol de Cr(acac)₃, ⁱPr-PNP como ligando, una relación molar de ligando:Cr de 1:1. La catálisis usando solo este primer componente de activador en la relación molar de Al:Cr de 469:1 dio como resultado una actividad de catálisis muy baja (168 690 g/g de Cr/h) y una formación de PE muy elevada (un 63,2 % en masa) (véase la Tabla 4, Ensayo 4.1). Como se puede apreciar a partir de los datos del Ensayo 4.2, la adición posterior del segundo componente de activador (TMA, en una relación molar de segundo componente de activador:Cr de 40:1) al tubo de Schlenk que contenía la solución de MMAO-12/Cr/ligando de nuevo dio como resultado una mejor actividad de catalizador y una baja formación de PE.

Tabla 4: Ensayos de tetramerización de etileno usando MMAO-12 y TMA como componentes de activador de catalizador

Ensayo	Cr (μmol)	AO (eq)	AlR ₃ (eq)	TMA añadido (eq)*	Al total (eq)	Eficacia (g/gCr)	Actividad (g/gCr/h)	PE (%)	C ₆ (1-C ₆) (%)	C ₈ (1-C ₈) (%)
4.1	2,5	300	169	0	469	84 345	168 690	63,19	9,9 (82,9)	21,6 (97,9)
4.2	2,5	300	169	40	509	313 889	627 778	1,58	18,7 (75,7)	70,3 (99,1)

Condiciones: reactor de Parr de 300 ml, Cr(acac)₃ 2.5 μmol , 100 ml de MCH, 60 °C, 4500 kPa
* Segundo componente de activador

Ejemplo 5: Tetramerización de etileno utilizando MAO-HS y TMA como componentes de activador de catalizador

5 Se llevaron a cabo los ensayos de la Tabla 5 para demostrar el efecto de mejora de la adición de TMA (como segundo componente de activador) usando MAO-HS (como primer componente de activador), 2,5 μmol de Cr(acac)₃, ⁱPr-PNP como ligando, una relación molar de ligando:Cr de 1:1. MAO-HS tiene una relación molar de AlR₃:Cr significativamente menor que MMAO-3A, es decir, 0,16:1 vs 0,75:1. La catálisis usando solo este primer componente de activador en la relación molar de Al:Cr de 348:1 dio como resultado una actividad de catálisis muy baja (287 530 g/g de Cr/h) y una formación de PE elevada (un 10,2 % en masa) (véase la Tabla 5, Ensayo 5.1).
10 Como se puede apreciar a partir de los datos del Ensayo 5.2, la adición posterior del segundo componente de activador (TMA, en una relación molar de segundo componente de activador:Cr de 160:1) al tubo de Schlenk que contenía la solución de MAO-HS/Cr/ligando de nuevo dio como resultado una mejor actividad de catalizador y una
15 baja formación de PE.

Tabla 5: Ensayos de tetramerización de etileno usando MMAO-12 y TMA como componentes de activador de catalizador

Ensayo	Cr (μmol)	AO (eq)	AlR ₃ (eq)	TMA añadido (eq)	Al total (eq)	Eficiencia (g/gCr)	Actividad (g/gCr/h)	PE (%)	C ₆ (1-C ₆) (%)	C ₈ (1-C ₈) (%)
5.1	7,5	300	48	0	348	143 765	287 530	10,2	21,6 (81,9)	59,7 (99,1)
5.2	2,5	300	48	160	508	331 136	662 272	0,78	19,4 (78,3)	68,7 (99,2)

Condiciones: reactor de Parr de 300 ml, Cr(acac)₃ 2,5 μmol , 100 ml de MCH, 60 °C, 4500 kPa

Ejemplo 6: Tetramerización de etileno utilizando MMAO-12 y diversos segundos componentes de activador

20 Se llevaron a cabo los ensayos de la Tabla 6 para demostrar el efecto de mejora de otros compuestos de trialkilaluminio como segundos componentes de activador usando MMAO-12 (como primer componente de activador), 5,0 μmol de Cr(acac)₃, ⁱPr-PNP como ligando, una relación molar de ligando:Cr de 1:1. La catálisis usando solo este primer componente de activador en la relación molar de Al:Cr de 480:1 dio como resultado una actividad de catálisis elevada (1 801 300 g/g de Cr/h) y una baja formación de PE (un 0,7 % en masa) (véase la
25 Tabla 6, Ensayo 6.1). La reducción a la mitad de la relación de primer componente de activador:Cr dio como resultado una actividad de catalizador significativamente reducida y una elevada formación de PE (véase la Tabla 6, Ensayo 6.2). Como se puede apreciar a partir de los datos de los Ensayos 6.3-6.6, la adición de una gama de trialkilaluminios como segundo componente de activador al tubo de Schlenk que contenía la solución de MMAO-
30 12/Cr/ligando dio como resultado, por consiguiente, mayores actividades y una formación de PE menor en cierto grado.

Tabla 6: Ensayos de tetramerización de etileno usando MMAO-12 y diversos segundos componentes de activador

Ensayo	AO (eq)	AlR ₃ (eq)	trialk.Al añadido (eq.)*	Tiempo (min)	Eficiencia (g/g Cr)	Actividad (g/g Cr/h)	PE (%)	C ₆ (1-C ₆) (%)	C ₈ (1-C ₈) (%)
6.1	307	173	0	9	270 195	1 801 300	0,7	21,4 (79,8)	66,9 (99,1)
6.2	154	86	0	15	44 173	176 692	56,8	10,1 (77,8)	26,9 (97,6)
6.3	154	86	60 TMA	7	313 607	2 688 060	0,3	21,6 (79,8)	66,1 (99,1)
6.4	154	86	200 THA	10	297 417	1 784 502	0,6	19,2 (75,6)	69,7 (99,0)
6.5	154	86	200 TIBA	17	267 772	945 078	0,7	17,1 (72,9)	70,6 (99,0)
6.6	154	86	200 TEA	30	196 186	392 372	0,8	16,7 (71,1)	71,4 (98,9)

Condiciones: reactor de Parr 300 ml, 5,0 μmol Cr(acac)₃, 100 ml de MCH, 60 °C, 5000 kPa
* Segundo componente de activador

Ejemplo 7: Revisión de la tetramerización de etileno usando MMAO-3A y TMA como componentes de activador de catalizador – investigación del orden de adición

- 5 Para este ejemplo, se empleó un procedimiento ligeramente diferente: se combinaron alícuotas de soluciones de reserva de Cr(acac)₃/MCH e iPr-PNP/MCH en un tubo de Schlenk de 10 ml bajo nitrógeno a 20 °C. Cualquiera del primer (MMAO-3A) o el segundo componente de activador (TMA) se añadieron posteriormente a esta solución de Cr/ligando y se agitó la mezcla resultante a 20 °C durante un período de tiempo especificado (tiempo de contacto 1), durante el cual se permitió que este componente reaccionara independientemente con el precursor de Cr. Al final del tiempo de contacto 1, se añadió posteriormente el componente de activador restante y la mezcla subsiguiente se agitó a 20 °C durante otro período de tiempo especificado (tiempo de contacto 2). Al final del tiempo de contacto 2, se transfirió 1 ml de esta mezcla (que contenía aproximadamente 2,5 μmol de Cr) por medio de una jeringa a un reactor de 300 ml que contenía 69 ml de MCH a 60 °C. Posteriormente, se presurizó el reactor a 4500 kPa con etileno bajo agitación (1200 rpm) al tiempo que se mantenía la temperatura en 60 °C. Transcurridos 30 minutos, se enfriaron los contenidos del reactor a 20 °C y posteriormente se des-presurizó el reactor. El rendimiento de producto fue similar a lo descrito anteriormente en el procedimiento general.

20 Todos los ensayos (Tabla 7) se llevaron a cabo usando una relación molar de primer componente de activador:segundo componente de activador (MMAO-3A (AO + AlR₃):TMA) de 230:50. Para los ensayos en los cuales los tiempos de contacto fueron de 3 minutos de duración (véase Tabla 7, Ensayos 7.1, 7.3 y 7.5), resulta claramente evidente que se pueden obtener actividades de catalizador al menos un 40 % superiores mediante el empleo del primer componente de activador durante el tiempo de contacto 1 (y no vice versa). Esta tendencia fue ligeramente menos pronunciada cuando ambos tiempos de contacto fueron más cortos (por ejemplo, 1 minuto, véase Tabla 7, Ensayos 7.2 y 7.6). No obstante, se obtuvieron actividades de catalizador más elevadas en todos los casos en la Tabla 7, cuando se añadió el primer componente de catalizador (MMAO-3A) a la solución de Cr/ligando antes del segundo componente de activador (TMA).

Tabla 7: Tetramerización de etileno usando MMAO-3A y TMA como componentes de activador de catalizador – investigación del orden de adición

Ensayo N°.	1ª adición	Tiempo de contacto 1 (min)	2ª adición	Tiempo de contacto 2 (min)	Eficiencia (g/g Cr)	Actividad (g/gCr/h)	PE (%)
7.1	TMA	3	MMAO	3	354 955	709 910	0,27
7.2	TMA	1	MMAO	1	406 204	812 408	0,40
7.3	MMAO	3	TMA	3	642 443	1 284 886	0,53
7.3	MMAO	5	TMA	5	730 506	1 461 011	0,66
7.4	MMAO	5	TMA	1	691 259	1 382 518	0,60

(continuación)

Ensayo N°.	1ª adición	Tiempo de contacto 1 (min)	2ª adición	Tiempo de contacto 2 (min)	Eficiencia (g/g Cr)	Actividad (g/gCr/h)	PE (%)
7.5	MMAO	3	TMA	3	592 452	1 184 903	0,92
7.6	MMAO	1	TMA	1	610 132	1 220 264	1,01
7.7	TMA	1	MMAO	5	450 033	900 067	1,28

AO = 131 eq.; AIR₃ = 99, TMA = 50 eq., AO+AIR₃ = 230 eq.

Condiciones: Cr(acac)₃ 2,5 μmol; ⁱPr-PNP 2,5 μmol; Disolvente MCH 69 ml; 4500 kPa, 60 °C, 30 min de tiempo de ensayo

Ejemplo 8: Trimerización de etileno usando MMAO-3A y TMA como componentes de activador de catalizador

5 El presente ejemplo se llevó a cabo en un reactor de Parr de 450 ml usando Cr(2-EH)₃ como precursor de cromo, (o-etilfenil)₂PN(CH₃)P(o-metilfenil)₂ (o-etilfenil-PNP) como ligando, MMAO-3A y TMA como primer y segundo componentes de activador, respectivamente.

10 La catálisis usando únicamente este primer componente de activador en una relación molar de Al:Cr de 480:1 dio como resultado un 100 % de formación de PE (véase Tabla 8, Ensayo 8.1). No obstante, cuando se repitió esta reacción con 50 eq. añadidos del segundo componente de activador, se obtuvieron únicamente un 7,8 % en masa de PE a una actividad de catalizador en exceso de 4 800 000 g/g de Cr/h (véase Tabla 8, Ensayo 8.2). El aumento de la relación molar de segundo componente de catalizador:Cr hasta 75:1 (Ensayo 8.3) dio como resultado la mejor actividad de catalizador de la serie (6 700 000 g/g de Cr/h) con únicamente un 1,1 % en masa de formación de PE. Tras aumentar la relación molar de segundo componente de activador:Cr adicionalmente hasta 100:1 (Ensayo 8.4), la velocidad disminuyó bastante, pero la formación de PE disminuyó adicionalmente hasta un 0,5 % en masa. La disminución de la relación molar de AO:segundo componente de activador de 274:75 hasta un valor por debajo 217 con 75 dio lugar, de nuevo, a un formación de PE elevada (7,4 %), lo que indica una vez más la existencia de un límite inferior para la relación molar de AO:Cr necesario para la catálisis eficaz.

20 Estos resultados muestran de nuevo que, para este sistema de catalizador de trimerización, de hecho se puede sustituir parte del MMAO-3A por el empleo de TMA como segundo componente de activador y el uso del procedimiento anterior de adición secuencial de los componentes de activador.

Tabla 8: Trimerización de etileno usando MMAO-3A y TMA como componentes de activador de catalizador

Ensayo	AO (eq)	AIR ₃ (eq)	TMA añadido (eq)*	Relación AO:TMA	Eficiencia (g/gCr)	Actividad (g/gCr/h)	PE (%)	C ₆ (1-C ₆) (%)	C ₈ (1-C ₈) (%)
8.1	274	206	0	-	223 077	2 009 702	100	-	-
8.2	274	206	50	0,182	938 680	4 821 987	7,8	85,2 (99,9)	2,1 (100)
8.3	274	206	75	0,273	927 213	6 702 743	1,1	90,8 (99,9)	2,2 (100)
8.4	274	206	100	0,365	904 449	4 646 140	0,5	90,9 (99,9)	2,3 (100)
85	217	163	75	0,346	951 657	4 695 678	7,4	86 (99,9)	1,9 (100)

Condiciones: Cr(2-EH)₃ 2,5 μmol; 2,5 μmol de o-etilfenil-PNP; 100 ml de MCH; 3000 kPa, 60 °C

* Segundo componente de activador

Ejemplo 9: Tetramerización de etileno usando MMAO-3A y TMA como componentes de activador de catalizador sobre (fenil)₂PN(CH₃)N(i-pentil)P(fenilo)₂

25 El presente ejemplo se llevó a cabo en un reactor de Parr de 450 ml usando Cr(acac)₃ como precursor de cromo, (fenil)₂PN(CH₃)N(i-pentil)P(fenilo)₂ como ligando, MMAO-3A y TMA como primer y segundo componentes de activador, respectivamente.

La catálisis usando únicamente este primer componente de activador en una relación molar de Al:Cr de 960:1 dio como resultado un 0,4 % de formación de PE (véase Tabla 9.1, Ensayo 9.1). Cuando se disminuyó el primer

componente de activador hasta una relación molar de 280:1, la formación de PE aumentó drásticamente cuatro veces hasta un 1,9 %. No obstante, cuando se repitió esta reacción con 2,5 eq. añadidos del segundo componente de activador, se obtuvo un resultado de únicamente un 0,6 % en masa de PE, al tiempo que la actividad del catalizador aumentó de 1 800 000 a 2 300 000 g/g de Cr/h (véase Tabla 9, Ensayo 9.3).

- 5 Estos resultados muestran de nuevo que, para este sistema de catalizador de tetramerización, de hecho se puede sustituir parte del MMAO-3A por el empleo de TMA como segundo componente de activador y el uso del procedimiento anterior de adición secuencial de los componentes de activador.

Tabla 9: Combinaciones de TMN/MMAO-3A

Ensayo	AO (eq)	AlR ₃ (eq)	TMA añadido (eq)*	Al total (eq)	Eficiencia (g/gCr)	Actividad (g/gCr/h)	PE (%)	C ₆ (1-C ₆) (%)	C ₈ (1-C ₈) (%)
9.1	548	412	0	960	832 228	1 796 175	0,4	38,7 (92,8)	54,3 (99,6)
9.2	160	120	0	280	859 766	1 842 355	1,9	43,3 (92,9)	48,9 (99,6)
9.3	160	120	2,5	282,5	845066	2 304 726	0,6	42,3 (92,8)	50,9 (99,6)

Condiciones: Cr(acac)₃ 2,5 μmol; 2,5 μmol de (fenil)₂PN(CH₃)N(i-pentil)P(fenilo)₂; 100 ml de MCH; 4500 kPa, 60 °C
* Segundo componente de activador

10 **Ejemplo 10: Trimerización de etileno usando MMAO-3A y TMA como componentes de activador de catalizador sobre (o-metoxifenil)₂PN(CH₃)P(o-metoxifenilo)₂**

El presente ejemplo se llevó a cabo en un reactor de Parr de 450 ml usando Cr(acac)₃ como precursor de cromo, (o-metoxifenil)₂PN(CH₃)P(o-metoxifenilo)₂ como ligando, MMAO-3A y TMA como primer y segundo componentes de activador, respectivamente.

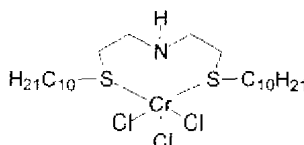
- 15 La catálisis usando únicamente este primer componente de activador en una relación molar de Al:Cr de 480:1 dio como resultado un 0,4 % de formación de PE (véase Tabla 10.1, Ensayo 10.1). No obstante, cuando se repitió esta reacción con 50 eq. añadidos del segundo componente de activador, el valor de PE se redujo en un 50 % hasta un 0,2 %. Además, la actividad del catalizador aumento desde 1 200 000 hasta 1 550 000 g/g de Cr/h (véase la Tabla 10.1, Ensayo 10.2).

Tabla 10: Combinaciones de TMA/MMAO-3A

Ensayo	AO (eq)	AlR ₃ (eq)	TMA añadido (eq)*	Al total (eq)	Eficiencia (g/gCr)	Actividad (g/gCr/h)	PE (%)	C ₆ (1-C ₆) (%)	C ₈ (1-C ₈) (%)
10.1	274	206	0	480	778 361	1 197 478	0,4	84,7 (99,7)	9,0 (99,7)
10.2	160	120	50	330	773 472	1 546 944	0,2	84,6 (99,7)	9,2 (99,7)

Condiciones: Cr(acac)₃ 2,5 μmol; 2,5 μmol de (o-metoxifenil)₂PN(CH₃)P(o-metoxifenilo)₂; 100 ml de MCH; 4500 kPa, 60 °C
* Segundo componente de activador

20 **Ejemplo 11 (no de acuerdo con la invención): Trimerización de etileno usando MAO y TMA como componentes de activador de catalizador sobre el complejo decil SNS CrCl₃**



ES 2 686 594 T3

Se llevó a cabo el presente ejemplo en un reactor de Parr de 450 ml usando el complejo decil SNS CrCl₃, MAO (Crompton) y TMA como primer y segundo componentes de activador, respectivamente.

5 La catálisis usando únicamente este primer componente de activador en una relación molar de Al:Cr de 100:1 tuvo como resultado un 2,5 % de formación de PE (véase Tabla 11.1, Ensayo 11.1). No obstante, cuando se repitió la presente reacción con 50 eq. añadidos del segundo componente de activador, la PE se redujo en un 48 % hasta un 1,3 %.

Tabla 11: Combinaciones de TMA/MAO

Ensayo	AO (eq)	AlR ₃ (eq)	TMA añadido (eq)*	Al total (eq)	Eficiencia (g/gCr)	Actividad (g/gCr/h)	PE (%)	C ₈ (1-C ₈) (%)	C ₈ (1-C ₈) (%)
11.1	66	34	0	100	34 244	68 487	2,5	95,1 (99,7)	1,2 (62,5)
11.2	66	34	50	150	25 456	50 912	1,3	96,0 (99,6)	1,5 (52,8)

Condiciones: Complejo 8 μmol; 100 ml de Tolueno; 5000 kPa, 90 °C
 * Segundo componente de activador

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de producción de un producto oligomérico mediante oligomerización de al menos un compuesto olefínico poniendo en contacto el al menos un compuesto olefínico con un catalizador de oligomerización y un activador de catalizador que incluye dos componentes, concretamente:

- 5 i) un primer componente de activador seleccionado entre el grupo que consiste en aluminóxano y una mezcla de al menos un aluminóxano y al menos un compuesto de trialquilaluminio; y
ii) un segundo componente de activador que es un compuesto de trialquilaluminio;

estando dicho procedimiento caracterizado por que el catalizador de oligomerización se pone en contacto primero con uno del primer componente de activador o el segundo componente de activador del activador de catalizador, y la mezcla resultante se pone en contacto posteriormente con el otro del primer componente de activador o el segundo componente de activador del activador de catalizador, en el que el catalizador de oligomerización incluye una combinación de

- (i) una fuente de cromo; y
(ii) un compuesto de ligadura de fórmula



en la que:

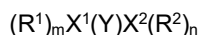
- tanto X^1 como X^2 son P;
Y es un grupo de unión entre X^1 y X^2 ;
m y n son independientemente 0, 1 o un número entero mayor; y
20 R^1 y R^2 son independientemente hidrógeno, un grupo hidrocarbilo o un grupo heterohidrocarbilo, y siendo R^1 igual o diferente cuando $m > 1$, y siendo R^2 igual o diferente cuando $n > 1$.

2. Un procedimiento de activación de un catalizador de oligomerización poniendo en contacto el catalizador con un activador de catalizador que incluye dos componentes, concretamente:

- 25 i) un primer componente de activador seleccionado entre el grupo que consiste en aluminóxanos y una mezcla de al menos un aluminóxano y al menos un compuesto de trialquilaluminio; y
ii) un segundo componente de activador que es un compuesto de trialquilaluminio;

estando el procedimiento caracterizado por que el catalizador de oligomerización se pone en contacto primero con uno del primer componente de activador o el segundo componente de activador, y la mezcla resultante se pone en contacto posteriormente con el otro del primer componente de activador o el segundo componente de activador, en el que el catalizador de oligomerización incluye una combinación de

- (i) una fuente de cromo; y
(ii) un compuesto de ligadura de fórmula



en la que:

- 35 tanto X^1 como X^2 son P;
Y es un grupo de engarce entre X^1 y X^2 ;
m y n son independientemente 0, 1 o un número entero mayor; y
 R^1 y R^2 son independientemente hidrógeno, un grupo hidrocarbilo o un grupo heterohidrocarbilo, siendo R^1 igual o diferente cuando $m > 1$, y siendo R^2 igual o diferente cuando $n > 1$.

40 3. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que el primer componente del activador es una combinación de un aluminóxano y al menos un compuesto de trialquilaluminio.

4. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3, en el que la combinación incluye al menos un 25 % del compuesto de trialquilaluminio en base molar de la cantidad molar total de aluminóxano y compuestos de trialquilaluminio.

45 5. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que el aluminóxano es un aluminóxano seleccionado entre el grupo que consiste en metilaluminóxano (MAO) y metilaluminóxano modificado (MMAO).

6. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que el compuesto de trialquilaluminio se selecciona entre el grupo que consiste en trimetilaluminio (TMA), trietilaluminio (TEA), tri-n-propilaluminio (TPA), triisopropilaluminio (TIPA), triisobutilaluminio (TIBA), tri-n-butilaluminio (TBA), tri-n-hexilaluminio (THA), tri-(2,3-dimetilbutil)-aluminio, tri-n-octilaluminio (TOA) y tri-isooctilaluminio (TIOA), o mezclas de los mismos.

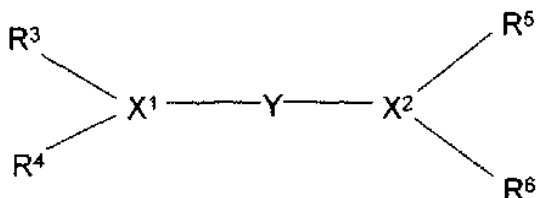
7. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el catalizador de oligomerización se pone primero en contacto con el segundo componente de activador y la mezcla resultante se pone en contacto posteriormente con el primer componente de activador.

5 8. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el compuesto de trialquilaluminio se añade a la mezcla de reacción, tras la adición del aluminoxano, de forma que la relación molar del aluminoxano:trialquilaluminio añadido sea menor de 1:0,10.

9. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que la fuente de cromo se selecciona entre el grupo que consiste en

- 10 acetilacetato de cromo (III),
 Cr (2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptadionato)₃,
 2-etilhexanoato de cromo (III),
 tris-tetrahidrofurano de tricloruro de cromo,
 (benceno)tricarbonil cromo,
 15 octanoato de cromo (III),
 cromo hexacarbonilo; y
 naftenato de cromo (III).

10. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que el compuesto de ligadura tiene la fórmula



20 en la que

Y es un grupo de engarce entre X₁ y X₂;
 tanto X₁ como X₂ son P; y
 R³ a R⁶ son cada uno independientemente un grupo hidrocarbilo o un grupo heterohidrocarbilo.

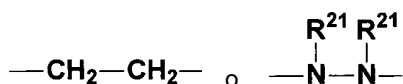
25 11. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 y la reivindicación 2, en el que Y se selecciona entre el grupo que consiste en un grupo de engarce orgánico, que incluye hidrocarbilo, hidrocarbilo sustituido, heterohidrocarbilo; heterohidrocarbilo sustituido; un grupo de engarce inorgánico que comprende un espaciador de engarce de átomo individual o de dos átomos, y un grupo que comprende metileno, dimetilmetileno, etileno, eten-1,2-diilo, propan-1,2-diilo, propan-1,3-diilo, ciclopropan-1,1-diilo, ciclopropan-1,2-diilo, ciclobutan-1,2-diilo, ciclopentan-1,2-diilo, ciclohexan-1,2-diilo, ciclohexan-1,1-diilo, 1,2-fenileno, naftalen-1,8-diilo, fenantren-9,10-diilo, fenantren-4,5-diilo, 1,2-catecolato, 1,2-diarilhidrazin-1,2-diilo (es decir, -N(Ar)-N(Ar)- en la que Ar es un grupo arilo), 1,2-dialquilhidrazin-1,2-diilo (-N(Alk)-N(Alk)- en la que Alk es un grupo alquilo), -B(R⁷)-, -Si(R⁷)₂-, -P(R⁷)- y -N(R⁷)- en la que R⁷ es hidrógeno, un hidrocarbilo o heterocarbilo o halógeno.

12. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que Y es un resto de fórmula



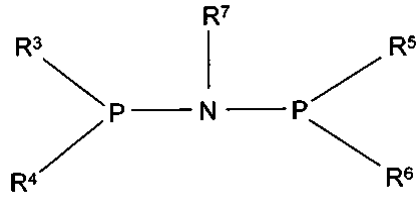
35 en la que: Y¹ e Y² son independientemente CR¹⁹₂ o AR²⁰, en las que R¹⁹ y R²⁰ son independientemente hidrógeno, un grupo hidrocarbilo o un grupo heterociclocarbilo, y A se selecciona entre el grupo que consiste en N, P, As, Sb y Bi.

13. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 12, en el que Y es



40 en la que cada R²¹ es independientemente un grupo hidrocarbilo, preferentemente un grupo alquilo.

14. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11, en el que el compuesto de ligadura es de fórmula



en la que

R³ a R⁷ son como se han definido con anterioridad.