

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 750 659**

51 Int. Cl.:

**C07C 2/36** (2006.01)

**B01J 31/18** (2006.01)

**C07C 11/02** (2006.01)

**C07C 11/107** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.05.2013 PCT/IB2013/053699**

87 Fecha y número de publicación internacional: **14.11.2013 WO13168106**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.05.2013 E 13731897 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.07.2019 EP 2847150**

54 Título: **Tetramerización de etileno**

30 Prioridad:

**09.05.2012 US 201261644676 P**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**26.03.2020**

73 Titular/es:

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

**Sasol Place, 50 Katherine Street  
Sandton, 2196, ZA**

72 Inventor/es:

**OVERETT, MATTHEW JAMES;  
MAUMELA, MUNAKA CHRISTOPHER;  
MOGOROSI, MOSES MOKGOLELA;  
MAUMELA, HULISANI y  
MOKHADINYANA, MOLISE STEPHEN**

74 Agente/Representante:

**ARIAS SANZ, Juan**

**Observaciones:**

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

ES 2 750 659 T3

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

## DESCRIPCIÓN

Tetramerización de etileno

5 **Campo técnico**

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

10 **Antecedentes de la invención**

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

Los ejemplos no limitantes de sistemas catalizadores de tetramerización de etileno selectivos incluyen los sistemas ubicuos Cr/bis(fosfina)amina (es decir 'PNP'), empezando con ligandos PNP que no contienen sustituyentes en los anillos fenilo unidos a los átomos de P (por ejemplo, como se describe en el documento WO 2004/056479) y esos con grupos m o p-metoxi en los anillos fenilo (por ejemplo, como se describe en el documento WO 2004/056480). El documento WO2011/130822 divulga también ligandos PNP que contienen átomos de flúor. Además de esto, los sistemas PNP que contienen grupos o-fluoro en los anillos fenilo se describen en los documentos US 2008/024811 y US 2010/008177, y los sistemas PNP que llevan átomos donantes colgantes en el enlazador de nitrógeno se describen en el documento WO 2007/088329. Los ligandos PNP multisitio se discuten en el documento US 2008/0027188. Además de los sistemas Cr/PNP, se pueden usar sistemas de cromo que tienen ligandos N,N-bidentados (por ejemplo, como se describe en el documento US 2006/0247399). Los ligandos PNP con grupos alquilamina o fosfinoamina unidos a una de las fosfinas de PNP (es decir, ligandos 'PNPNH' y 'PNPNP') se describen en el documento WO 2009/006979. Por último, se describen difosfina en puente con carbono (es decir, ligandos 'PCCP') en los documentos WO 2008/088178 y WO 2009/022770.

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

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

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

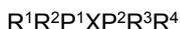
Además, la formación de un coproducto polímero de alto peso molecular por el catalizador de tetramerización de etileno basado en Cr puede presentar un desafío técnico importante cuando se comercializa un proceso de tetramerización de etileno ya que las incrustaciones de polímero reducen el tiempo de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

60 **Compendio de la invención**

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

65 (a) proporcionar un catalizador activado que comprende:

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



- 5 en donde P<sup>1</sup> y P<sup>2</sup> son átomos de fósforo;  
 X es un grupo enlazador entre P<sup>1</sup> y P<sup>2</sup>; y  
 R<sup>1</sup> a R<sup>4</sup> son independientemente un grupo hidrocarbilo, un grupo organoheterilo o un grupo heterohidrocarbilo,  
 en donde al menos uno de R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> contiene un sustituyente de flúor; y  
 10 iii) opcionalmente un activador de catalizador o combinación de activadores de catalizador; y
- (b) poner en contacto el etileno que se va a tetramerizar con el catalizador activado a una temperatura de reacción desde por encima de 85°C a 130°C.

- 15 En algunas formas de realización de la invención el etileno se pone en contacto con el catalizador activado a una temperatura de reacción desde por encima de 85°C a 120°C.

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

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

La invención se refiere a un proceso para la tetramerización de etileno en condiciones de fase solución. El proceso se lleva a cabo en presencia de un catalizador activado a una temperatura por encima de 80°C y hasta una temperatura de aproximadamente 130°C. El catalizador activado se proporciona combinando una fuente de cromo, un compuesto de ligación, compuesto de ligación que incluye al menos un grupo hidrocarbilo sustituido con flúor, un grupo organoheterilo, o un grupo heterohidrocarbilo, y opcionalmente un activador de catalizador o combinación de activadores de catalizador.

30 En la especificación, se aplican las siguientes definiciones:

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

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

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

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

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

### 50 Fuente de cromo (i):

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

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

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

**Compuesto de ligación (ii):***Grupo enlazador X*

5 X se puede seleccionar del grupo que consiste en un grupo enlazador orgánico tal como un hidrocarbilenio, heterohidrocarbilenio; un grupo enlazador inorgánico que comprende un espaciador enlazador de un solo átomo o dos átomos; y un grupo que comprende dimetilmetileno, etano-1,2-diilo, eteno-1,2-diilo, propano-1,2-diilo, propano-1,3-diilo, ciclopropano-1,1-diilo, ciclopropano-1,2-diilo, butano-2,3-diilo, ciclobutano-1,2-diilo, ciclopentano-1,2-diilo, ciclohexano-1,2-diilo, ciclohexano-1,1-diilo, 1,2-fenileno, naftaleno-1,8-diilo, fenantreno-9,10-diilo, fenantreno-4,5-diilo, 9,10-antraceno-diilo, 1,2-catecolato, 1,2-diarilhidracina-1,2-diilo (-N(Ar)-N(Ar)- donde Ar es un grupo arilo), 1,2-dialquilhidracina-1,2-diilo (-N(Alk)-N(Alk)- donde Alk es un grupo alquilo o cicloalquilo), 1-alquil-2-arilhidracina-1,2-diilo (-N(Alk)-N(Ar)- donde Alk es un grupo alquilo o cicloalquilo y Ar es un grupo arilo), -N(R<sup>1</sup>)-X<sup>1</sup>-N(R<sup>2</sup>)- donde R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> son independientemente grupos alquilo, cicloalquilo o arilo y X<sup>1</sup> es un grupo hidrocarbilenio, -B(R<sup>5</sup>)-, -Si(R<sup>5</sup>)<sub>2</sub>-, -P(R<sup>5</sup>)- y -N(R<sup>5</sup>)- donde R<sup>5</sup> es hidrógeno, un grupo hidrocarbilo, un grupo organoheterilo o un grupo heterohidrocarbilo. Preferiblemente R<sup>5</sup> es un grupo hidrocarbilo o un grupo heterohidrocarbilo.

20 En algunas formas de realización X consiste en -N(R<sup>6</sup>)-, -N(R<sup>6</sup>)-N(R<sup>7</sup>)-, -C(R<sup>8a</sup>)(R<sup>8b</sup>)-N(R<sup>6</sup>)-, o un hidrocarbilenio, donde R<sup>6</sup> y R<sup>7</sup> son independientemente un grupo hidrocarbilo, un grupo heterohidrocarbilo o un grupo organoheterilo, y R<sup>8a</sup> y R<sup>8b</sup> son independientemente un hidrógeno, un grupo hidrocarbilo, un grupo heterohidrocarbilo o un grupo organoheterilo. En algunas formas de realización R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8a</sup> y R<sup>8b</sup> pueden ser un grupo alquilo, cicloalquilo, alquilo sustituido, cicloalquilo sustituido, arilo, arilo sustituido, ariloxi, ariloxi sustituido, alcóxicarbonilo, carboniloxi, alcoxi, aminocarbonilo, carbonilamino, dialquilamino, pirólilo, sililo o derivado de los mismos, y arilo sustituido con cualquiera de estos sustituyentes, y R<sup>8a</sup> y R<sup>8b</sup> pueden ser además hidrógeno. En algunas formas de realización R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8a</sup> y R<sup>8b</sup> pueden ser un grupo alquilo, cicloalquilo, alquilo sustituido, cicloalquilo sustituido, arilo, arilo sustituido, dialquilamino, sililo o derivado de los mismos y R<sup>8a</sup> y R<sup>8b</sup> pueden ser además hidrógeno. En algunas formas de realización R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8a</sup> y R<sup>8b</sup> consisten en grupos hidrocarbilo, tal como metilo, etilo, propilo, alilo, isopropilo, ciclopropilo, butilo, butilo terciario, sec-butilo, ciclobutilo, pentilo, isopentilo, 1,2-dimetilpropilo (3-metil-2-butilo), 1,2,2-trimetilpropilo (R/S-3,3-dimetil-2-butilo), 1-(1-metilciclopropil)-etilo, neopentilo, ciclopentilo, ciclohexilo, hexilo, cicloheptilo, ciclooctilo, decilo, ciclodecilo, 1,5-dimetilheptilo, 1-metilheptilo, 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-norbomanilo, (1,1'-bis(ciclohexil)-4,4'-metileno), 1,6-hexileno, 1-naftilo, 2-naftilo, difenilmetilo, 1,2-difenil-etilo, feniletilo, 2-metilfenilo, 3-metilfenilo, 4-metilfenilo, 2,6-dimetilfenilo o un 1,2,3,4-tetrahidronaftilo, y R<sup>8a</sup> y R<sup>8b</sup> pueden ser además hidrógeno.

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

40 En algunas formas de realización X es -N(R<sup>9</sup>)-, donde R<sup>9</sup> es un grupo hidrocarbilo, un grupo heterohidrocarbilo o un grupo organoheterilo. En algunas formas de realización R<sup>9</sup> es un grupo hidrocarbilo, o un grupo heterohidrocarbilo. En algunas formas de realización R<sup>9</sup> es un grupo alquilo, cicloalquilo o arilo. En algunas formas de realización R<sup>9</sup> es un grupo alquilo o cicloalquilo. En algunas formas de realización R<sup>9</sup> es un grupo alquilo de la forma -CH<sub>2</sub>R<sup>10</sup>, donde R<sup>10</sup> es hidrógeno o un grupo alquilo o un grupo cicloalquilo. En algunas formas de realización R<sup>9</sup> es metilo o un grupo alquilo lineal.

*Naturaleza de los grupos R<sup>1</sup>-R<sup>4</sup>*

50 R<sup>1</sup> a R<sup>4</sup> son independientemente un hidrocarbilo, un grupo organoheterilo o un grupo heterohidrocarbilo, de modo que al menos uno de R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> contiene un sustituyente de flúor. En algunas formas de realización, R<sup>1</sup> a R<sup>4</sup> son independientemente un hidrocarbilo o un grupo heterohidrocarbilo, de modo que al menos uno de R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> contiene un sustituyente de flúor. En algunas formas de realización al menos uno de R<sup>1</sup> a R<sup>4</sup> es un fragmento aromático o un fragmento heteroaromático directamente unido a P<sup>1</sup> o P<sup>2</sup>. En algunas formas de realización R<sup>1</sup> a R<sup>4</sup> son todos fragmentos aromáticos o heteroaromáticos directamente unidos a P<sup>1</sup> o P<sup>2</sup>. En algunas formas de realización R<sup>1</sup> a R<sup>4</sup> son grupos fenilo opcionalmente sustituidos.

*Naturaleza de uno o más grupos R<sup>1</sup>-R<sup>4</sup> fluorados*

60 En algunas formas de realización de la invención, uno o más de los grupos R<sup>1</sup> a R<sup>4</sup> que contienen un sustituyente de flúor son grupos hidrocarbilo, heterohidrocarbilo u organoheterilo sustituidos con flúor.

65 En algunas formas de realización de la invención, uno o más de los grupos R<sup>1</sup> a R<sup>4</sup> que contienen un sustituyente de flúor son o bien fragmentos aromáticos, incluyendo heteroaromáticos, directamente unidos a P<sup>1</sup> o P<sup>2</sup> y que contienen un átomo de flúor o un sustituyente fluorado en un átomo de anillo de la estructura de anillo aromática que no está separado más de dos átomos a lo largo de la ruta de conexión más corta del átomo de anillo unido a P<sup>1</sup> o P<sup>2</sup>, o son

grupos que contienen fragmentos aromáticos, incluyendo heteroaromáticos, separados de P<sup>1</sup> o P<sup>2</sup> por un enlazador de un único átomo, que contiene un átomo de flúor o un sustituyente fluorado en un átomo de anillo de la estructura de anillo aromática que no está separado más de dos átomos a lo largo de la ruta de conexión más corta del átomo de anillo unido al enlazador de átomo único.

5 Los ejemplos de sustituyentes fluorados adecuados incluyen, pero no están limitados a, fluorometilo, difluorometilo, trifluorometilo, 1-fluoroetilo, 2-fluoroetilo, 2-fluorofenilo y similares.

10 En algunas formas de realización uno o más de los grupos R<sup>1</sup> a R<sup>4</sup> que contienen un sustituyente de flúor son fragmentos aromáticos, incluyendo heteroaromáticos, directamente unidos a P<sup>1</sup> o P<sup>2</sup> y que contienen un átomo de flúor o un sustituyente fluorado en un átomo de anillo de la estructura de anillo aromática que no está separado más de dos átomos a lo largo de la ruta de conexión más corta del átomo de anillo unido a P<sup>1</sup> o P<sup>2</sup>.

15 En algunas formas de realización uno o más de los grupos R<sup>1</sup> a R<sup>4</sup> que contienen un sustituyente de flúor son fragmentos aromáticos directamente unidos a P<sup>1</sup> o P<sup>2</sup> y que contienen un átomo de flúor o un sustituyente fluorado en un átomo de anillo de la estructura de anillo aromática que no está separado más de dos átomos a lo largo de la ruta de conexión más corta del átomo de anillo unido a P<sup>1</sup> o P<sup>2</sup>.

20 En algunas formas de realización uno o más de los grupos R<sup>1</sup> a R<sup>4</sup> que contienen un sustituyente de flúor son fragmentos aromáticos directamente unidos a P<sup>1</sup> o P<sup>2</sup> y que contienen un átomo de flúor en un átomo de anillo de la estructura de anillo aromática que no está separado más de dos átomos a lo largo de la ruta de conexión más corta del átomo de anillo unido a P<sup>1</sup> o P<sup>2</sup>.

25 En algunas formas de realización uno o más de los grupos R<sup>1</sup> a R<sup>4</sup> que contienen un sustituyente de flúor son fragmentos aromáticos directamente unidos a P<sup>1</sup> o P<sup>2</sup> y que contienen un átomo de flúor o un sustituyente fluorado en un átomo de anillo de la estructura de anillo aromática que está adyacente al átomo de anillo unido a P<sup>1</sup> o P<sup>2</sup>.

30 En algunas formas de realización uno o más de los grupos R<sup>1</sup> a R<sup>4</sup> que contienen un sustituyente de flúor son fragmentos aromáticos directamente unidos a P<sup>1</sup> o P<sup>2</sup> y que contienen un átomo de flúor en un átomo de anillo de la estructura de anillo aromática que está adyacente al átomo de anillo unido a P<sup>1</sup> o P<sup>2</sup>.

35 En algunas formas de realización uno o más de los grupos R<sup>1</sup> a R<sup>4</sup> que contienen un sustituyente de flúor se seleccionan del grupo que consiste en grupos 2-fluorofenilo opcionalmente sustituidos, grupos 2-fluoronaft-1-ilo opcionalmente sustituidos, grupos 1-fluoronaft-2-ilo opcionalmente sustituidos, grupos 3-fluoronaft-2-ilo opcionalmente sustituidos, grupos 8-fluoronaft-1-ilo opcionalmente sustituidos, grupos 2-fluoropirid-3-ilo opcionalmente sustituidos, grupos 3-fluoropirid-2-ilo opcionalmente sustituidos, grupos 3-fluoropirid-4-ilo opcionalmente sustituidos, grupos 4-fluoropirid-3-ilo opcionalmente sustituidos, grupos 2-fluorofuran-3-ilo opcionalmente sustituidos, grupos 3-fluorofuran-2-ilo opcionalmente sustituidos, grupos 4-fluorofuran-3-ilo opcionalmente sustituidos, grupos 2-fluorotiofen-3-ilo opcionalmente sustituidos, grupos 3-fluorotiofen-2-ilo opcionalmente sustituidos, grupos 4-fluorotiofen-3-ilo opcionalmente sustituidos, grupos 2-fluoropirrol-1-ilo opcionalmente sustituidos, grupos 3-fluoropirrol-2-ilo opcionalmente sustituidos, grupos 2-fluoropirrol-3-ilo opcionalmente sustituidos, y grupos 4-fluoropirrol-3-ilo opcionalmente sustituidos.

45 En algunas formas de realización uno o más de los grupos R<sup>1</sup> a R<sup>4</sup> que contienen un sustituyente de flúor se seleccionan del grupo que consiste en grupos 2-fluorofenilo opcionalmente sustituidos y grupos 8-fluoronaft-1-ilo opcionalmente sustituidos.

50 En algunas formas de realización uno o más de los grupos R<sup>1</sup> a R<sup>4</sup> que contienen un sustituyente de flúor son grupos 2-fluorofenilo opcionalmente sustituidos.

#### *Número y patrón de sustitución de los grupos R<sup>1</sup>-R<sup>4</sup> fluorados*

55 R<sup>1</sup> a R<sup>4</sup> son independientemente un grupo hidrocarbilo, un grupo organoheterilo o un grupo heterohidrocarbilo, de modo que al menos uno de R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> contiene un sustituyente de flúor. En algunas formas de realización, no más de dos de R<sup>1</sup> a R<sup>4</sup> contienen un sustituyente de flúor. En algunas formas de realización, tanto R<sup>1</sup> como R<sup>2</sup> contienen un sustituyente de flúor. En algunas formas de realización, solo R<sup>1</sup> contiene un sustituyente de flúor, mientras que R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> no contienen sustituyentes de flúor

#### *Otras consideraciones*

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

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

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

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

- 10 (2-fluorofenil)<sub>2</sub>PN(hidrógeno)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 (2-fluorofenil)<sub>2</sub>PN(metil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 (2-fluorofenil)<sub>2</sub>PN(n-butil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 (2-fluorofenil)<sub>2</sub>PN(n-hexil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 (2-fluorofenil)<sub>2</sub>PN(n-decil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 15 (2-fluorofenil)<sub>2</sub>PN(isobutil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 (2-fluorofenil)<sub>2</sub>PN(isopropil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 (2-fluorofenil)<sub>2</sub>PN(isopentil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 (2-fluorofenil)<sub>2</sub>PN(t-butil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 (2-fluorofenil)<sub>2</sub>PN(1,2-dimetilpropil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 20 (2-fluorofenil)<sub>2</sub>PN(ciclopropil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 (2-fluorofenil)<sub>2</sub>PN(ciclopropilmetil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 (2-fluorofenil)<sub>2</sub>PN(alil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 (2-fluorofenil)<sub>2</sub>PN(trimetilsilil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 (2-fluorofenil)<sub>2</sub>PN(pirrollil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 25 (2-fluorofenil)<sub>2</sub>PN(fenil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 (2-fluorofenil)<sub>2</sub>PN(naftil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 (2-fluorofenil)<sub>2</sub>PN(metilmorfolina)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 (2-fluorofenil)<sub>2</sub>PN(dimetilamino)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 (2-fluorofenil)<sub>2</sub>PN(bencil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 30 (2-fluorofenil)(fenil)PN(metil)P(2-fluorofenil)(fenil);  
 (2-fluorofenil)(fenil)PN(n-hexil)P(2-fluorofenil)(fenil);  
 (2-fluorofenil)(fenil)PN(n-decil)P(2-fluorofenil)(fenil);  
 (2-fluorofenil)(fenil)PN(isobutil)P(2-fluorofenil)(fenil);  
 (2-fluorofenil)(fenil)PN(isopropil)P(2-fluorofenil)(fenil);  
 35 (2-fluorofenil)(fenil)PN(1,2-dimetilpropil)P(2-fluorofenil)(fenil);  
 (2-fluorofenil)(fenil)PN(ciclopropil)P(2-fluorofenil)(fenil);  
 (2-fluorofenil)(fenil)PN(trimetilsilil)P(2-fluorofenil)(fenil);  
 (2-fluorofenil)(fenil)PN(fenil)P(2-fluorofenil)(fenil);  
 (2-fluorofenil)<sub>2</sub>PN(metil)P(2-fluorofenil)<sub>2</sub>;  
 40 (2-fluorofenil)<sub>2</sub>PN(n-butil)P(2-fluorofenil)<sub>2</sub>;  
 (2-fluorofenil)<sub>2</sub>PN(n-hexil)P(2-fluorofenil)<sub>2</sub>;  
 (2-fluorofenil)<sub>2</sub>PN(n-decil)P(2-fluorofenil)<sub>2</sub>;  
 (2-fluorofenil)<sub>2</sub>PN(isobutil)P(2-fluorofenil)<sub>2</sub>;  
 (2-fluorofenil)<sub>2</sub>PN(isopentil)P(2-fluorofenil)<sub>2</sub>;  
 45 (2-fluorofenil)<sub>2</sub>PN(ciclopropil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 (2-fluorofenil)<sub>2</sub>PN(trimetilsilil)P(2-fluorofenil)<sub>2</sub>;  
 (2-fluorofenil)<sub>2</sub>PN(fenil)P(2-fluorofenil)<sub>2</sub>;  
 (2-fluorofenil)<sub>2</sub>PN(bencil)P(2-fluorofenil)<sub>2</sub>;  
 (2-fluorofenil)(fenil)PN(metil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 50 (2-fluorofenil)(fenil)PN(n-decil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 (2-fluorofenil)(fenil)PN(isobutil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 (2-fluorofenil)(fenil)PN(isopropil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 (2-fluorofenil)(fenil)PN(trimetilsilil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 (2-fluorofenil)(fenil)PN(bencil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 55 (2-fluorofenil)(fenil)PN(fenil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 (2-fluorofenil)(fenil)PN(metilmorfolina)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 (2-fluoronaft-1-il)<sub>2</sub>PN(metil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 (1-fluoronaft-2-il)<sub>2</sub>PN(metil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 (2-fluoronaft-1-il)<sub>2</sub>PN(n-butil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 60 (1-fluoronaft-2-il)<sub>2</sub>PN(n-hexil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 (2-fluoronaft-1-il)(fenil)PN(n-butil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 (1-fluoronaft-2-il)(fenil)PN(n-hexil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 (2-fluoronaft-1-il)<sub>2</sub>PN(n-decil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 (1-fluoronaft-2-il)<sub>2</sub>PN(isobutil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 65 (8-fluoronaft-1-il)<sub>2</sub>PN(isopropil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 (8-fluoronaft-1-il)<sub>2</sub>PN(n-hexil)P(fenil)<sub>2</sub>;

- (8-fluoronaft-1-il)<sub>2</sub>PN(metil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 (8-fluoronaft-1-il)<sub>2</sub>PN(fenil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 (8-fluoronaft-1-il)<sub>2</sub>PN(ciclopropil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 (8-fluoronaft-1-il)<sub>2</sub>PN(bencil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 5 (8-fluoronaft-1-il)(fenil)PN(n-hexil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 (8-fluoronaft-1-il)(fenil)PN(isorpopil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 (8-fluoronaft-1-il)<sub>2</sub>PN(trimetilsilil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 (3-fluoronaft-2-il)<sub>2</sub>PN(hexil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 (3-fluoronaft-2-il)<sub>2</sub>PN(isopropil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 10 (3-fluoronaft-2-il)(fenil)PN(hexil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 (3-fluoronaft-2-il)(fenil)PN(isopropil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 (3-fluoropirid-4-il)<sub>2</sub>PN(metil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 (3-fluoropirid-4-il)<sub>2</sub>PN(n-butil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 15 (4-fluoropirid-3-il)<sub>2</sub>PN(n-butil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 (3-fluoropirid-2-il)<sub>2</sub>PN(n-butil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 (2-fluoropirid-3-il)<sub>2</sub>PN(n-butil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 (3-fluoropirid-4-il)(fenil)PN(n-butil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 (3-fluoropirid-4-il)(fenil)PN(n-butil)P(3-fluoropirid-4-il)<sub>2</sub>;  
 20 (4-fluoropirid-3-il)(fenil)PN(n-butil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 (4-fluoropirid-3-il)<sub>2</sub>PN(n-butil)P(4-fluoropirid-3-il)<sub>2</sub>;  
 (3-fluoropirid-2-il)<sub>2</sub>PN(n-butil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 (3-fluoropirid-2-il)<sub>2</sub>PN(n-butil)P(3-fluoropirid-2-il)<sub>2</sub>;  
 (2-fluoropirid-3-il)(fenil)PN(n-butil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 (2-fluoropirid-3-il)<sub>2</sub>PN(n-butil)P(2-fluoropirid-3-il)<sub>2</sub>;  
 25 (3-fluorofuran-2-il)<sub>2</sub>PN(n-butil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 (2-fluorofuran-3-il)<sub>2</sub>PN(n-butil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 (3-fluorofuran-4-il)<sub>2</sub>PN(n-butil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 (3-fluorofuran-2-il)(fenil)PN(n-butil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 (2-fluorofuran-3-il)(fenil)PN(n-butil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 30 (3-fluorofuran-4-il)(fenil)PN(n-butil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 (3-fluorofuran-2-il)<sub>2</sub>PN(n-butil)P(3-fluorofuran-2-il)<sub>2</sub>;  
 (2-fluorofuran-3-il)<sub>2</sub>PN(n-butil)P(2-fluorofuran-3-il)<sub>2</sub>;  
 (3-fluorofuran-4-il)<sub>2</sub>PN(n-butil)P(3-fluorofuran-4-il)<sub>2</sub>;  
 (3-fluorotiofen-2-il)<sub>2</sub>PN(n-butil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 35 (2-fluorotiofen-3-il)<sub>2</sub>PN(n-butil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 (3-fluorotiofen-4-il)<sub>2</sub>PN(n-butil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 (3-fluorotiofen-2-il)(fenil)PN(n-butil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 (2-fluorotiofen-3-il)(fenil)PN(n-butil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 (3-fluorotiofen-4-il)(fenil)PN(n-butil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 40 (3-fluorotiofen-2-il)<sub>2</sub>PN(n-butil)P(3-fluorotiofen-2-il)<sub>2</sub>;  
 (2-fluorotiofen-3-il)<sub>2</sub>PN(n-butil)P(2-fluorotiofen-3-il)<sub>2</sub>;  
 (3-fluorotiofen-4-il)<sub>2</sub>PN(n-butil)P(3-fluorotiofen-4-il)<sub>2</sub>;  
 (2-fluoropirrol-1-il)<sub>2</sub>PN(n-butil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 (3-fluoropirrol-2-il)<sub>2</sub>PN(n-butil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 45 (2-fluoropirrol-3-il)<sub>2</sub>PN(n-butil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 (4-fluoropirrol-3-il)<sub>2</sub>PN(n-butil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 (2-fluoropirrol-1-il)(fenil)PN(n-butil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 (3-fluoropirrol-2-il)(fenil)PN(n-butil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 (2-fluoropirrol-3-il)(fenil)PN(n-butil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 50 (4-fluoropirrol-3-il)(fenil)PN(n-butil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 (5-fluoroquinol-4-il)<sub>2</sub>PN(n-butil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 (4-fluoroquinol-4-il)<sub>2</sub>PN(n-butil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 (5-fluoroquinol-4-il)(fenil)PN(n-butil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 (4-fluoroquinol-4-il)(fenil)PN(n-butil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 55 (2-fluorofenoxi)<sub>2</sub>PN(n-butil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 (2-fluorofenoxi)(fenil)PN(n-butil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 (2-[trifluorometil]fenil)<sub>2</sub>PN(n-butil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 (2-[trifluorometil]fenil)(fenil)PN(n-butil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 (2-[difluorometil]fenil)<sub>2</sub>PN(n-butil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 60 (2-[difluorometil]fenil)(fenil)PN(n-butil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 (2-[fluorometil]fenil)<sub>2</sub>PN(n-butil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 (2-[fluorometil]fenil)(fenil)PN(n-butil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 (2-[2-fluorofenil]fenil)<sub>2</sub>PN(n-butil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 (2-[2-fluorofenil]fenil)(fenil)PN(n-butil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 65 (2-fluorofenil)<sub>2</sub>PN(n-butil)P(1,2-fenilenedioxi);  
 (2-fluorofenil)(2-metilfenil)PN(isopropil)P(fenil)<sub>2</sub>;

(2-fluorofenil)(2-metilfenil)PN(n-butil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 (2-fluorofenil)(fenil)PN(isopropil)P(fenil)(2-metilfenil);  
 (2-fluorofenil)<sub>2</sub>PN(n-hexil)P(etil)<sub>2</sub>;  
 (2-fluorofenil)<sub>2</sub>PN(n-hexil)P(etil)(fenil);  
 5 (2-fluoroetil)<sub>2</sub>PN(n-hexil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 (2,2,2-trifluoroetil)<sub>2</sub>PN(n-hexil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 (2-fluorofenil)<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>P(fenil)<sub>2</sub>;  
 (2-fluorofenil)<sub>2</sub>PN(Me)N(Me)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 (2-fluorofenil)(fenil)PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>P(fenil)<sub>2</sub>;  
 10 (2-fluorofenil)(fenil)PN(Me)N(Me)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 (2-fluorofenil)<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>N(naftil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 (2-fluorofenil)<sub>2</sub>P(1,2-fenileno)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 (2-fluorofenil)(fenil)P(1,2-fenileno))P(fenil)<sub>2</sub>.

### 15 **Activador/aditivos (iii):**

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

Los compuestos adecuados incluyen compuestos de organoaluminio, compuestos de organoboro y ácidos y sales inorgánicas, tal como eterato de ácido tetrafluorobórico, tetrafluoroborato de plata, hexafluoroantimonato de sodio y similares. Los compuestos de organoaluminio adecuados incluyen compuestos de fórmula AlR<sub>3</sub>, donde cada R es independientemente alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, oxígeno o haluro, y compuestos tal como LiAlH<sub>4</sub> y similares. Los ejemplos incluyen trimetilaluminio (TMA), trietilaluminio (TEA), tri-isobutilaluminio (TIBA), tri-n-octilaluminio, dicloruro de metilaluminio, dicloruro de etilaluminio, cloruro de dimetilaluminio, cloruro de dietilaluminio, sesquicloruro de etilaluminio, sesquicloruro de metilaluminio, y aluminóxanos. Los aluminóxanos se conocen bien en la técnica como compuestos típicamente oligoméricos que se pueden preparar por la adición controlada de agua a un compuesto alquilaluminio, por ejemplo, trimetilaluminio. Tales compuestos pueden ser lineales, cíclicos, jaulas o mezclas de los mismos. En general se cree que los aluminóxanos comercialmente disponibles son mezclas de compuestos lineales y cíclicos. Los aluminóxanos cíclicos se pueden representar por la fórmula [R<sup>11</sup>AlO]<sub>s</sub> y los aluminóxanos lineales por la fórmula R<sup>12</sup>(R<sup>13</sup>AlO)<sub>s</sub> en donde s es un número desde aproximadamente 2 a 50, y en donde R<sup>11</sup>, R<sup>12</sup> y R<sup>13</sup> representan grupos hidrocarbilo, típicamente grupos alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub>, por ejemplo, grupos metilo, etilo o butilo. Los alquilaluminóxanos, especialmente metilaluminóxano (MAO) son particularmente adecuados. (MAO también se denomina metalumoxano y metilalumoxano en la bibliografía).

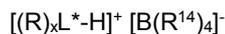
Los expertos en la materia reconocerán que los alquilaluminóxanos comercialmente disponibles pueden contener una proporción de trialquilaluminio. Por ejemplo, MAO comercial habitualmente contiene aproximadamente el 10% en peso de trimetilaluminio (TMA), y "MAO modificado" comercial (o "MMAO") contiene tanto TMA como TIBA. Las cantidades de alquilaluminóxanos generalmente se citan en el presente documento en una base molar de aluminio (e incluyen tal trialquilaluminio "libre"). El alquilaluminóxano y/o alquilaluminio se pueden añadir al medio de reacción (es decir, etileno y/o diluyente y/o solvente) antes de la adición del catalizador o al mismo tiempo que se añade el catalizador. Tales métodos se conocen en la técnica de oligomerización y se divulgan en más detalle, por ejemplo, en las patentes en EE UU No. 5.491.272; 5.750.817; 5.856.257; 5.910.619; y 5.919.996, así como en los documentos WO 2008/146215 y WO 2007/007272.

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

Los ejemplos de compuestos activadores de organoboro adecuados son boroxinas, NaBH<sub>4</sub>, trimetilboro, trietilboro, trifenilboro, tetra(fenil)borato de dimetilfenilaluminio, tetra(fenil)borato de tritilo, , tetrakis(pentafluorfenil)borato de dimetilfenilamonio, tetrakis(pentafluorfenil)borato de tritilo, tris(pentafluorfenil)bora, tetrakis[(bis-3,5-trifluorometil)fenil]borato de sodio, tetrakis[(bis-3,5-trifluorometil)fenil]borato de dimetilfenilamonio y tetrakis[(bis-3,5-trifluorometil)fenil]borato de tritilo.

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

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



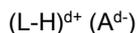
en donde:

- 5 L\* es un átomo seleccionado del grupo que consiste en N, S y P;  
 el catión  $[(R)_xL^*-H]^+$  es un ácido de Bronsted;  
 x es un número entero 1, 2 o 3;  
 cada R es el mismo o diferente y cada uno es un -H, un grupo hidrocarbilo o un grupo heterohidrocarbilo;  
 10 siempre que al menos uno de R comprenda al menos 6 átomos de carbono y siempre además que el número total de átomos de carbono en  $(R)_x$  colectivamente sea mayor de 12;  
 R<sup>14</sup> independientemente en cada aparición se selecciona del grupo que consiste en hidruro, dialquilamido, haluro, alcóxido, arilóxido, hidrocarbilo, radicales hidrocarbilo sustituidos con halo, alcóxido sustituido con halo, arilóxido sustituido con halo y un fragmento aromático sustituido con halo con al menos un sustituyente haluro en el fragmento aromático.

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

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

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



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

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

El compuesto activador puede opcionalmente ser un material sólido, o estar apoyado en un material sólido insoluble. Por ejemplo, aluminoxanos tal como MAO y activadores de borato pueden estar apoyados sobre óxidos inorgánicos tal como alúmina, sílice, MgCl<sub>2</sub> o similares.

- 40 El proceso puede incluir además el uso de compuestos que pueden actuar como un agente reductor u oxidante, tal como metal sodio o cinc y similares, o un compuesto que contiene oxígeno, por ejemplo, oxígeno y similares. Además, se pueden usar hidrógeno (H<sub>2</sub>) y/o silanos y similares en la composición catalítica o añadir de otra manera al proceso. El proceso también puede incluir el uso de una especie de cinc como un aditivo, como se describe en el documento WO 2011/048527, que se incorpora al presente documento mediante referencia. Las especies de cinc preferidas serían reactivos de dialquilocinc tal como dimetilcinc o dietilcinc.

#### Preparación del catalizador:

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

- 55 El ligando, el cromo y los activadores del sistema catalizador utilizado en la presente invención se pueden añadir juntos simultáneamente o secuencialmente, en cualquier orden, y en presencia o ausencia de etileno u otro hidrocarburo insaturado en cualquier solvente adecuado a cualquier concentración adecuada, de modo que produzca un catalizador activo. Por ejemplo, el ligando, el cromo, los activadores y el etileno se pueden poner en contacto juntos simultáneamente; o el ligando, el cromo y los activadores se pueden añadir juntos simultáneamente o secuencialmente en cualquier orden y después poner en contacto con el etileno; o el cromo y el ligando se pueden añadir juntos para formar un complejo metal-ligando aislable y después añadir al activador poner en contacto con el etileno; o el ligando, el cromo y los activadores/coactivadores se pueden añadir juntos para formar un complejo metal-ligando aislable y después poner en contacto con el etileno.

- 60 Cualquiera o todas de la fuente de cromo, compuesto de ligación y componentes activadores utilizados en la presente invención pueden estar no apoyados o apoyados sobre un material soporte, por ejemplo, sílice, alúmina, MgCl<sub>2</sub> o ziconia, o sobre un polímero, por ejemplo, polietileno, polipropileno, poliestireno o poli(aminoestireno).

**Diluyente:**

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

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

**Condiciones del proceso:**

La tetramerización se puede realizar en condiciones de fase solución, que en el presente documento se toma que significa que cualquier coproducto polímero permanece sustancialmente disuelto en el medio de reacción líquido en las condiciones de reacción elegidas. Las temperaturas adecuadas para alcanzar esto varían desde por encima de 85°C a 130°C. En algunas formas de realización, el intervalo de temperatura es entre 85°C y 120°C, preferiblemente de 85°C a 100°C, mientras que en otras formas de realización el intervalo de temperatura es entre 90°C y 110°C. En algunas formas de realización el intervalo de temperatura es desde por encima de 80°C o por encima de 85°C o por encima de 90°C a 130°C o 120°C, o 115°C, o 110°C o 100°C o 105°C o 100°C.

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

Correr un proceso de tetramerización en condiciones de proceso por las que el coproducto polímero permanece predominantemente disuelto en el medio de reacción líquido en el reactor (es decir, un proceso en fase solución) reduciría sustancialmente la posibilidad de incrustaciones en el reactor o después. Además, un beneficio adicional de tal proceso podría ser que se podría usar un diseño de proceso más barato y más eficiente en energía, debido a la posibilidad reducida de incrustaciones en el equipo del proceso. Se podría lograr un proceso en fase solución usando temperaturas de reacción más altas que las típicamente enseñadas en la técnica, específicamente temperaturas por encima de 80°C. Sin embargo, la técnica enseña contra correr a temperaturas más altas debido a efectos indeseables incluyendo mala actividad del catalizador, formación de polímero aumentada y selectividad hacia 1-hexeno aumentada.

Sorprendentemente, se encontró que los catalizadores de la presente invención son activos y selectivos hacia 1-octeno por encima de 80°C. Incluso más sorprendentemente, estos catalizadores son aún activos y selectivos hacia 1-octeno por encima de 90°C. Sin querer estar vinculado por la teoría, los catalizadores de la presente invención son menos susceptibles a las rutas de descomposición catalítica inducidas térmicamente, como discute van Leeuwen. Sin embargo, a temperaturas aún mayores, por encima de 130°C, los catalizadores de la presente invención ya no son lo suficientemente activos o selectivos hacia 1-octeno.

Además, se ha encontrado que mayores temperaturas de reacción reducen el peso molecular del coproducto polímero. Para un proceso de tetramerización realizado a mayores temperaturas de reacción, el menor peso molecular del coproducto polímero mejorará la procesabilidad de este material después del reactor, por ejemplo, en recipientes separadores como se describe en el documento WO 2011/045701. Además, cualesquiera incrustaciones del equipo del proceso por un coproducto polimérico de menor peso molecular puede ser más fácil, más barato y que lleve menos tiempo limpiar, por ejemplo, por lavado en caliente.

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

Las presiones de reacción adecuadas son de atmosférica a 800 atmósferas (bar), o desde 5 atmósferas a 100 atmósferas, o desde 40 a 100 atmósferas o desde 60 a 100 atmósferas. Se demostró que el efecto negativo de temperaturas de reacción más altas sobre la selectividad hacia 1-octeno se puede invertir mediante el uso de mayores presiones de reacción, junto con los catalizadores e intervalos de temperatura de reacción de la presente invención.

Existe un número de opciones para el reactor de tetramerización incluyendo operación por lotes, semicontinua y continua. En algunas formas de realización, el proceso es un proceso continuo, en cuyo caso se pueden considerar reactores que utilizan tanto CSTR como comportamiento de flujo de pistón. Hay diferentes configuraciones potenciales como un subconjunto de estos dos tipos de reactores. Por ejemplo, los reactores de tipo CSTR incluyen columnas de burbujas, tanques de agitación, reactores en bucle con fase única o dos fases mientras que los reactores de flujo de pistón incluyen tipo de lecho fijo y tubular homogéneo de tiempos de residencia variables. Como un subconjunto adicional, los reactores se pueden configurar con diferentes opciones de enfriamiento tal como intercambiadores de calor internos o externos, refrigeradores intermedios, y eliminación de calor alimentado por frío entre otros. Todas las configuraciones se pueden correr en modo continuo o por lotes, y hay una oportunidad para configurar el mismo reactor varias veces en serie o usar combinaciones de diferentes tipos de reactores y técnicas de enfriamiento juntas para alcanzar el resultado deseado.

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

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

### Rendimiento del catalizador

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

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

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

### Ejemplos

Las siguientes abreviaturas se usan en los ejemplos:

50	PCI	clorofosfina
	Et	etilo
	iPr	isopropilo
	iBu	isobutilo
	nBu	butilo normal
	1,2-DMP	1,2-dimetilpropilo
55	nHex	hexilo normal
	Ph	fenilo
	PNH	fosfinoamina, por ejemplo, Ar <sub>2</sub> PN(R)H, donde Ar es un arilo, y R es un grupo organilo
	PNP	bis fosfinoamina, por ejemplo, Ar <sub>2</sub> PN(R)PAr <sub>2</sub> , donde Ar es un arilo, y R es un grupo organilo
	2-FPh	orto-fluorofenilo
60	DCM	diclorometano
	THF	tetrahidrofurano
	TMP	2,2,4-trimetilpentano
	MCH	metilciclohexano
65	MMAO-3A	un producto aluminoxano

### Condiciones experimentales generales para síntesis de ligandos

Todas las reacciones se llevaron a cabo en una atmósfera de argón usando una línea dual de vacío/nitrógeno y técnicas de Schlenk estándares. Los solventes se purificaron a través de un sistema de purificación de solventes Braun. Todos los reactivos comprados de suministradores comerciales se usaron sin purificación adicional. Los espectros de RMN se registraron en un espectrómetro Varian 400 MHz usando  $\text{CDCl}_3$ . Los compuestos PNP posteriores se prepararon mediante modificación del procedimiento descrito en *Synthesis*, 2007, 24, 3863.

#### Preparación de bromuro de 2-fluorofenilmagnesio (2-FPh)MgBr

Se cargó un matraz Schlenk seco y purgado con argón con  $\text{iPrMgCl}\cdot\text{LiCl}$  (1,42 g, 7,5 mmol, solución 1,3 M en THF). La solución se enfrió en un baño de hielo y se añadió gota a gota 1-bromo-2-fluorobenceno (1,31 g, 7,5 mmol). La mezcla de reacción se agitó durante 1 h y el producto de Grignard resultante se usó en la siguiente etapa como se describe a continuación.

#### Preparación de cloruro de (2-fluorofenil)<sub>2</sub>fosfina; (2-FPh)<sub>2</sub>PCl

El reactivo de Grignard 2-FPhMgBr (de antes) se añadió lentamente a una solución enfriada ( $-78^\circ\text{C}$ ) de  $\text{PCl}_3$  (0,52 g, 3,8 mmol) en THF anhidro (10 ml) a temperatura ambiente. Después de completar la adición, la suspensión se agitó a temperatura ambiente durante 1 h adicional después de lo cual la reacción estaba completa juzgado por  $^{31}\text{P}$  RMN ( $\delta$  61,1 (t,  $J = 64,5$  Hz)). El producto se usó en la siguiente etapa sin aislamiento.

#### Preparación de cloruro de (2-fluorofenil)(fenil)fosfina; (2-FPh)(Ph)PCl

Se usó el mismo método que se ha descrito anteriormente, excepto que se añadió 1 equivalente de Grignard 2-fluorofenilo a  $\text{PhPCl}_2$  (en lugar de  $\text{PCl}_3$ ).  $^{31}\text{P}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  71,2 (d,  $J = 66,0$  Hz).

#### Preparación de 1-bromo-8-fluoronaftaleno

Se preparó 1-bromo-8-fluoronaftaleno como se describe en *Tetrahedron Letters*, Vol. 48, pp. 5539-5541, 2007 por Repine, J. T. et. al.

#### Preparación de bromuro de 8-fluoronaft-1-ilmagnesio

Se añadió 1-bromo-8-fluoronaftaleno (1,5 g, 6,7 mmol) a una mezcla de virutas de magnesio (0,18 g, 7,3 mmol) y 1 cristal de yodo en THF anhidro (20 ml). Se produjo una reacción vigorosa. Se siguió agitando a temperatura ambiente hasta que todo el magnesio se había disuelto. Una vez se había disipado el exotermismo de la reacción, la mezcla de reacción se calentó a reflujo durante aproximadamente 15 minutos para dar el reactivo de Grignard requerido que se usó en la siguiente etapa como se describe a continuación.

#### Preparación de cloruro de (8-fluoronaft-1-il)(fenil)fosfina

Se añadió incrementalmente bromuro de 8-fluoronaft-1-ilmagnesio (separado del exceso de magnesio) a una solución de  $\text{PhPCl}_2$  (0,9 ml, 6,7 mmol) en THF anhidro (30 ml) a  $-78^\circ\text{C}$ . Después de que se completara la adición, la suspensión se agitó a temperatura ambiente durante 15 minutos adicionales después de lo cual la reacción era completa a juzgar por  $^{31}\text{P}$  RMN. El producto se usó en la siguiente etapa sin aislamiento.  $^{31}\text{P}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  85,75 (d,  $J = 292,10$  Hz), 81,44 (d,  $J = 277,84$  Hz). (2x d, correspondiente a P-Cl y P-Br).

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

Se añadieron  $\text{iPrNH}_2$  (0,5 g, 8,46 mmol) y  $\text{Et}_3\text{N}$  (1,71, 16,9 mmol) al compuesto (2-FPh)<sub>2</sub>PCl crudo (1,81 g, 7,1 mmol) [preparado como se ha descrito anteriormente] en éter dietílico (10 ml). La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente hasta la formación completa del intermedio PNH. Los volátiles se eliminaron al vacío. Se añadió éter (50 ml) y la mezcla resultante se filtró para dar la solución en éter del producto PNH deseado en pureza razonable [por análisis de  $^{31}\text{P}$  RMN:  $\delta$  15,7 (t,  $J = 33,4$  Hz)]. El solvente se evaporó para dar la molécula PNH (0,8 g, 2,9 mmol) que se redisolvió en DCM (10 ml). Se añadió  $\text{Et}_3\text{N}$  (0,56 g, 5,9 mmol) seguido por la adición incremental de  $\text{Ph}_2\text{PCl}$  (1,3 g, 5,9 mmol) a temperatura ambiente. Después de la conversión completa del PNH (juzgado por análisis de  $^{31}\text{P}$  RMN) al PNP, los volátiles se eliminaron al vacío. Se añadió éter (100 ml) y la mezcla resultante se filtró a través de una columna de alúmina activada corta. La filtración se repitió hasta que se obtuvo un compuesto puro. El solvente se evaporó para dar el producto PNP deseado.  $^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7,49 – 6,82 (m, 18H, Ar), 3,79 (m, 1H, CH), 1,10 (d, 6H,  $J = 6,8$  Hz,  $\text{CH}_3$ ).  $^{19}\text{F}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  103,2 (d,  $J = 49,0$  Hz).  $^{31}\text{P}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  52,5 (br s), 22,6 (br s).

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

Este compuesto se preparó siguiendo el procedimiento descrito en el ejemplo de ligando 1 anterior, excepto que se usó  $\text{iBuNH}_2$  en lugar de  $\text{iPrNH}_2$ .  $^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7,45 – 6,91 (m, 18H, Ar), 3,27 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1,21 (m, 1H, CH), 0,58 (d, 6H,  $J = 6,8$  Hz,  $\text{CH}_3$ ).  $^{31}\text{P}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  63,2 (br s,  $\text{PPh}_2$ ), 39,0 (m,  $\text{P}(\text{2-fluorofenil})_2$ ).

Ejemplo de preparación de ligando 3: Preparación de (2-fluorofenil)<sub>2</sub>PN(nBu)PPh<sub>2</sub>

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

Ejemplo de preparación de ligando 4: Preparación de (2-fluorofenil)(Ph)PN(iPr)PPh<sub>2</sub>

10 Este compuesto se preparó siguiendo el procedimiento descrito en el ejemplo de ligando 1 anterior, excepto que se usó (2-FPh)PhCl en lugar de (2-FPh)<sub>2</sub>PCl. <sup>1</sup>H RMN (CDCl<sub>3</sub>): δ 7,61 – 6,92 (m, 18H, Ar), 3,76 (m, 1H, CH), 1,28 (d, 3H, J = 6,4 Hz, CH<sub>3</sub>), 1,02 (d, 3H, J = 6,4 Hz, CH<sub>3</sub>). <sup>31</sup>P RMN (CDCl<sub>3</sub>): δ 51,1 (br s), 35,7 (br s).

Ejemplo de preparación de ligando 5: Preparación de (2-fluorofenil)<sub>2</sub>PN(nBu)P(2-fluorofenil)<sub>2</sub>

15 A una solución en DCM (5 ml) de nBuNH<sub>2</sub> (0,5 g, 6,9 mmol) y Et<sub>3</sub>N (2,4 ml, 17,1 mmol) se añadió (2-FPh)<sub>2</sub>PCl (3,9 g, 15,05 mmol) [preparado como se ha descrito anteriormente] a temperatura ambiente. La reacción se dejó agitar durante 2 horas. Después de la conversión completa del (2-FPh)<sub>2</sub>PCl (juzgado por análisis de <sup>31</sup>P RMN) al PNP, los volátiles se eliminaron al vacío. El residuo se redispersó en éter (100 ml), seguido por filtración de los sólidos y eliminación del solvente al vacío. <sup>31</sup>P RMN reveló la conversión cuantitativa al producto deseado como un aceite transparente. <sup>1</sup>H RMN (CDCl<sub>3</sub>): δ 7,96 – 7,50 (ArH, m, 16 H), 3,99 (m, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N, 2H), 1,72 (m, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N, 2H), 1,51 (m, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N, 2H), 1,17 (t, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N, 3H, J = 7,6 Hz). <sup>19</sup>F RMN (CDCl<sub>3</sub>): δ -103,0 (d, J = 53,6 Hz). <sup>31</sup>P RMN (CDCl<sub>3</sub>): δ 39,2 (m).

20

Ejemplo de preparación de ligando 6: Preparación de (2-fluorofenil)<sub>2</sub>PN(nHex)PPh<sub>2</sub>

25 Este compuesto se preparó siguiendo el procedimiento descrito en el ejemplo de ligando 1 anterior, excepto que se usó nHexNH<sub>2</sub> en lugar de iPrNH<sub>2</sub>. <sup>31</sup>P RMN (CDCl<sub>3</sub>): δ 63,38 (d, J = 41,47 Hz), 40,39 (m).

Ejemplo de preparación de ligando 7: Preparación de (8-fluoronaft-1-il)PhPN(nBu)PPh<sub>2</sub>

30 Se añadieron nBuNH<sub>2</sub> (0,5 g, 6,24 mmol) y Et<sub>3</sub>N (1,74 ml, 12,5 mmol) al cloruro de (8-fluoronaft-1-il)(fenil)fosfina (1,5 g, 5,2 mmol) crudo [preparado como se ha descrito anteriormente] en éter dietílico (50 ml). La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente hasta la formación completa del intermedio PNH. Los volátiles se eliminaron al vacío. Se añadió éter (50 ml) y la mezcla resultante se filtró para dar una solución en éter del producto PNH deseado en pureza razonable [por análisis de <sup>31</sup>P RMN: δ 41,93 (d, J = 201,81 Hz)]. El solvente se evaporó para dar la molécula PNH (0,8 g, 2,5 mmol) que se redisolvió en DCM (10 ml). Se añadió Et<sub>3</sub>N (0,69 ml, 5,0 mmol) seguido por la adición incremental de Ph<sub>2</sub>PCl (0,5 ml, 2,5 mmol) a temperatura ambiente. Después de la conversión completa del PNH (juzgado por análisis de <sup>31</sup>P RMN) al PNP, los volátiles se eliminaron al vacío. Se añadió éter (100 ml) y la mezcla resultante se filtró a través de una columna de alúmina activada corta. La filtración se repitió hasta que se obtuvo un compuesto puro. El solvente se evaporó para dar el producto PNP deseado. <sup>1</sup>H RMN (CDCl<sub>3</sub>): δ 7,78 – 6,88 (m, 21H, Ar), 3,29 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1,28 (m, 1H, CH<sub>2</sub>), 0,83 (m, 3H, CH<sub>2</sub>), 0,55 (t, 3H, CH<sub>3</sub>, J = 7,80 Hz). <sup>19</sup>F RMN (CDCl<sub>3</sub>): δ 101,7 (d, J = 205,73 Hz). <sup>31</sup>P RMN (CDCl<sub>3</sub>): δ 64,00 (dd, J = 205,86 y J = 43,68 Hz), 62,64 (br s)

35

40

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

45 Este compuesto se preparó a partir de la reacción de iPrNH<sub>2</sub> (1,0 g, 16,9 mmol), Et<sub>3</sub>N (3,4 g, 33,8 mmol), Ph<sub>2</sub>PCl (7,4 g, 33,8 mmol) en DCM, según un procedimiento descrito en *Synthesis*, 2007, 24, 3863. <sup>31</sup>P RMN (CDCl<sub>3</sub>): δ 48,2 (s).

Ejemplo comparativo de preparación de ligando 2: Preparación de Ph<sub>2</sub>PN(iBu)PPh<sub>2</sub>

50 Este compuesto se preparó de la reacción de iBuNH<sub>2</sub> (1,0 g, 13,7 mmol), Et<sub>3</sub>N (5,54 g, 54,7 mmol), Ph<sub>2</sub>PCl (7,59 g, 41,0 mmol), según un procedimiento descrito en *Synthesis*, 2007, 24, 3863. <sup>31</sup>P RMN (CDCl<sub>3</sub>): δ 62,8 (s).

Ejemplo comparativo de preparación de ligando 3: Preparación de (1-naftil)<sub>2</sub>PN(nBu)PPh<sub>2</sub>

55 A una solución en éter (10 ml) de nBuNH<sub>2</sub> (0,35 g, 4,69 mmol) se añadió CIP(1-naftil)<sub>2</sub> (0,5 g, 1,56 mmol) y Et<sub>3</sub>N (0,45 g, 4,70 mmol). La mezcla de reacción se dejó agitar durante 2 horas seguido por filtración de los sólidos y eliminación del solvente para dar la molécula PNH (1-naftil)<sub>2</sub>PN(nBu)H. <sup>31</sup>P RMN (CDCl<sub>3</sub>): δ 25,6 (s). La molécula PNH (1-naftil)<sub>2</sub>PN(nBu)H (0,4 g, 1,12) se trató con Et<sub>3</sub>N (0,34 g, 3,36 mmol) y ClPPh<sub>2</sub> (0,49 g, 2,23 mmol) para dar el PNP deseado, según un procedimiento descrito en *Synthesis*, 2007, 24, 3863. <sup>31</sup>P RMN (CDCl<sub>3</sub>): δ 63,4 (d, J = 79,1 Hz), 48,6 (d, J = 79,1 Hz).

60

Ejemplo comparativo de preparación de ligando 4: Preparación de Ph<sub>2</sub>PN(nBu)PPh<sub>2</sub>

65

Este compuesto se preparó de la reacción de nBuNH<sub>2</sub> (1,0 g, 13,7 mmol), Et<sub>3</sub>N (5,54 g, 54,7 mmol), Ph<sub>2</sub>PCl (7,59 g, 41,0 mmol), según un procedimiento descrito en *Synthesis*, 2007, 24, 3863. <sup>31</sup>P RMN (CDCl<sub>3</sub>): δ 62,5 (s).

Ejemplo 1: Tetramerización de etileno con (2-fluorofenil)<sub>2</sub>PN(iPr)PPh<sub>2</sub> a 100°C y 45 bares

Un reactor de acero inoxidable de 600 ml se calentó a 120°C durante 30 minutos al vacío, se rellenó con N<sub>2</sub> y después se enfrió a 60°C. El reactor se cargó con 2,2,4-trimetilpentano (TMP) (100 ml) y se calentó a 90°C. Por separado, se añadió MMAO-3A (2,4 mmol Al) a una mezcla de Cr(acac)<sub>3</sub> (2,5 μmol) y (2-fluorofenil)<sub>2</sub>PN(iPr)PPh<sub>2</sub> (2,5 μmol) en ciclohexano (5 ml). Esta mezcla se transfirió después al reactor. El reactor se presurizó con etileno (45 bares), y se agitó (1300 r.p.m.) con un agitador con arrastre de gas. La temperatura en el reactor aumentó a 100°C, punto en el que el reactor se enfrió por medio de una hélice refrigeradora interna para mantener una temperatura constante de 100°C a lo largo de la carrera. La presión de reacción se mantuvo constante a lo largo de la carrera alimentado etileno a demanda, y el consumo de etileno se siguió a través de un caudalímetro. Al final de la carrera después de 12 minutos y absorción total de etileno de 200 g (incluyendo el etileno requerido para presurizar el reactor), el reactor se enfrió rápidamente a 5°C, y se despresurizó. Se añadió una masa pesada de nonano como un estándar interno, y se tomó una pequeña muestra para análisis por GC-FID. El subproducto polímero se recogió por filtración, se secó durante la noche y se pesó. La selectividad y actividad se calcularon entonces a partir de los datos de GC y la masa de polímero. Los resultados se muestran en la tabla 1.

Ejemplo 2: Tetramerización de etileno con (2-fluorofenil)<sub>2</sub>PN(iBu)PPh<sub>2</sub> a 100°C y 45 bares

Se siguió el procedimiento del ejemplo 1, excepto que se usaron 200 ml de TMP, se usó el ligando (2-fluorofenil)<sub>2</sub>PN(iBu)PPh<sub>2</sub> y la reacción se terminó después de 40,4 minutos y absorción de 150 g de etileno (incluyendo el etileno requerido para presurizar el reactor). Los resultados se muestran en la tabla 1.

Ejemplo 3: Tetramerización de etileno con (2-fluorofenil)<sub>2</sub>PN(nBu)PPh<sub>2</sub> a 100°C y 45 bares

Se siguió el procedimiento del ejemplo 1, excepto que se usó el ligando (2-fluorofenil)<sub>2</sub>PN(nBu)PPh<sub>2</sub> y la reacción se terminó después de 35,0 minutos y absorción de 160 g de etileno (incluyendo el etileno requerido para presurizar el reactor). Los resultados se muestran en la tabla 1.

Ejemplo 4: Tetramerización de etileno con (2-fluorofenil)(Ph)PN(iPr)PPh<sub>2</sub> a 100°C y 45 bares

Se siguió el procedimiento del ejemplo 1, excepto que se usaron 200 ml de TMP, se usó el ligando (2-fluorofenil)(Ph)PN(iPr)PPh<sub>2</sub> y la reacción se terminó después de 27,2 minutos y absorción de 150 g de etileno (incluyendo el etileno requerido para presurizar el reactor). Los resultados se muestran en la tabla 1.

Ejemplo 5: Tetramerización de etileno con (2-fluorofenil)<sub>2</sub>PN(nBu)P(2-fluorofenil)<sub>2</sub> a 95°C y 55 bares

Se siguió el procedimiento del ejemplo 1, excepto que se usaron 200 ml de TMP, se usó el ligando (2-fluorofenil)<sub>2</sub>PN(nBu)P(2-fluorofenil)<sub>2</sub> y la reacción se terminó después de 7 minutos y absorción de 150 g de etileno (incluyendo el etileno requerido para presurizar el reactor). Los resultados se muestran en la tabla 1.

Ejemplo 6: Tetramerización de etileno con (8-fluoronaft-1-il)(Ph)PN(nBu)PPh<sub>2</sub> a 100°C y 45 bares

Se siguió el procedimiento del ejemplo 1, excepto que se usaron 200 ml de metilciclohexano (MCH), se usó el ligando (8-fluoronaft-1-il)(Ph)PN(nBu)PPh<sub>2</sub> y la reacción se terminó después de 27,5 minutos y absorción de 140 g de etileno (incluyendo el etileno requerido para presurizar el reactor). Los resultados se muestran en la tabla 1.

Ejemplo 7: Tetramerización de etileno con (8-fluoronaft-1-il)(Ph)PN(nBu)PPh<sub>2</sub> a 90°C y 60 bares

Se siguió el procedimiento del ejemplo 1, excepto que se usaron 200 ml de TMP, se usó el ligando (8-fluoronaft-1-il)(Ph)PN(nBu)PPh<sub>2</sub> y la reacción se terminó después de 21,3 minutos y absorción de 150 g de etileno (incluyendo el etileno requerido para presurizar el reactor). Los resultados se muestran en la tabla 1.

Ejemplo 8: Tetramerización de etileno con (2-fluorofenil)(Ph)PN(iPr)PPh<sub>2</sub> a 100°C y 70 bares (activador TEA/perfluoroaluminato)

Un reactor de acero inoxidable de 1200 ml se calentó a 120°C durante 30 minutos al vacío, se rellenó con N<sub>2</sub> y después se enfrió a 60°C. El reactor se cargó con metilciclohexano (200 ml), AlEt<sub>3</sub> (462,5 μmol) y ZnEt<sub>2</sub> (125 μmol) y se calentó a 90°C. Por separado, se añadió [(C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)NH][Al(OC(CF<sub>3</sub>)<sub>4</sub>)] (1,5 μmol) en ciclotetrahidrofurano a una mezcla de (2-etilhexanoato)<sub>3</sub> de Cr (1,25 μmol) y (2-fluorofenil)(Ph)PN(iPr)PPh<sub>2</sub> (1,5 μmol) en metilciclohexano, después se añadió trietilaluminio (62,5 μmol) en metilciclohexano (2 ml) y la mezcla se agitó durante 1 minuto. Esta mezcla se transfirió después al reactor. El reactor se presurizó con etileno (70 bares), y se agitó (1300 r.p.m.) con un agitador con arrastre de gas. La temperatura en el reactor aumentó a 100°C, punto en el que el reactor se enfrió por medio de una hélice refrigeradora interna para mantener una temperatura constante de 100°C a lo largo de la carrera. La presión de

reacción se mantuvo constante a lo largo de la carrera alimentado etileno a demanda, y el consumo de etileno se siguió a través de un caudalímetro. Al final de la carrera después de 63 minutos y absorción total de etileno de 470 g (incluyendo el etileno requerido para presurizar el reactor), el reactor se enfrió rápidamente a 5°C, y se despresurizó. Se añadió una masa pesada de nonano como un estándar interno, y se tomó una pequeña muestra para análisis por GC-FID. El subproducto polímero se recogió por filtración, se secó durante la noche y se pesó. La selectividad y actividad se calcularon entonces a partir de los datos de GC y la masa de polímero. Los resultados se muestran en la tabla 1.

#### Ejemplo comparativo 1: Tetramerización de etileno con $\text{Ph}_2\text{PN}(\text{iPr})\text{PPh}_2$ a 100°C y 45 bares

Se siguió el procedimiento del ejemplo 1, excepto que se usaron 200 ml de TMP, se usó el ligando  $\text{Ph}_2\text{PN}(\text{iPr})\text{PPh}_2$  y la reacción se terminó después de 40 minutos y absorción de 65,9 g de etileno (incluyendo el etileno requerido para presurizar el reactor). Los resultados se muestran en la tabla 1.

#### Ejemplo comparativo 2: Tetramerización de etileno con $\text{Ph}_2\text{PN}(\text{iBu})\text{PPh}_2$ a 100°C y 45 bares

Se siguió el procedimiento del ejemplo 1, excepto que se usaron 200 ml de TMP, se usó el ligando  $\text{Ph}_2\text{PN}(\text{iBu})\text{PPh}_2$  y la reacción se terminó después de 27 minutos y absorción de 59,6 g de etileno (incluyendo el etileno requerido para presurizar el reactor). Los resultados se muestran en la tabla 1.

#### Ejemplo comparativo 3: Tetramerización de etileno con $(1\text{-naftil})_2\text{PN}(\text{nBu})\text{PPh}_2$ a 100°C y 45 bares

Se siguió el procedimiento del ejemplo 1, excepto que se usaron 200 ml de TMP, se usó el ligando  $(1\text{-naftil})_2\text{PN}(\text{nBu})\text{PPh}_2$  y la reacción se terminó después de 30 minutos y absorción de 46,1 g de etileno (incluyendo el etileno requerido para presurizar el reactor). Los resultados se muestran en la tabla 1.

#### Ejemplo 9: Tetramerización de etileno con $(2\text{-fluorofenil})_2\text{PN}(\text{nBu})\text{PPh}_2$ a 90°C y 45 bares

Un reactor de acero inoxidable de 2000 ml se calentó a 120°C durante 30 minutos al vacío, se rellenó con  $\text{N}_2$  y después se enfrió a 60°C. El reactor se cargó con metilciclohexano (MCH) (180 ml). Cuando se había alcanzado la temperatura objetivo de operación de 90°C, y mientras se agitaba con un agitador de arrastre de gas, se añadió una presión parcial de  $\text{H}_2$  de 1 baro al reactor. El reactor se presurizó entonces con etileno a 40 bares. Por separado, se añadió MMAO-3A (4,8 mmol Al) a una mezcla de  $\text{Cr}(\text{acac})_3$  (5,0  $\mu\text{mol}$ ) y  $(2\text{-fluorofenil})_2\text{PN}(\text{nBu})\text{PPh}_2$  (5,0  $\mu\text{mol}$ ) en ciclohexano (volumen total de 15 ml). Esta mezcla se transfirió después a una bureta unida al reactor. La bureta se presurizó con etileno a 45 bares, y la mezcla de catalizador se transfirió inmediatamente al reactor abriendo el puerto entre el reactor y la bureta. Después de comenzada la reacción, el reactor se enfrió por medio de una hélice refrigeradora interna para mantener una temperatura constante de 90°C a lo largo de la carrera. La presión de reacción se mantuvo constante a 45 bares a lo largo de la carrera alimentado etileno a demanda, y el consumo de etileno se siguió a través de un caudalímetro. Al final de la carrera después de 7,5 minutos y absorción total de etileno de 220 g (excluyendo el etileno requerido para presurizar el reactor a 40 bares), el reactor se enfrió rápidamente a 15°C, y se despresurizó. Se añadió una masa pesada de nonano como un estándar interno, y se tomó una pequeña muestra para análisis por GC-FID. El subproducto polímero se recogió por filtración, se secó durante la noche y se pesó. La selectividad y actividad se calcularon entonces a partir de los datos de GC y la masa de polímero. Los resultados se muestran en la tabla 1.

#### Ejemplo 10: Tetramerización de etileno con $(2\text{-fluorofenil})_2\text{PN}(\text{nBu})\text{PPh}_2$ a 100°C y 45 bares

Se siguió el procedimiento del ejemplo 9, excepto que la temperatura de reacción fue 100°C, y la reacción se terminó después de 11,7 minutos y absorción de etileno de 220 g. Los resultados se muestran en la tabla 1.

#### Ejemplo 11: Tetramerización de etileno con $(2\text{-fluorofenil})_2\text{PN}(\text{nBu})\text{PPh}_2$ a 105°C y 45 bares

Se siguió el procedimiento del ejemplo 9, excepto que la temperatura de reacción fue 105°C, y la reacción se terminó después de 29,7 minutos y absorción de etileno de 220 g. Los resultados se muestran en la tabla 1.

#### Ejemplo 12: Tetramerización de etileno con $(2\text{-fluorofenil})_2\text{PN}(\text{nHex})\text{PPh}_2$ a 115°C y 75 bares

Se siguió el procedimiento del ejemplo 9, excepto que el reactor se presurizó a 70 bares, se usó el ligando  $(2\text{-fluorofenil})_2\text{PN}(\text{nHex})\text{PPh}_2$ , la temperatura de reacción fue 115°C, la presión de reacción fue 75 bares, y la reacción se terminó después de 12 minutos y absorción de etileno de 83 g. Los resultados se muestran en la tabla 1.

#### Ejemplo 13: Tetramerización de etileno con $(2\text{-fluorofenil})_2\text{PN}(\text{nHex})\text{PPh}_2$ a 100°C y 75 bares

Se siguió el procedimiento del ejemplo 9, excepto que el reactor se presurizó a 70 bares, se usó el ligando  $(2\text{-fluorofenil})_2\text{PN}(\text{nHex})\text{PPh}_2$ , la temperatura de reacción fue 100°C, la presión de reacción fue 75 bares, y la reacción se terminó después de 5,7 minutos y absorción de 220 g de etileno. Los resultados se muestran en la tabla 1.

Ejemplo comparativo 4: Tetramerización de etileno con  $\text{Ph}_2\text{PN}(\text{nBu})\text{PPh}_2$  a  $90^\circ\text{C}$  y 45 bares

5 Se siguió el procedimiento del ejemplo 9, excepto que se usó el ligando  $\text{Ph}_2\text{PN}(\text{nBu})\text{PPh}_2$ , la temperatura de reacción fue  $90^\circ\text{C}$  y la reacción se terminó después de 40,0 minutos y absorción de etileno de 145,6 g. Los resultados se muestran en la tabla 1.

Tabla 1. Resultados catalíticos para demostrar la presente invención

Ej.	Ligando	Temp. (°C), Pres (bar)	Actividad (x10 <sup>6</sup> g/g de Cr/h)	Selectividad de 1-hexeno (% en masa)	Selectividad de 1-octeno (% en masa)	Selectividad de polímero (% en masa)	Relación 1-octeno : 1- hexeno (g/g)
1	(2-FPh) <sub>2</sub> PN(iPr)PPh <sub>2</sub>	100, 45	5,3	48,2	35,8	0,9	0,74
2	(2-FPh) <sub>2</sub> PN(iBu)PPh <sub>2</sub>	100, 45	1,7	45,3	38,8	2,4	0,85
3	(2-FPh) <sub>2</sub> PN(nBu)PPh <sub>2</sub>	100, 45	1,7	33,2	46,7	2,1	1,40
4	(2-FPh)(Ph)PN(iPr)PPh <sub>2</sub>	100, 45	1,9	56,0	30,2	1,3	0,54
5	(2-FPh) <sub>2</sub> PN(nBu)P(2-FPh) <sub>2</sub>	95, 55	6,6	45,3	43,1	3,5	0,95
6	(8-F-naft-1-il)(Ph)PN(nBu)PPh <sub>2</sub>	100, 45	1,5	40,4	37,4	2,2	0,93
7	(8-F-naft-1-il)(Ph)PN(nBu)PPh <sub>2</sub>	90, 60	1,8	25,3	48,3	1,2	1,91
8	(2-FPh)(Ph)PN(iPr)PPh <sub>2</sub>	100, 70	4,5	51,1	37,7	2,7	0,74
Comp. 1	Ph <sub>2</sub> PN(iPr)PPh <sub>2</sub>	100, 45	0,5	46,0	40,0	3,2	0,89
Comp. 2	Ph <sub>2</sub> PN(nBu)PPh <sub>2</sub>	100, 45	0,3	30,3	51,2	3,6	1,69
Comp. 3	(1-naftil) <sub>2</sub> PN(nBu)PPh <sub>2</sub>	100, 45	0,1	17,2	20,3	52,7	1,18
9	(2-FPh) <sub>2</sub> PN(nBu)PPh <sub>2</sub>	90, 45	8,5	25,4	50,2	2,5	1,98
10	(2-FPh) <sub>2</sub> PN(nBu)PPh <sub>2</sub>	100, 45	4,3	31,1	45,2	6,1	1,45
11	(2-FPh) <sub>2</sub> PN(nBu)PPh <sub>2</sub>	105, 45	1,6	33,9	37,4	12,4	1,10
12	(2-FPh) <sub>2</sub> PN(nHex)PPh <sub>2</sub>	115, 75	1,9	42,0	32,0	11,8	1,31
13	(2-FPh) <sub>2</sub> PN(nHex)PPh <sub>2</sub>	100, 75	12,6	22,8	54,1	4,7	2,37
Comp. 4	Ph <sub>2</sub> PN(nBu)PPh <sub>2</sub>	90, 45	0,7	18,5	50,9	6,8	2,76

## REIVINDICACIONES

1. Un proceso para la tetramerización de etileno, el proceso incluye:
- 5 (a) proporcionar un catalizador activado que comprende:
- i) una fuente de cromo;
- ii) un compuesto de ligación de la fórmula
- $$10 \quad R^1R^2P^1XP^2R^3R^4$$
- en donde P<sup>1</sup> y P<sup>2</sup> son átomos de fósforo;  
X es un grupo enlazador entre P<sup>1</sup> y P<sup>2</sup>; y  
R<sup>1</sup> a R<sup>4</sup> son independientemente un grupo hidrocarbilo, un grupo organoheterilo o un grupo heterohidrocarbilo, en donde al menos uno de R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, y R<sup>4</sup> contiene un sustituyente de flúor; y
- 15 iii) opcionalmente un activador del catalizador o combinación de activadores del catalizador; y
- (b) poner en contacto el etileno que se va a tetramerizar con el catalizador activado a una temperatura de reacción desde más de 85°C a 130°C.
2. Un proceso según la reivindicación 1, en donde el etileno se pone en contacto con el catalizador activado a una temperatura de reacción desde más de 85°C a 120°C o desde más de 90°C a 130°C.
3. Un proceso según la reivindicación 1, en donde al menos uno de R<sup>1</sup> a R<sup>4</sup> es un fragmento aromático o un fragmento heteroaromático directamente unido a P<sup>1</sup> o P<sup>2</sup> o en donde R<sup>1</sup> a R<sup>4</sup> son todos fragmentos aromáticos o heteroaromáticos directamente unidos a P<sup>1</sup> o P<sup>2</sup>.
- 25 4. Un proceso según la reivindicación 1, en donde R<sup>1</sup> a R<sup>4</sup> son grupos fenilo opcionalmente sustituidos.
5. Un proceso según la reivindicación 1, en donde uno o más de los grupos R<sup>1</sup> a R<sup>4</sup> que contienen un sustituyente de flúor son fragmentos aromáticos, incluyendo heteroaromáticos, directamente unidos a P<sup>1</sup> o P<sup>2</sup> y que contiene un átomo de flúor o un sustituyente fluorado en un átomo de anillo de la estructura de anillo aromático que no está separado por más de dos átomos a lo largo de la ruta de conexión más corta del átomo de anillo unido a P<sup>1</sup> o P<sup>2</sup>.
- 30 6. Un proceso según la reivindicación 1, en donde uno o más de los grupos R<sup>1</sup> a R<sup>4</sup> que contienen un sustituyente de flúor son fragmentos aromáticos, incluyendo heteroaromáticos, directamente unidos a P<sup>1</sup> o P<sup>2</sup> y que contiene un átomo de flúor en un átomo de anillo de la estructura de anillo aromático que no está separado por más de dos átomos a lo largo de la ruta de conexión más corta del átomo de anillo unido a P<sup>1</sup> o P<sup>2</sup>.
- 35 7. Un proceso según la reivindicación 1, en donde uno o más de los grupos R<sup>1</sup> a R<sup>4</sup> que contienen un sustituyente de flúor son grupos que contienen fragmentos aromáticos, incluyendo heteroaromáticos, separados de P<sup>1</sup> o P<sup>2</sup> por un enlazador de átomo único, y que contienen un átomo de flúor o un sustituyente fluorado en un átomo de anillo de la estructura de anillo aromático que no está separado por más de dos átomos a lo largo de la ruta de conexión más corta del átomo de anillo unido al enlazador de átomo único.
- 40 8. Un proceso según la reivindicación 1, en donde uno o más de los grupos R<sup>1</sup> a R<sup>4</sup> que contienen un sustituyente de flúor son fragmentos aromáticos directamente unidos a P<sup>1</sup> o P<sup>2</sup> y que contiene un átomo de flúor o un sustituyente fluorado en un átomo de anillo de la estructura de anillo aromático que es adyacente al átomo de anillo unido a P<sup>1</sup> o P<sup>2</sup>.
- 45 9. Un proceso según la reivindicación 1, en donde uno o más de los grupos R<sup>1</sup> a R<sup>4</sup> que contienen un sustituyente de flúor son grupos 2-fluorofenilo opcionalmente sustituidos.
- 50 10. Un proceso según la reivindicación 1, en donde no más de dos de R<sup>1</sup> a R<sup>4</sup> son fragmentos aromáticos, incluyendo heteroaromáticos, directamente unidos a P<sup>1</sup> o P<sup>2</sup> y que contienen un átomo de flúor o sustituyente fluorado en un átomo de anillo de la estructura de anillo aromático que no está separado por más de dos átomos a lo largo de la ruta de conexión más corta del átomo de anillo unido a P<sup>1</sup> o P<sup>2</sup>.
- 55 11. Un proceso según la reivindicación 1, en donde tanto R<sup>1</sup> como R<sup>2</sup> son fragmentos aromáticos, incluyendo heteroaromáticos, directamente unidos a P<sup>1</sup> o P<sup>2</sup> y que contienen un átomo de flúor o sustituyente fluorado en un átomo de anillo de la estructura de anillo aromático que no está separado por más de dos átomos a lo largo de la ruta de conexión más corta del átomo de anillo unido a P<sup>1</sup> o P<sup>2</sup>.
- 60 12. Un proceso según la reivindicación 1, en donde X es -N(R<sup>9</sup>)-, donde R<sup>9</sup> es un grupo hidrocarbilo, un grupo heterohidrocarbilo o un grupo organoheterilo.
- 65

- 5
13. Un proceso según la reivindicación 1, en donde el proceso es un proceso continuo.
  14. Un proceso según la reivindicación 1, en donde la actividad media del catalizador activado es mayor de 700.000 g/g de Cr/h a 100°C, 45 bares.
  15. Un proceso según la reivindicación 1, en donde se produce al menos el 35% en masa o al menos el 45% en masa de 1-octeno.