

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 754 926**

51 Int. Cl.:

C08F 10/14	(2006.01)
C10G 50/02	(2006.01)
C10M 107/10	(2006.01)
C07C 2/34	(2006.01)
B01J 21/04	(2006.01)
B01J 21/12	(2006.01)
B01J 37/24	(2006.01)
B01J 37/26	(2006.01)
C10M 143/08	(2006.01)
C08F 4/659	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.06.2010 PCT/US2010/038681**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **23.12.2010 WO10147993**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.06.2010 E 10728501 (7)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.08.2019 EP 2443160**

54 Título: **Oligomerización de alfa olefinas usando sistemas catalíticos de metaloceno-SSA y uso de las polialfaolefinas resultantes para preparar mezclas lubricantes**

30 Prioridad:

16.06.2009 US 187334 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
21.04.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**SMALL, BROOKE, L.;
HOPE, KENNETH, D.;
MASINO, ALBERT, P.;
MCDANIEL, MAX, P.;
BUCK, RICHARD, M.;
BEAULIEU, WILLIAM, B.;
YANG, QING;
BARALT, EDUARDO, J.;
NETEMEYER, ERIC, J. y
KREISCHER, BRUCE**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 754 926 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

Oligomerización de alfa olefinas usando sistemas catalíticos de metaloceno-SSA y uso de las polialfaolefinas resultantes para preparar mezclas lubricantes

Campo técnico de la invención

- 5 Esta descripción se refiere a la oligomerización catalizada por metaloceno de alfa olefinas para formar oligómeros de alfa olefina y su hidrogenación a polialfaolefinas que tienen utilidad en lubricantes sintéticos y modificadores de la viscosidad.

Antecedentes de la invención

10 Las mono-1-olefinas (alfa olefinas), incluyendo el etileno, se pueden polimerizar con sistemas catalíticos que emplean titanio, zirconio, vanadio, cromo u otros metales impregnados en una variedad de materiales de soporte, a menudo en presencia de activadores. Estos sistemas catalíticos pueden ser útiles tanto para la homopolimerización de etileno como para la copolimerización de etileno con comonomeros tales como propileno, 1-buteno, 1-hexeno o alfa olefinas superiores. Debido a la importancia de este proceso para preparar materiales funcionales, existe una necesidad y una búsqueda constante de desarrollar nuevos catalizadores de polimerización de olefinas, procesos de activación de catalizadores y métodos de fabricación y uso de catalizadores que proporcionen actividades catalíticas mejoradas, selectividades o nuevos materiales poliméricos adaptados a usos finales específicos.

15 Un tipo de sistema catalítico basado en metal de transición utiliza compuestos de metaloceno, que a menudo se ponen en contacto con un activador tal como metil aluminoxano (MAO) para formar un catalizador de oligomerización. Sin embargo, para lograr las actividades deseadas de alta oligomerización, típicamente se necesitan grandes cantidades de metil aluminoxano caro para formar los catalizadores de metaloceno activos. Esta característica ha sido un impedimento para la comercialización de sistemas catalíticos de metaloceno. Por lo tanto, se necesitan mejoras en los sistemas catalíticos y en los métodos de fabricación del catalizador para proporcionar las actividades de oligomerización deseadas a costes comerciales razonables. Además, sigue habiendo desafíos importantes en el desarrollo de catalizadores que puedan proporcionar polímeros u oligómeros con las propiedades deseadas que se pueden adaptar o mantener dentro de un intervalo de especificación deseado.

Sumario de la invención

20 Esta descripción proporciona oligómeros de alfa olefina, oligómeros de alfa olefina hidrogenados (también denominados polialfaolefinas o PAO a lo largo de esta descripción), métodos para fabricar oligómeros de alfa olefina, método para fabricar oligómeros de alfa olefina hidrogenada, sistemas catalíticos y métodos para preparar sistemas catalíticos. En particular, esta descripción proporciona homooligómeros de alfa olefina (u homopolímeros), homooligómeros de alfa olefina hidrogenados, cooligómeros de alfa olefina (o copolímeros) o cooligómeros de alfa olefina hidrogenados en los que los monómeros de alfa olefina no incluyen etileno. En el curso del examen de catalizadores de polimerización de olefinas basados en metaloceno, se descubrió que la oligomerización de alfa olefinas superiores (C_3 y superiores) podría realizarse usando metalocenos y componentes catalíticos relacionados, en los que los metalocenos se pueden emplear junto con un activador que comprende un óxido sólido tratado químicamente con un anión aceptor de electrones.

25 La oligomerización de alfa olefinas se puede lograr poniendo en contacto una alfa olefina y un sistema catalítico, en el que el sistema catalítico es un sistema basado en metaloceno. En un aspecto, el sistema catalítico comprende un metaloceno, un primer activador y un segundo activador. En un aspecto, el primer activador comprende un óxido sólido tratado químicamente que comprende un óxido sólido tratado químicamente con un anión aceptor de electrones. En un aspecto, el segundo activador puede ser un aluminoxano (por ejemplo, metil aluminoxano (MAO) o metil aluminoxano modificado (MMAO)). En un aspecto adicional, los oligómeros de alfa olefina hidrogenados resultantes pueden caracterizarse por tener un alto índice de viscosidad; alternativamente, por tener un alto índice de viscosidad y un bajo punto de fluidez. Dichas características proporcionan una utilidad particular de estos PAO en composiciones lubricantes. Además, los métodos descritos en la presente memoria proporcionan un proceso para ajustar una viscosidad o para seleccionar un intervalo de viscosidad deseado mediante la regulación de ciertos parámetros de oligomerización o procesamiento. También se describe en la presente memoria un PAO que comprende unidades de monómero derivadas de alfa olefinas en las que los monómeros de alfa olefina no incluyen sustancialmente 1-deceno. Se ha descubierto que el PAO que comprende unidades de monómero derivadas de alfa olefinas que no incluyen sustancialmente 1-deceno no tiene que mezclarse con un PAO que comprende unidades de monómero basadas en 1-deceno para proporcionar PAO que tienen un índice de viscosidad alto y un bajo punto de fluidez. Las ventajas económicas de primera pasada de este proceso para proporcionar composiciones lubricantes son evidentes.

Según un aspecto de esta descripción, se proporciona un método de oligomerización, comprendiendo el método:

- 30 a) poner en contacto un monómero de alfa olefina y un sistema catalítico, comprendiendo el sistema catalítico al menos un metaloceno y un óxido sólido tratado químicamente; y
- 35 b) formar un producto oligomérico en condiciones de oligomerización.

Según un aspecto de esta descripción, se proporciona un método de oligomerización, comprendiendo el método:

- a) poner en contacto un monómero de alfa olefina y un sistema catalítico, comprendiendo el sistema catalítico
 - 1) al menos un metaloceno;
 - 2) al menos un primer activador que comprende un óxido sólido tratado químicamente; y
 - 3) al menos un segundo activador; y
- b) formar un producto oligomérico en condiciones de oligomerización.

En una realización, el óxido sólido tratado químicamente puede ser una sílice-alúmina fluorada. El segundo activador comprende un compuesto de organoaluminio. Además, el monómero de alfa olefina y el sistema catalítico pueden ponerse en contacto mediante las etapas de poner en contacto simultáneamente el monómero de alfa olefina, el metaloceno, el primer activador y el segundo activador. Alternativamente, el monómero alfa olefina y el sistema catalítico pueden ponerse en contacto en cualquier orden, sin limitación.

También se describe en la presente memoria una polialfaolefina que tiene una viscosidad cinemática a 100 °C de 20 mm²/s a 1200 mm²/s (20 cSt a 1200 cSt). También se describe en la presente memoria una polialfaolefina que tiene un punto de fluidez menor que -20 °C. También se describe en la presente memoria una polialfaolefina que tiene una viscosidad cinemática a 100 °C de 20 mm²/s a 270 mm²/s (20 cSt a 270 cSt) y un punto de fluidez menor que -30 °C. Se describen otras propiedades útiles tales como el peso molecular de Mp, el peso molecular Mn, el índice de polidispersidad, la estabilidad al cizallamiento, las propiedades de cristalización, la tacticidad y el índice de Bernoulli (B). Los PAO descritos en la presente memoria pueden comprender principalmente oligómeros cabeza-cola. El PAO descrito en la presente memoria puede comprender oligómeros cabeza-cola en los que hay menos de 100 errores por 1000 monómeros de alfa olefina.

El monómero de alfa olefina comprende una olefina alfa normal C₄ a C₂₀. En una realización, el monómero de alfa olefina puede comprender 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno, 1-dodeceno, 1-tetradeceno, o cualquier combinación de los mismos.

También se describe en la presente memoria una composición lubricante que comprende una composición de polialfaolefina preparada según esta descripción. La composición lubricante puede consistir esencialmente en la composición PAO con o sin aditivos, tales como desactivadores de metales, detergentes, dispersantes, antioxidantes y similares.

Esta descripción proporciona además un método para producir una polialfaolefina, comprendiendo el método: a) poner en contacto un monómero de alfa olefina y un sistema catalítico que comprende un metaloceno; y b) formar un producto oligomérico en condiciones de oligomerización. El método para producir la polialfaolefina comprende separar un efluente del reactor para producir un producto oligomérico pesado e hidrogenar el producto oligomérico pesado para producir la polialfaolefina. El sistema catalítico incluye un primer activador y un segundo activador.

El primer activador comprende un óxido sólido tratado químicamente con un anión aceptor de electrones. En algunas realizaciones, el óxido sólido tratado químicamente con un anión aceptor de electrones puede incluir alúmina fluorada, alúmina clorada, alúmina sulfatada, sílice-alúmina fluorada, sílice-alúmina clorada, sílice-zirconia fluorada, o combinaciones de las mismas. Por lo tanto, esta descripción abarca un método para producir una polialfaolefina, que comprende:

- a) poner en contacto una alfa olefina y un sistema catalítico que comprende:
 - un metaloceno; y
 - un activador que comprende un óxido sólido tratado químicamente con un anión aceptor de electrones; y
- b) formar un producto oligomérico en condiciones de oligomerización.

Cuando un óxido sólido tratado químicamente con un anión aceptor de electrones se emplea como un activador, puede usarse solo o en combinación con activadores adicionales. Ejemplos de activadores que se pueden usar en combinación con un óxido sólido tratado químicamente incluyen, pero no se limitan a, un aluminóxano (por ejemplo, metil aluminóxano o un metil aluminóxano modificado), un compuesto de trialkilaluminio, un compuesto de hidruro de alkilaluminio, un compuesto de haluro de alkilaluminio, o cualquier combinación de los mismos.

Un aspecto adicional de esta descripción proporciona un método para producir un producto oligomérico, que puede procesarse adicionalmente para convertirse en una polialfaolefina, en la que cualquier combinación de monómero de alfa olefina, metaloceno, óxido sólido, anión aceptor de electrones o cualquier otro activador puede ponerse en contacto previamente antes de su uso en el proceso catalítico. En este aspecto, cualquier etapa o etapas de ponerse en contacto previamente pueden llevarse a cabo durante cualquier período de tiempo antes de la etapa de poner en contacto la alfa olefina a oligomerizar y el sistema catalítico para iniciar la oligomerización de alfa olefina.

- Una amplia gama de compuestos de metaloceno son adecuados para uso en los métodos descritos en la presente memoria. El término "metalloceno" se define en la presente memoria y generalmente pretende incluir compuestos que contienen al menos un ligando η^{x25} unido por enlace pi. Generalmente, el ligando η^{x25} unido por enlace pi puede ser un ligando η^5 -ciclopentadienilo, η^5 -indenilo, η^5 -fluorenilo, η^5 -alcadienilo- o η^6 -boratabenceno. Los ligandos η^{x25} unidos por enlace pi también se denominan ligandos del Grupo I en esta descripción. Por lo tanto, los compuestos que incluyen un solo ligando η^{x25} unido por enlace pi están abarcados por el término "metalloceno" como se usa en esta descripción. En un aspecto, el metal de los metalocenos puede comprender un metal del Grupo 4, 5 o 6. Los metalocenos adecuados pueden comprender un metal seleccionado de titanio, zirconio, hafnio, vanadio, niobio, tántalo, cromo, molibdeno o tungsteno. Esta descripción abarca cualquier sustituyente o sustituyentes en el ligando η^{x25} unido por enlace pi que no elimina completamente la actividad del sistema catalítico resultante. Los metalocenos de esta descripción también pueden contener ligandos del Grupo II que son exclusivos de ligandos η^{x25} unidos por enlace pi. Los ligandos η^{x25} no unidos por enlace pi pueden incluir ligandos monoaniónicos formalmente que ocupan un único sitio de coordenadas en el metal. Estos ligandos monoaniónicos pueden incluir haluros, hidruros, ligandos hidrocarbilo, ligandos hidrocarboxílicos y ligandos aminílicos.
- Los metalocenos adecuados incluyen aquellos que comprenden múltiples ligandos. En algunas realizaciones, los ligandos de un metaloceno que contiene múltiples ligandos pueden estar desunidos; alternatively, los ligandos de un metaloceno que contiene múltiples ligandos pueden estar conectados por un grupo enlazante. Por ejemplo, los compuestos de metaloceno adecuados para uso en los sistemas catalíticos incluyen metalocenos en los que el metaloceno contiene dos ligandos del Grupo I (ligandos η^{x25} unidos por enlace pi) que están conectados por un grupo enlazante. Otros metalocenos adecuados incluyen aquellos en los que un ligando del Grupo I (ligando η^{x25} unido por enlace pi) puede conectarse mediante un grupo enlazante a un ligando del Grupo II.
- Esta descripción también proporciona nuevos sistemas catalíticos para preparar un producto oligomérico (que puede procesarse adicionalmente en polialfaolefinas), nuevos métodos para preparar sistemas catalíticos y métodos para oligomerizar alfa olefinas que dan como resultado una productividad mejorada, sin la necesidad de usar grandes concentraciones excesivas de activadores caros como metilaluminoxanos o metilaluminoxanos modificados.
- Además, esta descripción abarca un proceso que comprende poner en contacto al menos un monómero y el sistema catalítico de poner en contacto posteriormente en condiciones de oligomerización para producir el oligómero. Por lo tanto, esta descripción proporciona métodos para oligomerizar olefinas usando los sistemas catalíticos preparados como se describe en la presente memoria.
- Estas y otras realizaciones y aspectos de los oligómeros de alfa olefina y del proceso de oligomerización se describen más completamente en la descripción detallada y en las reivindicaciones y en la descripción adicional que se proporciona en la presente memoria.

Breve descripción de las figuras

La figura 1 proporciona un gráfico de la viscosidad dinámica Brookfield de exploración ($cP = mPa \cdot s$) frente a la temperatura ($^{\circ}C$) de una mezcla de polialfaolefina de oligómeros de 1-octeno hidrogenados según esta descripción, que tiene una viscosidad cinemática a $100^{\circ}C$ de $38,8 \text{ mm}^2/s$ ($38,8 \text{ cSt}$) ($= 1 \text{ mm}^2/s$) en comparación con un PAO disponible comercialmente producido a partir de 1-deceno que tiene casi la misma viscosidad cinemática (PAO 40). Identificación de la muestra: A, Mezcla B-2, mezcla de oligómeros de 1-octeno hidrogenados que tienen una viscosidad cinemática a $100^{\circ}C$ de $38,8 \text{ mm}^2/s$ ($38,8 \text{ cSt}$); B, PAO 40 disponible comercialmente. Consultar las Tablas 6 y 7 para la preparación de la muestra y sus propiedades.

La figura 2 proporciona un gráfico de la viscosidad dinámica Brookfield (cP) de barrido frente a la temperatura ($^{\circ}C$) de una mezcla de polialfaolefina de oligómeros de 1-octeno hidrogenados que tienen una viscosidad cinemática de $100^{\circ}C$ de $99,3 \text{ mm}^2/s$ ($99,3 \text{ cSt}$), en comparación con un PAO disponible comercialmente producido a partir de 1-deceno que tiene casi la misma viscosidad cinemática (PAO 100). Identificación de la muestra: A, Mezcla B-3, mezcla de oligómeros de 1-octeno hidrogenados que tienen una viscosidad cinemática a $100^{\circ}C$ de $100 \text{ mm}^2/s$ (100 cSt); B, PAO 100 disponible comercialmente. Consultar las Tablas 6 y 7 para la preparación de la muestra y sus propiedades.

La figura 3 proporciona los resultados de un análisis RPVOT (ensayo de oxidación en recipientes a presión rotatorios) de la estabilidad a la oxidación de los oligómeros de 1-octeno hidrogenados, medido según ASTM D2272. El gráfico de estabilidad oxidativa de la presión de oxígeno (psig) frente al tiempo (minutos) para ilustrar la estabilidad oxidativa comparativa de oligómeros de 1-octeno hidrogenados preparados usando un metaloceno y un sistema catalítico de óxido sólido tratado químicamente, en comparación con los PAO comerciales. Identificación de la muestra: A, Mezcla B-2, mezcla de oligómeros de 1-octeno hidrogenados que tienen una viscosidad cinemática a $100^{\circ}C$ de $38,8 \text{ mm}^2/s$ ($38,8 \text{ cSt}$); B, oligómeros de 1-octeno hidrogenados que tienen una viscosidad cinemática a $100^{\circ}C$ de $121 \text{ mm}^2/s$ (121 cSt) (oligómeros hidrogenados a $210^{\circ}C$); C, oligómeros de 1-octeno hidrogenados que tienen una viscosidad cinemática a $100^{\circ}C$ de $121 \text{ mm}^2/s$ (121 cSt) (oligómeros hidrogenados a $165^{\circ}C$); D, PAO 40 disponible comercialmente producido a partir de 1-deceno; E, PAO 100 disponible comercialmente producido a partir de 1-deceno. Consultar las Tablas 6 y 7 para la preparación de la muestra y sus propiedades.

La figura 4 ilustra el efecto del metaloceno del sistema catalítico de oligomerización sobre la viscosidad cinemática a

100 °C de oligómeros hidrogenados producidos usando el sistema catalítico de oligomerización y los procedimientos descritos en la presente memoria. La figura 4 representa la viscosidad dinámica (cP) frente a la temperatura (°C) de una serie de oligómeros hidrogenados producidos utilizando diferentes sistemas catalíticos de oligomerización de metaloceno y polialfaolefinas disponibles comercialmente que tienen una viscosidad cinemática de 40 mm²/s (40 cSt) a 100 °C. Identificación de la muestra: A, oligómeros de 1-deceno hidrogenados que tienen una viscosidad cinemática de 100 °C de 41 mm²/s (41cSt) preparada usando metaloceno J (Ejemplo 8 - Ejecución 5); B, oligómeros de 1-octeno hidrogenados que tienen una viscosidad cinemática a 100 °C de 43,8 mm²/s (43,8 cSt) preparada usando metaloceno N (Ejemplo 8 - Ejecución 6); C, oligómeros de 1-octeno hidrogenados que tienen una viscosidad cinemática a 100 °C de 37 mm²/s (37 cSt) preparada usando metaloceno L (Ejemplo 8 - Ejecución 7); D, PAO 40 disponible comercialmente; E, Mezcla B-2, mezcla de oligómeros de 1-octeno hidrogenados que tienen una viscosidad cinemática a 100 °C de 38,8 mm²/s (38,8 cSt). Consultar las Tablas 6 y 7 para la preparación de la muestra y sus propiedades.

LA FIGURA 5 ilustra el efecto del metaloceno del sistema catalítico de oligomerización sobre la viscosidad cinemática a 100 °C de oligómeros hidrogenados producidos usando el sistema catalítico de oligomerización y los procedimientos descritos en la presente memoria. LA FIGURA 5 representa la viscosidad dinámica (cP) frente a la temperatura (°C) de una serie de oligómeros hidrogenados producidos utilizando diferentes sistemas catalíticos de oligomerización de metaloceno y polialfaolefina disponible comercialmente que tiene una viscosidad cinemática de 100 mm²/s (100 cSt) a 100 °C. Identificación de la muestra: A, oligómeros de 1-octeno hidrogenados que tienen una viscosidad cinemática a 100 °C de 118 mm²/s (118 cSt) preparada usando metaloceno J (Ejemplo 8 - Ejecución 10); B, oligómeros de 1-deceno hidrogenados que tienen una viscosidad cinemática a 100 °C de 100,5 mm²/s (100,5 cSt) preparada usando metaloceno J (Ejemplo 8 - Ejecución 11); C, oligómeros de 1-octeno hidrogenados que tienen una viscosidad cinemática a 112,7 °C de 43,8 mm²/s (43,8 cSt) preparada usando metaloceno B (Ejemplo 8 - Ejecución 12); D, PAO 100 disponible comercialmente. Consultar las Tablas 6 y 7 para la preparación de la muestra y sus propiedades.

La figura 6 proporciona un DSC de PAO producido usando 1-octeno según el Experimento 8 - Ejecución 6. El DSC indica que no hay cristalización discernible según el método DSC descrito en la presente memoria.

La figura 7 proporciona un DSC de PAO producido usando 1-deceno según el Experimento 8 - Ejecución 5. El DSC indica que no hay cristalización discernible según el método DSC descrito en la presente memoria.

La figura 8 proporciona un DSC de PAO producido usando 1-octeno según el Experimento 8 - Ejecución 10. El DSC indica que no hay cristalización discernible según el método DSC descrito en la presente memoria.

La figura 9 proporciona un DSC de PAO producido usando 1-deceno según el Experimento 8 - Ejecución 11. El DSC indica que hay una pequeña cristalización discernible según el método DSC descrito en la presente memoria.

La figura 10 proporciona un DSC de PAO producido usando 1-octeno según el Experimento 8 - Ejecución 12. El DSC indica que no hay cristalización discernible según el método DSC descrito en la presente memoria.

La figura 12 proporciona un DSC de un PAO 100 comercial. El DSC indica que hay una cristalización discernible según el método DSC descrito en la presente memoria.

35 Descripción detallada de la invención

Descripción general

Los oligómeros derivados de alfa olefina (también denominados oligómeros de alfa olefina) y oligómero hidrogenado (también descrito en su totalidad como polialfaolefinas o PAO) se describen en la presente memoria. Además, esta descripción proporciona métodos para fabricar los oligómeros de alfa olefina, métodos para fabricar PAO, sistemas catalíticos y métodos para fabricar sistemas catalíticos. En particular, esta descripción abarca la oligomerización de una o más alfa olefinas usando un sistema catalítico que comprende un metaloceno. El sistema catalítico comprende un primer activador y un segundo activador. Un tipo de activador que puede ser particularmente útil es un óxido sólido que ha sido tratado químicamente con un anión aceptor de electrones, que se describe completamente en la presente memoria. El óxido sólido que ha sido tratado químicamente con un anión aceptor de electrones también puede denominarse a lo largo de esta descripción como un óxido sólido tratado químicamente (CTSO), un superácido sólido (SSA) o un soporte activador, y estos términos son usado indistintamente. Se pueden usar otros activadores con los metalocenos en el sistema catalítico, ya sea solos, en combinación con el SSA, o en cualquier combinación con al menos otro activador. Por lo tanto, el sistema catalítico según la presente invención comprende al menos un metaloceno, un primer activador y un segundo activador. El primer activador puede comprender, consistir esencialmente en, o consistir en, un óxido sólido tratado químicamente que comprende un óxido sólido tratado con un anión aceptor de electrones y el segundo activador puede comprender, consistir esencialmente en, o consistir en, un compuesto de organoaluminio. En una realización no limitante, el óxido sólido tratado químicamente puede ser sílice-alúmina fluorada, y el segundo activador puede ser un compuesto de trialkilaluminio (por ejemplo, trietil aluminio y/o triisobutil aluminio).

Estas oligomerizaciones de alfa olefinas basadas en metaloceno proporcionan oligómeros de olefinas y, en última instancia, polialfaolefinas con propiedades particularmente útiles. Las oligomerizaciones de alfa olefinas basadas en metaloceno permiten la variabilidad en las propiedades de los oligómeros y PAO en función del sistema catalítico y/o

las condiciones de oligomerización, entre otros factores descritos en la presente memoria. Por ejemplo, ciertas propiedades de los homooligómeros de 1-octeno preparados según esta descripción, y los PAO producidos por hidrogenación de los homooligómeros, se pueden seleccionar ajustando la temperatura a la que se lleva a cabo la oligomerización. Además, este control se extiende para controlar la viscosidad del producto y el punto de fluidez de modo que se puedan preparar PAO de alto valor que tengan viscosidades cinemáticas de 100 °C de 100 mm²/s (100 cSt) y/o 40 mm²/s (40 cSt).

Definiciones

Para definir de forma más clara los términos usados en la presente memoria, se proporcionan las siguientes definiciones. A menos que se indique lo contrario, las siguientes definiciones son aplicables a esta descripción. Si un término se usa en esta descripción, pero no se define específicamente en la presente memoria, se puede aplicar la definición de IUPAC Compendium of Chemical Terminology, 2ª Ed (1997), siempre y cuando esa definición no contradiga cualquier otra descripción o definición aplicada en la presente memoria, o haga que cualquier reivindicación en la que se aplique dicha definición resulte indefinida o no permitida.

Teniendo en cuenta los términos o las expresiones de transición de las reivindicaciones, el término de transición "que comprende", que es sinónimo de "que incluye", "que contiene" o "caracterizado por", es inclusivo o abierto y no excluye elementos no mencionados o etapas del método, adicionales. La expresión de transición "que consiste en" excluye cualquier elemento, etapa o ingrediente no especificado en la reivindicación. La expresión de transición "que consiste esencialmente en" limita el alcance de una reivindicación a los materiales o a las etapas especificados y a aquellos que no afectan materialmente a la(s) característica(s) básica(s) y novedosa(s) de la invención reivindicada. Una reivindicación "que consiste esencialmente en" representa un grado medio entre las reivindicaciones cerradas que se escriben en un formato "que consiste en" y las reivindicaciones completamente abiertas que se redactan en un formato "que comprende". En ausencia de una indicación de lo contrario, cuando se describe un compuesto o composición "que consiste esencialmente en" no se debe interpretar como "que comprende", sino que se pretende describir el componente mencionado que incluye materiales que no alteran significativamente la composición o el método al que se aplica el término. Por ejemplo, una materia prima que consiste esencialmente en un material A puede incluir impurezas típicamente presentes en una muestra producida comercialmente o disponible comercialmente del compuesto o composición mencionado. Cuando una reivindicación incluye diferentes características y/o clases de características (por ejemplo, una etapa del método, características de la materia prima y/o características del producto, entre otras posibilidades), los términos de transición: que comprende, que consiste esencialmente en, y que consiste en, se aplican solo a la clase de característica para la que se utilizan y es posible que se utilicen diferentes términos o expresiones de transición con diferentes características en una reivindicación. Por ejemplo, un método puede comprender varias etapas mencionadas (y otras etapas no mencionadas) pero utiliza una preparación del sistema catalítico que consta de etapas específicas pero utiliza un sistema catalítico que comprende componentes mencionados y otros componentes no mencionados. Aunque se describen en la presente memoria composiciones y métodos en términos de "que comprenden" varios componentes o etapas, las composiciones y los métodos también pueden "consistir esencialmente en" o "consistir en" los diversos componentes o etapas, a menos que se indique lo contrario.

Los términos "un", "una" y "el" pretenden, a menos que se indique específicamente lo contrario, incluir varias alternativas, por ejemplo, al menos una. Por ejemplo, la descripción de "un metaloceno" pretende abarcar un metaloceno, o mezclas o combinaciones de más de un metaloceno, a menos que se especifique lo contrario.

Los grupos de elementos se indican mediante el uso del esquema de numeración indicado en la versión de la tabla periódica de los elementos publicada en Chemical and Engineering News, 63(5), 27, 1985. En algunos casos, se puede indicar un grupo de elementos con un nombre común asignado al grupo; por ejemplo, metales alcalinos para los elementos del Grupo 1, metales alcalinotérreos para los elementos del Grupo 2, metales de transición para los elementos de los Grupos 3 a 12 y halógenos o haluros para los elementos del Grupo 17.

Se pretende también que, para cualquier compuesto particular descrito en la presente memoria, el nombre o la estructura general presentados abarque todos los isómeros estructurales, los isómeros conformacionales y los estereoisómeros que puedan plantearse a partir de un conjunto de sustituyentes particular, a menos que se indique lo contrario. Por lo tanto, una referencia general a un compuesto incluye todos los isómeros estructurales a menos que se indique explícitamente lo contrario; por ejemplo, una referencia general al pentano incluye n-pentano, 2-metil-butano y 2,2-dimetil-propano. De manera adicional, la referencia a un nombre o estructura general abarca todos los enantiómeros, diastereómeros y otros isómeros ópticos en formas enantioméricas o racémicas, así como mezclas de estereoisómeros, en la medida que lo permita o requiera el contexto. Para cualquier nombre o fórmula particular que se presenta, cualquier nombre o fórmula general presentados también abarca todos los isómeros conformacionales, regioisómeros y estereoisómeros que puedan plantearse a partir de un conjunto particular de sustituyentes.

En un aspecto, un "grupo" químico puede definirse o describirse según cómo ese grupo deriva formalmente de un compuesto de referencia o "parental", por ejemplo, por el número de átomos de hidrógeno que se eliminan formalmente del compuesto parental para generar el grupo, incluso si ese grupo no se sintetiza literalmente de esa manera. Estos grupos pueden utilizarse como sustituyentes o coordinarse o unirse a átomos de metal. A modo de ejemplo, un "grupo alquilo" puede derivarse formalmente eliminando un átomo de hidrógeno de un alcano, mientras un "grupo alquileo"

puede derivarse formalmente eliminando dos átomos de hidrógeno de un alcano. Además, puede usarse un término más general para englobar una variedad de grupos que derivan formalmente eliminando cualquier número ("uno o más") de átomos de hidrógeno de un compuesto parental, que en este ejemplo puede describirse como un "grupo alcano" y que engloba un "grupo alquilo, un "grupo alquileo" y materiales que tienen tres o más átomos de hidrógeno, según sea necesario para la situación, eliminados de un alcano. La descripción de que un sustituyente, un ligando u otro resto químico puede constituir un "grupo" particular implica que se siguen las reglas conocidas de estructura y enlace químicos cuando ese grupo se emplea como se describe. A modo de ejemplo, si se describe un compuesto de metaloceno que tiene la fórmula $(\eta\text{-}5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Zr}(\text{CH}_3)(\text{X})$, y se describe que X puede ser un "grupo alquilo", un "grupo alquileo" o un "grupo alcano", se siguen las reglas normales de valencia y unión. Cuando se describe que un grupo "deriva por", "deriva de", "se forma por" o "se forma de", dichos términos se usan en un sentido formal y no se pretende que reflejen ningún método o procedimiento sintético específico, a no ser que se especifique de otra forma o el contexto requiera otra cosa. La nomenclatura de enlace " $\eta\text{-}5$ " también se escribe " $\eta^5\text{-}$ " en todas partes.

Muchos grupos se especifican según el átomo que está unido al metal o unido a otro resto químico como un sustituyente, como un "grupo unido a oxígeno", que también se denomina "grupo de oxígeno". Por ejemplo, un grupo unido a oxígeno incluye especies tales como hidrocarboxi (-OR donde R es un grupo hidrocarbilo), alcóxido (-OR donde R es un grupo alquilo), arilóxido (-OAr donde Ar es un grupo arilo), o análogos sustituidos de los mismos, que funcionan como ligandos o sustituyentes en la ubicación especificada. Además, a menos que se especifique lo contrario, cualquier grupo que contenga carbono para el que no se especifica el número de átomos de carbono puede tener, según la práctica química adecuada, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29 o 30 átomos de carbono, o cualquier intervalo o combinación de intervalos entre estos valores. Por ejemplo, a menos que se especifique lo contrario, cualquier grupo que contenga carbono puede tener de 1 a 30 átomos de carbono, de 1 a 25 átomos de carbono, de 1 a 20 átomos de carbono, de 1 a 15 átomos de carbono, de 1 a 10 átomos de carbono, o de 1 a 5 átomos de carbono, y similares. Además, se pueden utilizar otros identificadores o términos de calificación para indicar la presencia o ausencia de un sustituyente particular, una regioquímica y/o estereoquímica particular, o la presencia de ausencia de una estructura subyacente ramificada o esqueleto.

El término "sustituido", cuando se usa para describir un grupo, por ejemplo, cuando se hace referencia a un análogo sustituido de un grupo particular, pretende describir cualquier resto distinto de hidrógeno que reemplace formalmente un hidrógeno en ese grupo y no se pretende que sea limitante. También se puede hacer referencia en la presente memoria a un grupo o a grupos como "no sustituido(s)" o con términos equivalentes, tales como "sin sustituir", los cuales hacen referencia al grupo original en el que el resto distinto de hidrógeno no reemplaza un hidrógeno dentro de ese grupo. Se pretende que "sustituido" no sea limitante e incluya sustituyentes inorgánicos o sustituyentes orgánicos como lo entiende un experto en la técnica.

Un(os) "oligómero(s) de alfa olefina", "producto(s) de oligómero de alfa olefina", "producto(s) de oligómero" o "producto(s) de oligomerización" y términos similares se usan para referirse a la colección de dímeros de alfa olefina, trímeros de alfa olefina y oligómeros de alfa olefina superiores. En general, los términos dímero de alfa olefina, trímero de alfa olefina y oligómeros de alfa olefina superiores (que también pueden denominarse dímeros, trímeros u oligómeros pesados, respectivamente) se refieren a productos de oligomerización que contienen 2, 3 o 4 o más unidades derivadas del monómero de alfa olefina, respectivamente. En cualquiera de los dímeros, trímeros y oligómeros de alfa olefina superiores, las unidades de monómero de alfa olefina pueden ser iguales o diferentes. El producto oligomérico en combinación con el monómero residual de la preparación del producto oligomérico y cualquier otro material que sale del reactor de oligomerización se denomina "efluente del reactor de oligomerización", "efluente del reactor" o términos similares. Típicamente, el oligómero de alfa olefina y dichos términos se usan para describir el producto oligomérico que está contenido en el efluente del reactor, y el término "producto oligomérico pesado" se usa para describir el producto oligomérico después de la destilación. En cualquier caso, el contexto y los detalles experimentales se refieren a si el producto ha sido destilado o no. El oligómero de alfa olefina y el producto oligomérico pesado y términos similares generalmente no se usan para describir las muestras posteriores a la hidrogenación, en cuyo caso polialfaolefina (PAO) es el término utilizado para definir los oligómeros de alfa olefina hidrogenados. Cuando se hace referencia a un(os) "oligómero(s) de alfa olefina fraccionado(s)", "producto(s) oligoméricos de alfa olefina", "producto(s) oligoméricos" o "producto(s) de oligomerización", el(los) "oligómero(s) de alfa olefina", "producto(s) oligoméricos de alfa olefina", "producto(s) oligoméricos" o "producto(s) de oligomerización", no puede contener más de 1% en peso de monómero de alfa olefina residual. Sin embargo, la cuantía de monómero alfa olefina residual se puede especificar a un valor menor que el 1 por ciento en peso. Además, cuando se aplica a un oligómero de alfa olefina de un solo número de carbono, términos como "oligómero de alfa olefina" o "producto oligomérico" pueden describirse adicionalmente como tales usando términos tales como "homooligómero de alfa olefina", "producto de homooligómero" y similares. Debe señalarse que el "homooligómero de alfa olefina", el "producto de homooligómero" y similares incluyen cantidades de impurezas de otras alfa olefinas, otras olefinas y otros materiales que típicamente ocurren en cualquier muestra comercial particular de un solo monómero de alfa olefina que no son eliminados durante la producción del número de carbono único alfa olefina.

Un "producto oligomérico pesado" es el producto que resulta de la eliminación de algunos de los oligómeros de alfa olefina inferiores del producto oligomérico dentro del efluente del reactor de oligomerización. En un aspecto, el proceso utilizado para eliminar algunos de los oligómeros de alfa olefina inferiores puede ser la destilación. En otros aspectos, el proceso utilizado para eliminar algunos de los oligómeros de alfa olefina inferiores puede ser purgar o burbujear. En otra realización, el proceso para eliminar algunos de los oligómeros de alfa olefina inferiores puede ser la destilación

usando una purga de gas. Cuando el material que se destila, purga o burbujea también contiene algo de monómero de alfa olefina (por ejemplo, un efluente del reactor de oligomerización en el que no todo el monómero de alfa olefina se convierte en producto oligomérico), la destilación, purga o burbujeo también puede eliminar parte o la totalidad del monómero alfa olefina. En consecuencia, dependiendo del método de oligomerización y el método de fraccionamiento, el producto oligomérico pesado puede contener menos de algún monómero de alfa olefina especificado (por ejemplo, menos del 1 por ciento en peso). Generalmente, el proceso de eliminación de algunos de los oligómeros de alfa olefina inferior elimina al menos una porción del monómero de alfa olefina, el dímero y/o el trímero para formar el producto oligomérico pesado. Se observa que cuando el método utilizado para eliminar algunos de los oligómeros de alfa olefinas inferiores, por su naturaleza, el método también puede eliminar una porción de los oligómeros de olefinas superiores, y este punto no resta valor a la intención de eliminar una porción del oligómeros de alfa olefina inferior. En algunos casos, el término oligómero de alfa olefina puede usarse para describir el producto de reacción tanto antes como después de la destilación, en cuyo caso, se puede hacer referencia al contexto y detalles experimentales para determinar si el producto se ha destilado o no.

Una "polialfaolefina" (PAO) es una mezcla de oligómeros hidrogenados (o alternativamente, sustancialmente saturados), que contienen unidades derivadas de un monómero de alfa olefina (es decir, oligómeros de alfa olefina). A menos que se especifique lo contrario, el PAO puede contener unidades derivadas de unidades de monómero de alfa olefina, que pueden ser iguales (homooligómero de alfa olefina hidrogenado o sustancialmente saturado) o pueden ser diferentes (cooligómero de alfa olefina hidrogenado o sustancialmente saturado). Un experto en la técnica reconocerá que, dependiendo del proceso utilizado para producir el PAO, los oligómeros de alfa olefina producidos ya pueden estar sustancialmente saturados. Por ejemplo, un proceso que se lleva a cabo en presencia de hidrógeno puede producir un oligómero de olefina que puede requerir o no una etapa de hidrogenación separada para proporcionar un producto con las propiedades deseadas. Generalmente, el monómero de alfa olefina utilizado para producir la polialfaolefina puede ser cualquier monómero de alfa olefina descrito en la presente memoria. Un experto en la técnica reconocería que los procesos para producir el PAO pueden dejar algo de monómero hidrogenado en el PAO (por ejemplo, menos del 1% en peso) y se puede especificar esta cuantía de monómero hidrogenado.

El término "grupo organilo" se usa en la presente memoria según la definición especificada por la IUPAC: un grupo sustituyente orgánico, independientemente del tipo funcional, que tiene una valencia libre en un átomo de carbono. De forma similar, un "grupo organileno" se refiere a un grupo orgánico, independientemente del tipo funcional, derivado por la eliminación de dos átomos de hidrógeno de un compuesto orgánico, bien dos átomos de hidrógeno de un átomo de carbono o un átomo de hidrógeno de cada uno de dos átomos de carbono diferentes. Un "grupo orgánico" se refiere a un grupo generalizado formado por la eliminación de uno o más átomos de hidrógeno de átomos de carbono de un compuesto orgánico. Así, un "grupo organilo", un "grupo organileno" y un "grupo orgánico" puede contener grupo(s) y/o átomo(s) funcionales orgánicos distintos de carbono e hidrógeno, esto es, un grupo orgánico que puede comprender grupos funcionales y/o átomos además de carbono e hidrógeno. Por ejemplo, los ejemplos no limitantes de átomos distintos de carbono e hidrógeno incluyen halógenos, oxígeno, nitrógeno, fósforo y similares. Los ejemplos no limitantes de grupos funcionales incluyen éteres, aldehídos, cetonas, ésteres, sulfuros, aminas y fosfinas, y así sucesivamente. En un aspecto, el(los) átomo(s) de hidrógeno eliminados para formar el "grupo organilo", "grupo organileno" o "grupo orgánico" pueden estar unidos a un átomo de carbono que pertenece a un grupo funcional, por ejemplo, un grupo acilo (-C(O)R), un grupo formilo (-C(O)H), un grupo carboxi (-C(O)OH), un grupo hidrocarboxicarbonilo (-C(O)OR), un grupo ciano (-C≡N), un grupo carbamoilo (-C(O)NH₂), un grupo N-hidrocarbilarbamoilo (-C(O)NHR), o un grupo N,N'-dihidrocarbilarbamoilo (-C(O)NR₂), entre otras posibilidades. En otro aspecto, el(los) átomos de hidrógeno eliminados para formar el "grupo organilo", "grupo organileno" o "grupo orgánico" pueden estar unidos a un átomo de carbono que no pertenece a, y distante de, un grupo funcional, por ejemplo, -CH₂C(O)CH₃, -CH₂NR₂ y similares. Un "grupo organilo", "grupo organileno" o "grupo orgánico" puede ser alifático, incluido ser cíclico o acíclico, o puede ser aromático. Los "grupos organilo", "grupos organileno" y "grupos orgánicos" también engloban anillos que contienen heteroátomos, sistemas de anillos que contienen heteroátomos, anillos heteroaromáticos y sistemas de anillos heteroaromáticos. Los "grupos organilo", "grupos organileno" y "grupos orgánicos" pueden ser lineales o ramificados a no ser que se especifique lo contrario. Finalmente, se indica que las definiciones de "grupo organilo", "grupo organileno" o "grupo orgánico" incluyen "grupo hidrocarbilo", "grupo hidrocarbilenilo", "grupo hidrocarburo", respectivamente, y "grupo alquilo", "grupo alquileno" y "grupo alcano", respectivamente, (entre otros que conoce un experto en la técnica) como miembros. Cuando está unido a un metal de transición, un "grupo organilo", "grupo organileno" o "grupo orgánico" puede describirse adicionalmente según la nomenclatura usual η^x (eta-x), en la que x es un número entero correspondiente al número de átomos que están coordinados con el metal de transición o se espera que estén coordinados con el metal de transición, por ejemplo, según la regla de los 18 electrones.

El término "hidrocarburo", siempre que se utilice en esta memoria descriptiva y en las reivindicaciones, hace referencia a un compuesto que contiene solamente carbono e hidrógeno. Se puede utilizar otros identificadores para indicar la presencia de grupos particulares en el hidrocarburo (por ejemplo, un hidrocarburo halogenado indica la presencia de uno o más átomos de halógeno para reemplazar un número equivalente de átomos de hidrógeno en el hidrocarburo). El término "grupo hidrocarbilo" se utiliza en la presente memoria según la definición especificada por la IUPAC: un grupo univalente formado por la eliminación de un átomo de hidrógeno de un hidrocarburo (esto es, un grupo que contiene solo carbono e hidrógeno). Los ejemplos no limitantes de grupos hidrocarbilo incluyen etilo, fenilo, toliilo, propenilo y similares. De forma similar, un "grupo hidrocarbilenilo" se refiere a un grupo formado por la eliminación de

dos átomos de hidrógeno de un hidrocarburo, bien dos átomos de hidrógeno de un átomo de carbono o un átomo de hidrógeno de cada uno de dos átomos de carbono diferentes. Por lo tanto, según la terminología usada en la presente memoria, un "grupo hidrocarburo" se refiere a un grupo generalizado formado por la eliminación de uno o más átomos de hidrógeno (según sea necesario para el grupo particular) de un hidrocarburo. Un "grupo hidrocarbilo", un "grupo hidrocarbilenilo" y un "grupo hidrocarbonado" pueden ser grupos alifáticos o aromáticos, acíclicos o cíclicos y/o lineales o ramificados. Un "grupo hidrocarbilo", "grupo hidrocarbilenilo" y "grupo hidrocarburo" pueden incluir anillos, sistemas de anillos, anillos aromáticos y sistemas de anillos aromáticos, que contienen solo carbono e hidrógeno. Cuando se une a un metal de transición, un "grupo hidrocarbilo", un "grupo hidrocarbilenilo" y un "grupo hidrocarbonado" pueden describirse mejor según la nomenclatura usual η^x (eta-x), en la que x es un número entero correspondiente al número de átomos que están coordinados con el metal de transición o se espera que estén coordinados con el metal de transición, por ejemplo, según la regla de los 18 electrones. Los "grupos hidrocarbilos", "grupos hidrocarbilenilos" y "grupos hidrocarburos" incluyen, como ejemplo, grupos arilo, arileno, areno, grupo alquilo, alquilenilo, alcano, grupos cicloalquilo, cicloalquilenilo, cicloalcano, grupos aralquilo, aralquilenilo y aralcano, respectivamente, entre otros grupos como miembros.

Un compuesto alifático es una clase de compuestos de carbono acíclico o cíclico, saturado o insaturado, que excluye los compuestos aromáticos. Un "grupo alifático" es un grupo generalizado formado por la eliminación de uno o más átomos de hidrógeno (según sea necesario para el grupo particular) de un átomo de carbono de un compuesto alifático. Es decir, un compuesto alifático es un compuesto orgánico no aromático.

El término "alcano", siempre que se use en esta memoria descriptiva y en las reivindicaciones, hace referencia a un compuesto hidrocarbonado saturado. Se pueden utilizar otros identificadores para indicar la presencia de grupos particulares en el alcano (por ejemplo, alcano halogenado indica la presencia de uno o más átomos de halógeno para reemplazar un número equivalente de átomos de hidrógeno en el alcano). El término "grupo alquilo" se usa en la presente memoria según la definición especificada por la IUPAC: un grupo univalente formado por la eliminación de un átomo de hidrógeno de un alcano. De forma similar, un "grupo alquilenilo" se refiere a un grupo formado por la eliminación de dos átomos de hidrógeno de un alcano (bien dos átomos de hidrógeno de un átomo de carbono o un átomo de hidrógeno de cada uno de dos átomos de carbono diferentes). Un "grupo alcano" es un término general que se refiere a un grupo formado por la eliminación de uno o más átomos de hidrógeno (según sea necesario para el grupo particular) de un alcano. Un "grupo alquilo", un "grupo alquilenilo" y un "grupo alcano" pueden ser grupos acíclicos o cíclicos y/o pueden ser lineales o ramificados a no ser que se especifique lo contrario. El grupo alquilo primario, secundario y terciario derivan de la eliminación de un átomo de hidrógeno de un átomo de carbono primario, secundario, terciario, respectivamente, de un alcano. El grupo n-alquilo deriva de la eliminación de un átomo de hidrógeno de un átomo de carbono terminal de un alcano lineal. Los grupos RCH_2 ($\text{R} \neq \text{H}$), R_2CH ($\text{R} \neq \text{H}$) y R_3C ($\text{R} \neq \text{H}$) son grupos alquilo primarios, secundarios y terciarios, respectivamente.

Un cicloalcano es un hidrocarburo cíclico saturado, con o sin cadenas laterales, por ejemplo, ciclobutano. Se puede utilizar otros identificadores para indicar la presencia de grupos particulares en el cicloalcano (por ejemplo, cicloalcano halogenado indica la presencia de uno o más átomos de halógeno para reemplazar un número equivalente de átomos de hidrógeno en el cicloalcano). Los hidrocarburos cíclicos insaturados que tienen un doble enlace o un triple enlace endocíclicos se denominan cicloalquenos y cicloalquinos, respectivamente. Los que tienen más de un enlace múltiple son cicloalcadienos, cicloalcatrienos, y así sucesivamente. Se pueden utilizar otros identificadores para indicar la presencia de grupos particulares en los cicloalquenos, los cicloalcadienos, los cicloalcatrienos, y así sucesivamente.

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



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

El término "alqueno" siempre que se use en esta memoria descriptiva y en las reivindicaciones se refiere a una olefina hidrocarbonada lineal o ramificada que tiene un doble enlace carbono-carbono y la fórmula general C_nH_{2n} . Alcadienos se refiere a una olefina hidrocarbonada lineal o ramificada que tiene dos dobles enlaces carbono-carbono y la fórmula

general C_nH_{2n-2} , y alcatrienos se refiere a olefinas hidrocarbonadas lineales o ramificadas que tienen tres enlaces carbono-carbono y la fórmula general C_nH_{2n-4} . Los alquenos, alcadienos y alcatrienos pueden identificarse además por la posición de los dobles enlaces carbono-carbono. Se pueden utilizar otros identificadores para indicar la presencia o ausencia de grupos particulares en un alqueno, un alcadieno o un alcatrieno. Por ejemplo, un haloalqueno se refiere a un alqueno que tiene uno o más átomos de hidrógeno para reemplazar con un átomo de halógeno.

Un "grupo alqueno" es un grupo univalente derivado de un alqueno por la eliminación de un átomo de hidrógeno de cualquier átomo de carbono del alqueno. Así, "grupo alqueno" incluye grupos en los que los átomos de hidrógeno se eliminan formalmente de un átomo de carbono (olefínico) hibridado sp^2 y grupos en los que el átomo de hidrógeno se elimina formalmente de cualquier otro átomo de carbono. Por ejemplo, y a menos que se especifique lo contrario, los grupos 1-propenilo ($-CH=CHCH_3$), 2-propenilo ($-CH_2CH=CH_2$) y 3-butenilo ($-CH_2CH_2CH=CH_2$) están abarcados en el término "grupo alqueno". De forma similar, un "grupo alquenoileno" se refiere a un grupo formado por la eliminación formal de dos átomos de hidrógeno de un alqueno, bien dos átomos de hidrógeno de un átomo de carbono o un átomo de hidrógeno de cada uno de dos átomos de carbono diferentes. Un "grupo alqueno" se refiere a un grupo generalizado formado por la eliminación de uno o más átomos de hidrógeno (según sea necesario para el grupo particular) de un alqueno. Cuando el átomo de hidrógeno se elimina de un átomo de carbono que participa en un doble enlace carbono-carbono, la regioquímica del carbono del que se elimina el átomo de hidrógeno y la regioquímica del doble enlace carbono-carbono pueden especificarse. Se pueden utilizar otros identificadores para indicar la presencia o ausencia de grupos particulares en un grupo alqueno. Los grupos alqueno también pueden identificarse además por la posición del doble enlace carbono-carbono.

El término "alquino" siempre que se use en esta memoria descriptiva y en las reivindicaciones se refiere a una olefina hidrocarbonada lineal o ramificada que tiene un doble enlace carbono-carbono y la fórmula general C_nH_{2n-2} . Alcadienos se refiere a una olefina hidrocarbonada lineal o ramificada que tiene dos dobles enlaces carbono-carbono y la fórmula general C_nH_{2n-6} , y alcatrienos se refiere a olefinas hidrocarbonadas lineales o ramificadas que tienen tres enlaces carbono-carbono y la fórmula general C_nH_{2n-10} . Los alquinos, alcadininos y alcatrienos pueden identificarse adicionalmente por la posición de los enlaces triples carbono-carbono. Se pueden utilizar otros identificadores para indicar la presencia o ausencia de grupos particulares en un alqueno, un alcadieno o un alcatrieno. Por ejemplo, un haloalqueno se refiere a un alquino que tiene uno o más átomos de hidrógeno para reemplazar con un átomo de halógeno.

Un "grupo alqueno" es un grupo univalente derivado de un alquino por la eliminación de un átomo de hidrógeno de cualquier átomo de carbono del alquino. Así, "grupo alqueno" incluye grupos en los que los átomos de hidrógeno se eliminan formalmente de un átomo de carbono (olefínico) hibridado sp^2 y grupos en los que el átomo de hidrógeno se elimina formalmente de cualquier otro átomo de carbono. Por ejemplo, y a menos que se especifique lo contrario, los grupos 1-propenilo ($-CH=CHCH_3$), 2-propenilo ($-CH_2CH=CH_2$) y 3-butenilo ($-CH_2CH_2CH=CH_2$) están abarcados en el término "grupo alqueno". De forma similar, un "grupo alquenoileno" se refiere a un grupo formado por la eliminación formal de dos átomos de hidrógeno de un alquino, bien dos átomos de hidrógeno de un átomo de carbono o un átomo de hidrógeno de cada uno de dos átomos de carbono diferentes. Un "grupo alquino" se refiere a un grupo generalizado formado por la eliminación de uno o más átomos de hidrógeno (según sea necesario para el grupo particular) de un alquino. Se pueden utilizar otros identificadores para indicar la presencia o ausencia de grupos particulares en un grupo alquino. Los grupos alquino también pueden identificarse además por la posición del triple enlace carbono-carbono.

El término "olefina" siempre que se usa en esta especificación y en las reivindicaciones se refiere al compuesto que tiene al menos un doble enlace carbono-carbono. El término "olefina" incluye compuestos alifáticos, cíclicos o acíclicos, y/o lineales y ramificados que tienen al menos un doble enlace carbono-carbono que no es parte de un anillo o sistema de anillo aromático a menos que se indique específicamente lo contrario. Las olefinas también pueden identificarse además por la posición del doble enlace carbono-carbono. Se observa que los alquenos, los alcadienos, los alcatrienos, los cicloalquenos, los cicloalquilenos, son miembros de la clase de olefinas. Las olefinas también pueden identificarse además por la posición del (de los) doble(s) enlace(s) carbono-carbono.

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

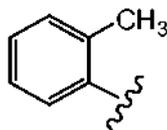
El término "alfa olefina lineal" como se usa en la presente memoria se refiere a una olefina lineal que tiene un doble enlace entre el primer y el segundo átomo de carbono. Los términos "alfa olefina de hidrocarburo lineal" o "hidrocarburo de alfa olefina lineal" se refieren a compuestos de alfa olefina lineal que contienen solo hidrógeno y carbono.

El término "olefina alfa normal" siempre que se usa en esta memoria descriptiva y en las reivindicaciones se refiere a una mono olefina de hidrocarburo lineal que tiene un doble enlace entre el primer y el segundo átomo de carbono. Se observa que "olefina alfa normal" no es sinónimo de "olefina alfa lineal" ya que el término "olefina alfa lineal" puede incluir compuestos olefínicos lineales que tienen un doble enlace entre el primer y segundo átomos de carbono y/o dobles enlaces adicionales.

El término "consiste esencialmente en alfa olefina(s) normal(es)" o variaciones de las mismas se usan en la memoria descriptiva y en las reivindicaciones para referirse a los producto(s) olefina alfa normal disponibles comercialmente. El producto de olefina alfa normal disponible comercialmente puede contener impurezas de alfa olefina no normales tales como vinilidenos, olefinas internas, alfa olefinas ramificadas, parafinas y diolefinas, entre otras impurezas, que no se eliminan durante el proceso normal de producción de alfa olefina. Un experto en la técnica reconocerá que la identidad y la cuantía de las impurezas específicas presentes en el producto de olefina alfa normal comercial dependerá de la fuente del producto de olefina alfa normal comercial. Además, cuando se aplica a una olefina alfa normal de un número de carbono único, el término "consiste esencialmente en una(s) alfa olefina(s) normal(es)" también incluye pequeñas cantidades (por ejemplo, menos de 5, 4, 3, 2 o 1% en peso) de olefinas que tienen un número de carbono diferente al número de carbono de olefina alfa normal mencionado que no se elimina durante la producción del proceso de producción de olefina alfa normal de número de carbono único. En consecuencia, el término "consiste esencialmente en alfa olefinas normales" y sus variantes no pretenden limitar la cantidad/cuantía de componentes de alfa olefina no lineales (o en relación con el número de carbono, la cantidad de un número de carbono no mencionado) más estrictamente que las cantidades/cuantías presentes en un producto de olefina alfa normal comercial particular, a menos que se indique explícitamente. Una fuente de productos de alfa olefinas disponibles comercialmente son los producidos por la oligomerización de etileno. Una segunda fuente de productos de alfa olefina disponibles comercialmente son aquellos que se producen y opcionalmente se aíslan de las corrientes de síntesis Fischer-Tropsch. Una fuente de productos de olefina alfa normal comercialmente disponibles producidos por oligomerización de etileno que pueden utilizarse como materia prima de olefina es Chevron Phillips Chemical Company LP, The Woodlands, Texas, EE. UU. Otras fuentes de productos alfa olefínicos normales disponibles comercialmente producidos por oligomerización de etileno que pueden utilizarse como materia prima olefínica incluyen Inneos Oligomers (Feluy, Bélgica), Shell Chemicals Corporation (Houston, Texas, EE. UU. o Londres, Reino Unido), Idemitsu Kosan (Tokio, Japón), y Mitsubishi Chemical Corporation (Tokio, Japón), entre otros. Una fuente de productos de olefina alfa normal disponible comercialmente producida, y opcionalmente aislada de las corrientes de síntesis de Fisher-Tropsch incluye Sasol (Johannesburgo, Sudáfrica), entre otros.

Un "grupo aromático" se refiere a un grupo generalizado formado por la eliminación de uno o más átomos de hidrógeno (según sea necesario para el grupo particular y al menos uno de los cuales es un átomo carbono de anillo) de un compuesto aromático. Por lo tanto, un "grupo aromático" como se usa en la presente memoria se refiere a un grupo derivado de la eliminación de uno o más átomos de hidrógeno de un compuesto aromático, es decir, un compuesto que contiene un hidrocarburo conjugado cíclicamente que sigue la regla de Huckel ($4n + 2$) y que contiene ($4n + 2$) electrones pi, donde n es un número entero de 1 a aproximadamente 5. Los compuestos aromáticos y, por lo tanto, los "grupos aromáticos" pueden ser monocíclicos o policíclicos a menos que se especifique lo contrario. Los compuestos aromáticos incluyen "arenos" (compuestos aromáticos de hidrocarburos) y "heteroarenos", también denominados "hetarenos" (compuestos heteroaromáticos derivados formalmente de arenos mediante la sustitución de uno o más átomos de carbono de metino ($-C=$) por heteroátomos trivalentes o divalentes, de tal manera que mantenga el sistema continuo de electrones pi característico de los sistemas aromáticos y una serie de electrones pi fuera del plano correspondientes a la regla de Huckel ($4n + 2$)). Mientras que los compuestos de areno y los compuestos de heteroareno son miembros mutuamente excluyentes del grupo de compuestos aromáticos, un compuesto que tiene tanto un grupo areno como un grupo heteroareno ese compuesto generalmente se considera un compuesto heteroareno. Los compuestos aromáticos, arenos y heteroarenos pueden ser mono o policíclicos a menos que se especifique lo contrario. Los ejemplos de arenos incluyen, pero no se limitan a, benceno, naftaleno y tolueno, entre otros. Los ejemplos de heteroarenos incluyen, pero no se limitan a, furano, piridina y metilpiridina, entre otros. Cuando está unido a un metal de transición, un grupo aromático puede describirse adicionalmente según la nomenclatura usual η^x (eta-x), en la que x es un número entero correspondiente al número de átomos que están coordinados con el metal de transición o se espera que coordinarse con el metal de transición, por ejemplo, según la regla de los 18 electrones. Como se describe en la presente memoria, el término "sustituido" se puede usar para describir un grupo aromático en el que cualquier resto que no sea hidrógeno reemplaza formalmente un hidrógeno en ese grupo, y se pretende que no sea limitante.

El "grupo arilo" es un grupo derivado de la eliminación formal de un átomo de hidrógeno de un átomo de carbono del anillo aromático de un compuesto de areno. Un ejemplo de un "grupo arilo" es orto-tolilo (o-tolilo), cuya estructura se muestra aquí.

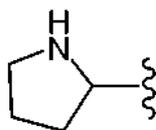


De manera similar, un "grupo arileno" se refiere a un grupo formado al eliminar dos átomos de hidrógeno (al menos

uno de los cuales es de un carbono de anillo de hidrocarburo aromático) de un areno. Un "grupo areno" se refiere a un grupo generalizado formado por la eliminación de uno o más átomos de hidrógeno (según sea necesario para el grupo particular y al menos uno de los cuales es un carbono de anillo de hidrocarburo aromático) de un areno. Sin embargo, si un grupo contiene restos areno y heteroareno, su clasificación depende del resto particular del que se eliminó el átomo de hidrógeno, es decir, un grupo areno si el hidrógeno eliminado proviene de un átomo de carbono de un anillo o sistema de anillo de hidrocarburo aromático y un grupo heteroareno si el hidrógeno eliminado proviene de un átomo de carbono de un anillo o sistema de anillo heteroaromático. Cuando se une a un metal de transición, un "grupo arilo", un "grupo arileno" y un "grupo areno" pueden describirse mejor según la nomenclatura usual η^x (eta-x), en la que x es un número entero correspondiente al número de átomos que están coordinados con el metal de transición o se espera que estén coordinados con el metal de transición, por ejemplo, según la regla de los 18 electrones.

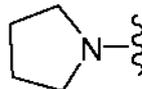
Un "compuesto heterocíclico" es un compuesto cíclico que tiene al menos dos elementos diferentes como átomos del miembro del anillo. Por ejemplo, los compuestos heterocíclicos pueden comprender anillos que contienen carbono y nitrógeno (por ejemplo, tetrahidropirrol), carbono y oxígeno (por ejemplo, tetrahidrofurano) o carbono y azufre (por ejemplo, tetrahidrotiofeno), entre otros. Los compuestos heterocíclicos y los grupos heterocíclicos pueden ser alifáticos o aromáticos. Cuando está unido a un metal de transición, un compuesto heterocíclico puede describirse adicionalmente según la nomenclatura usual η^x (eta-x), en la que x es un número entero correspondiente al número de átomos que están coordinados con el metal de transición o se espera que coordinarse con el metal de transición, por ejemplo, según la regla de los 18 electrones.

Un "grupo heterocicliilo" es un grupo univalente formado al eliminar un átomo de hidrógeno de un anillo heterocíclico o un átomo de carbono del sistema de anillo de un compuesto heterocíclico. Al especificar que el átomo de hidrógeno se elimina de un anillo heterocíclico o un átomo de carbono del sistema de anillo, un "grupo heterocicliilo" se distingue de un "grupo cicloheterilo", en el que un átomo de hidrógeno se elimina de un anillo heterocíclico o heteroátomo del sistema de anillo. Por ejemplo, un grupo pirrolidin-2-ilo ilustrado a continuación es un ejemplo de un "grupo heterocicliilo", y un grupo pirrolidin-1-ilo ilustrado a continuación es un ejemplo de un grupo "cicloheterilo".



pirrolidin-2-ilo

"grupo heterocicliilo"



pirrolidin-1-ilo

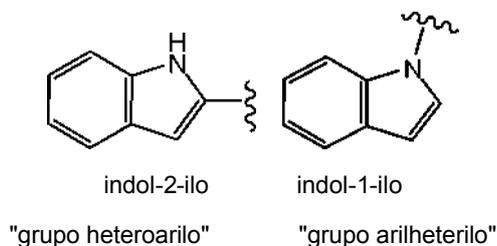
"grupo cicloheterilo"

De manera similar, un "grupo heterocicliileno" o, más simplemente, un "grupo heterociclo", se refiere a un grupo formado al eliminar dos átomos de hidrógeno de un compuesto heterocíclico, al menos uno de los cuales es de un anillo heterocíclico o un sistema de anillo de carbono. Por lo tanto, en un "grupo heterocicliileno", al menos un hidrógeno se elimina de un anillo heterocíclico o un átomo de carbono del sistema de anillo, y el otro átomo de hidrógeno se puede eliminar de cualquier otro átomo de carbono, incluyendo por ejemplo, el mismo anillo o sistema de anillo heterocíclico átomo de carbono, un anillo heterocíclico diferente o un átomo de carbono del anillo del sistema de anillo, o un átomo de carbono no anular. Un "grupo heterocíclico" se refiere a un grupo generalizado formado por la eliminación de uno o más átomos de hidrógeno (según sea necesario para el grupo particular y al menos uno de los cuales es un átomo de carbono de anillo heterocíclico) de un compuesto heterocíclico. Cuando se une a un metal de transición, un "grupo heterocicliilo", "grupo heterocicliileno" y "grupo heterocíclico" pueden describirse más según la nomenclatura usual η^x (eta-x), en la que x es un número entero correspondiente al número de átomos que están coordinados con el metal de transición o que se espera que estén coordinados con el metal de transición, por ejemplo, según la regla de los 18 electrones.

Un "grupo cicloheterilo" es un grupo univalente formado al eliminar un átomo de hidrógeno de un anillo heterocíclico o un heteroátomo del sistema de anillo de un compuesto heterocíclico, como se ilustra. Al especificar que el átomo de hidrógeno se elimina de un anillo heterocíclico o un heteroátomo del sistema de anillo y no de un átomo de carbono del anillo, se distingue un "grupo cicloheterilo" de un "grupo heterocicliilo" en el que un átomo de hidrógeno se elimina de un anillo heterocíclico o sistema de anillo de átomos de carbono. De manera similar, un "grupo cicloheterileno" se refiere a un grupo formado al eliminar dos átomos de hidrógeno de un compuesto heterocíclico, al menos uno de los cuales se elimina de un anillo heterocíclico o un heteroátomo del sistema de anillo del compuesto heterocíclico; el otro átomo de hidrógeno se puede eliminar de cualquier otro átomo, incluyendo, por ejemplo, un anillo heterocíclico o un átomo de carbono del anillo del sistema de anillo, otro anillo heterocíclico o un heteroátomo del sistema de anillo, o un átomo no anular (carbono o heteroátomo). Un "grupo ciclohetero" se refiere a un grupo generalizado formado por la eliminación de uno o más átomos de hidrógeno (según sea necesario para el grupo particular y al menos uno de los cuales es de un anillo heterocíclico o sistema de anillo de átomos de carbono) de un compuesto heterocíclico. Cuando está unido a un metal de transición, un "grupo cicloheterilo", "grupo cicloheterileno" y "grupo ciclohetero" pueden describirse más según la nomenclatura usual η^x (eta-x), en la que x es un número entero correspondiente al número de átomos que están coordinados con el metal de transición o que se espera que estén coordinados con el metal de

transición, por ejemplo, según la regla de los 18 electrones.

Un "grupo heteroarilo" es una clase de "grupo heterociclilo" y es un grupo univalente formado al eliminar un átomo de hidrógeno de un anillo heteroaromático o un átomo de carbono del sistema de anillo de un compuesto de heteroareno. Al especificar que el átomo de hidrógeno se elimina de un átomo de carbono del anillo, un "grupo heteroarilo" se distingue de un "grupo arilheterilo", en el que un átomo de hidrógeno se elimina de un anillo heteroaromático o un heteroátomo del sistema de anillo. Por ejemplo, un grupo indol-2-ilo ilustrado a continuación es un ejemplo de un "grupo heteroarilo", y un grupo indol-1-ilo ilustrado a continuación es un ejemplo de un "grupo arilheterilo".



De manera similar, un "grupo heteroarileno" se refiere a un grupo formado eliminando dos átomos de hidrógeno de un compuesto de heteroareno, al menos uno de los cuales es de un anillo de heteroareno o un átomo de carbono del sistema de anillo. Por lo tanto, en un "grupo heteroarileno", al menos un hidrógeno se elimina de un anillo de heteroareno o un átomo de carbono del sistema de anillo, y el otro átomo de hidrógeno se puede eliminar de cualquier otro átomo de carbono, incluyendo por ejemplo, un anillo de heteroareno o un carbono del sistema de anillo átomo, o un anillo no heteroarénico o un átomo del sistema de anillo. Un "grupo heteroareno" se refiere a un grupo generalizado formado por la eliminación de uno o más átomos de hidrógeno (según sea necesario para el grupo particular y al menos uno de los cuales es un anillo de heteroareno o un átomo de carbono del sistema de anillo) de un compuesto de heteroareno. Cuando se une a un metal de transición, un "grupo heteroarilo", "grupo heteroarileno" y "grupo heteroareno" pueden describirse más según la nomenclatura usual η^x (eta-x), en la que x es un número entero correspondiente al número de átomos que están coordinados con el metal de transición o se espera que estén coordinados con el metal de transición, por ejemplo, según la regla de los 18 electrones.

Un "grupo arilheterilo" es una clase de "grupo cicloheterilo" y es un grupo univalente formado al eliminar un átomo de hidrógeno de un anillo heteroaromático o un heteroátomo del sistema de anillo de un compuesto heteroarilo, como se ilustra. Al especificar que el átomo de hidrógeno se elimina de un anillo heteroaromático o un heteroátomo del sistema de anillo y no de un anillo heteroaromático o un átomo de carbono del sistema de anillo, se distingue un "grupo arilheterilo" de un "grupo heteroarilo" en el que se elimina un átomo de hidrógeno un anillo heteroaromático o un átomo de carbono del sistema de anillos. De manera similar, un "grupo arilheterileno" se refiere a un grupo formado eliminando dos átomos de hidrógeno de un compuesto heteroarilo, al menos uno de los cuales se elimina de un anillo heteroaromático o un heteroátomo del sistema de anillo del compuesto heteroarilo; el otro átomo de hidrógeno se puede eliminar de cualquier otro átomo, incluyendo por ejemplo, un anillo heteroaromático o un átomo de carbono del anillo del sistema de anillo, otro anillo heteroaromático o un heteroátomo del sistema de anillo, o un átomo no anular (carbono o heteroátomo) de un compuesto heteroaromático. Un "grupo arilhetero" se refiere a un grupo generalizado formado por la eliminación de uno o más átomos de hidrógeno (según sea necesario para el grupo particular y al menos uno de los cuales es un anillo heteroaromático o sistema de anillo) heteroátomo de un compuesto de heteroareno. Cuando está unido a un metal de transición, un "grupo arilheterilo", "grupo arilheterileno" y "grupo arilhetero" pueden describirse más según la nomenclatura usual η^x (eta-x), en la que x es un número entero correspondiente al número de átomos que están coordinados con el metal de transición o se espera que estén coordinados con el metal de transición, por ejemplo, según la regla de los 18 electrones.

Un "grupo organoheterilo" es un grupo univalente que contiene carbono, que por lo tanto es orgánico, pero que tiene su valencia libre en un átomo distinto del carbono. Por lo tanto, los grupos organoheterilo y organilo son complementarios y mutuamente excluyentes. Los grupos organoheterilo pueden ser cíclicos o acíclicos, y/o alifáticos o aromáticos, y por lo tanto abarca "grupos cicloheterilo" alifáticos tales como pirrolidin-1-ilo, "grupos arilheterilo" aromáticos tales como indol-1-ilo y grupos acíclicos tales como organiltio, trihidrocarbilsililo y arilóxido, entre otros. De manera similar, un "grupo organoheterileno" es un grupo divalente que contiene carbono y al menos un heteroátomo que tiene dos valencias libres, al menos una de las cuales está en un heteroátomo. Un "grupo organohetero" es un grupo generalizado que contiene carbono y al menos un heteroátomo que tiene una o más valencias libres (según sea necesario para el grupo particular y al menos uno de los cuales está en un heteroátomo) de un compuesto organohetero. Cuando se une a un metal de transición, un "grupo organoheterilo", un "grupo organoheterileno" o un "grupo organohetero" pueden describirse más según la nomenclatura usual η^x (eta-x), en la que x es un número entero correspondiente al número de átomos que están coordinados con el metal de transición o que se espera que estén coordinados con el metal de transición, por ejemplo, según la regla de los 18 electrones.

Un "grupo aralquilo" es un grupo alquilo sustituido con arilo que tiene una valencia libre en un átomo de carbono no aromático, por ejemplo, un grupo bencilo. De manera similar, un "grupo aralquileno" es un grupo alquileno sustituido con arilo que tiene dos valencias libres en un solo átomo de carbono no aromático o una valencia libre en dos átomos

de carbono no aromático, mientras que un "grupo aralcano" es un grupo alcano sustituido con arilo generalizado que tiene una o más valencias libres en un(os) átomo(s) de carbono no aromático(s). Un "grupo heteroaralquilo" es un grupo alquilo sustituido con heteroarilo que tiene una valencia libre en un anillo no heteroaromático o un átomo de carbono del sistema de anillo. De forma similar, un "grupo heteroaralquileno" es un grupo alquileno sustituido con heteroarilo que tiene dos valencias libres en un solo átomo de carbono de anillo o sistema de anillo no heteroaromático o una valencia libre en dos átomos de carbono de anillo o sistema de anillo no heteroaromático mientras que un "grupo heteroaralcano" es un grupo alcano sustituido con arilo generalizado que tiene una o más valencias libres en un anillo no heteroaromático o átomo(s) de carbono del sistema de anillo.

Un "haluro" tiene su significado habitual. Ejemplos de haluros incluyen fluoruro, cloruro, bromuro y yoduro.

10 Un "grupo de oxígeno", también llamado un "grupo unido por oxígeno", es un resto químico que tiene al menos una valencia libre en un átomo de oxígeno. Ejemplos de "grupos de oxígeno" incluyen, pero no se limitan a, hidroxilo (-OH), -OR, -OC(O)R, -OSiR₃, -OPR₂, -OAlR₂, -OSiR₂, -OGeR₃, -OSnR₃, -OSO₂R, -OSO₂OR, -OBR₂, -OB(OR)₂, -OAlR₂, -OGaR₂, -OP(O)R₂, -OAs(O)R₂, -OAlR₂ y similares, incluyendo los análogos sustituidos de los mismos. En un aspecto, cada R puede ser independientemente un grupo hidrocarbilo; por ejemplo, cada R puede ser independientemente alquilo, cicloalquilo, arilo, aralquilo, alquilo sustituido, cicloalquilo sustituido, arilo sustituido o aralquilo sustituido. En un "grupo de oxígeno" que tiene más de una valencia libre, las otras valencias libres pueden estar en átomos distintos al oxígeno, por ejemplo, carbono, según las reglas de la estructura química y la unión.

20 Un "grupo de azufre", también llamado "grupo unido por azufre", es un resto químico que tiene al menos una valencia libre en un átomo de azufre. Ejemplos de "grupo(s) de azufre" incluyen, pero no se limitan a, -SH, -SR, -SCN, -S(O)R, -SO₂R, y similares, incluyendo análogos sustituidos de los mismos. En un aspecto, cada R puede ser independientemente un grupo hidrocarbilo; por ejemplo, cada R puede ser independientemente alquilo, cicloalquilo, arilo, aralquilo, alquilo sustituido, cicloalquilo sustituido, arilo sustituido o aralquilo sustituido. En un "grupo de azufre" que tiene más de una valencia libre, las otras valencias libres pueden estar en átomo(s) distinto(s) al azufre, por ejemplo, carbono, según las reglas de la estructura química y la unión.

25 Un "grupo de nitrógeno", también llamado "grupo unido por nitrógeno", es un resto químico que tiene al menos una valencia libre en un átomo de nitrógeno. Ejemplos de "grupos nitrógeno" incluyen, pero no se limitan a, un grupo aminilo (-NH₂), un grupo aminilo N-sustituido (-NRH), un grupo aminilo N,N-disustituido (-NR₂), un grupo hidrazido (-NHNH₂), un grupo hidrazido N'-sustituido (-NRNH₂), un grupo hidrazido N²-sustituido (-NHNRH), un grupo hidrazido N²,N²-disustituido (-NHNR₂), un grupo nitro (-NO₂), un grupo azido (-N₃), un grupo amidilo (-NHC(O)R), un grupo amido N-sustituido (-NRC(O)R) y similares, incluyendo análogos sustituidos de los mismos. En un aspecto, cada R puede ser independientemente un grupo hidrocarbilo; por ejemplo, cada R puede ser independientemente alquilo, cicloalquilo, arilo, aralquilo, alquilo sustituido, cicloalquilo sustituido, arilo sustituido o aralquilo sustituido. En un "grupo de nitrógeno" que tiene más de una valencia libre, las otras valencias libres pueden estar en cualquier átomo(s) del grupo según las reglas de la estructura química y la unión, incluyendo los átomos distintos al nitrógeno, por ejemplo, carbono.

35 Un "grupo de fósforo", también llamado "grupo unido por fósforo", es un resto químico que tiene al menos una valencia libre en un átomo de fósforo. Ejemplos de grupos de fósforo incluyen, pero no se limitan a, -PH₂, -PHR, -PR₂, -P(O)R₂, -P(OR)₂, -P(O)(OR)₂, -P(NR₂)₂, -P(O)(NR₂)₂ y similares, incluyendo análogos sustituidos de los mismos. En un aspecto, cada R puede ser independientemente un grupo hidrocarbilo; por ejemplo, cada R puede ser independientemente alquilo, cicloalquilo, arilo, aralquilo, alquilo sustituido, cicloalquilo sustituido, arilo sustituido o aralquilo sustituido. En un "grupo de fósforo" que tiene más de una valencia libre, las otras valencias libres pueden estar en cualquier átomo(s) del grupo según las reglas de la estructura química y la unión, incluyendo los átomos distintos del fósforo, por ejemplo, carbono.

45 Un "grupo de arsénico", también llamado "grupo unido por arsénico", es un resto químico que tiene una valencia libre en un átomo de arsénico. Ejemplos de "grupos de arsénico" incluyen, -AsH₂, -AsHR, -AsR₂, -As(O)R₂, -As(OR)₂, -As(O)(OR)₂ y similares, incluyendo análogos sustituidos de los mismos. En un aspecto, cada R puede ser independientemente un grupo hidrocarbilo; por ejemplo, cada R puede ser independientemente alquilo, cicloalquilo, arilo, aralquilo, alquilo sustituido, cicloalquilo sustituido, arilo sustituido o aralquilo sustituido. En un "grupo de arsénico" que tiene más de una valencia libre, las otras valencias libres pueden estar en cualquier átomo(s) del grupo según las reglas de la estructura química y la unión, incluyendo los átomos distintos del fósforo, por ejemplo, carbono.

50 Un "grupo de silicio", también llamado "grupo unido por silicio", es un resto químico generalizado que tiene al menos una valencia libre en un átomo de silicio. Un "grupo de fósforo", también llamado "grupo unido por fósforo", es un resto químico que tiene al menos una valencia libre en un átomo de fósforo. Ejemplos de "grupos silicio" incluyen, pero no se limitan a, -SiH₃, -SiH₂R, -SiHR₂, -SiR₃, -SiR₂OR, -SiR(OR)₂, -Si(OR)₃ y el similares. En un aspecto, cada R puede ser independientemente un grupo hidrocarbilo; por ejemplo, cada R puede ser independientemente alquilo, cicloalquilo, arilo, aralquilo, alquilo sustituido, cicloalquilo sustituido, arilo sustituido o aralquilo sustituido. En un "grupo de silicio" que tiene más de una valencia libre, las otras valencias libres pueden estar en cualquier átomo(s) en el grupo según las reglas de la estructura química y la unión, incluyendo los átomos distintos al silicio, por ejemplo, carbono.

Un "grupo de germanio", también llamado o un "grupo unido por germanio", es un resto químico generalizado que tiene al menos valencia libre en un átomo de germanio. Un "grupo germanilo" es un resto químico que tiene al menos

una valencia libre en un átomo de germanio. Ejemplos de "grupos germanilo" incluyen, pero no se limitan a, $-\text{GeH}_3$, $-\text{GeH}_2\text{R}$, $-\text{GeHR}_2$, $-\text{GeR}_3$, $-\text{GeR}_2\text{OR}$, $-\text{GeR}(\text{OR})_2$, $-\text{Ge}(\text{OR})_3$ y similares. En un aspecto, cada R puede ser independientemente un grupo hidrocarbilo; por ejemplo, cada R puede ser independientemente alquilo, cicloalquilo, arilo, aralquilo, alquilo sustituido, cicloalquilo sustituido, arilo sustituido o aralquilo sustituido. En un "grupo de germanio" que tiene más de una valencia libre, las otras valencias libres pueden estar en cualquier átomo(s) en el grupo según las reglas de la estructura química y la unión, incluyendo los átomos distintos al germanio, por ejemplo, carbono.

Un "grupo de estaño", también llamado "grupo unido por estaño", es un resto químico generalizado que tiene al menos una valencia libre en un átomo de estaño. Un "grupo estannilo" es un resto químico que tiene una valencia libre en un átomo de estaño. Ejemplos de "grupos de estannilo" incluyen, pero no se limitan a, $-\text{SnH}_3$, $-\text{SnH}_2\text{R}$, $-\text{SnHR}_2$, $-\text{SnR}_3$ y $-\text{Sn}(\text{OR})_3$. En un aspecto, cada R puede ser independientemente un grupo hidrocarbilo; por ejemplo, cada R puede ser independientemente alquilo, cicloalquilo, arilo, aralquilo, alquilo sustituido, cicloalquilo sustituido, arilo sustituido o aralquilo sustituido. En un "grupo de estaño" que tiene más de una valencia libre, las otras valencias libres pueden estar en cualquier átomo(s) en el grupo según las reglas de la estructura química y la unión, incluyendo los átomos distintos al estaño, por ejemplo, carbono.

Un "grupo de plomo", también llamado "grupo unido por plomo", es un resto químico que tiene una valencia libre en un átomo de plomo. Ejemplos de "grupos de plomo" incluyen, pero no se limitan a, $-\text{PbH}_3$, $-\text{PbH}_2\text{R}$, $-\text{PbHR}_2$, $-\text{PbR}_3$ y $-\text{Pb}(\text{OR})_3$. En un aspecto, cada R puede ser independientemente un grupo hidrocarbilo; por ejemplo, cada R puede ser independientemente alquilo, cicloalquilo, arilo, aralquilo, alquilo sustituido, cicloalquilo sustituido, arilo sustituido o aralquilo sustituido. En un "grupo de plomo" que tiene más de una valencia libre, las otras valencias libres pueden estar en cualquier átomo(s) en el grupo según las reglas de la estructura química y la unión, incluyendo los átomos distintos al plomo, por ejemplo, carbono.

Un "grupo de boro", también llamado "grupo unido por boro", es un resto químico generalizado que tiene al menos una valencia libre en un átomo de boro. Un "grupo boronilo" es un resto químico que tiene al menos una valencia libre en un átomo de boro. Ejemplos de "grupos boronilo" incluyen, pero no se limitan a, $-\text{BH}_2$, $-\text{BHR}$, $-\text{Br}_2$, $-\text{Br}(\text{OR})$, $-\text{B}(\text{OR})_2$, y similares. En un aspecto, cada R puede ser independientemente un grupo hidrocarbilo; por ejemplo, cada R puede ser independientemente alquilo, cicloalquilo, arilo, aralquilo, alquilo sustituido, cicloalquilo sustituido, arilo sustituido o aralquilo sustituido. En un "grupo de boro" que tiene más de una valencia libre, las otras valencias libres pueden estar en cualquier átomo(s) en el grupo según las reglas de la estructura química y la unión, incluyendo los átomos distintos del boro, por ejemplo, carbono.

Un "grupo de aluminio", también llamado "grupo unido por aluminio", es un resto químico generalizado que tiene al menos una valencia libre en un átomo de aluminio. Un "grupo aluminilo" es un resto químico que tiene al menos una valencia libre en un átomo de aluminio. Ejemplos de "grupos aluminilo" incluyen, pero no se limitan a, $-\text{AlH}_2$, $-\text{AlHR}$, $-\text{AlR}_2$, $-\text{AlR}(\text{OR})$, $-\text{Al}(\text{OR})_2$, y similares. En un aspecto, cada R puede ser independientemente un grupo hidrocarbilo; por ejemplo, cada R puede ser independientemente alquilo, cicloalquilo, arilo, aralquilo, alquilo sustituido, cicloalquilo sustituido, arilo sustituido o aralquilo sustituido. En un "grupo de aluminio" que tiene más de una valencia libre, las otras valencias libres pueden estar en cualquier átomo(s) en el grupo según las reglas de la estructura química y la unión, incluyendo los átomos distintos al aluminio, por ejemplo, carbono.

Para cada uno de los grupos específicos en los que la valencia libre está situada en un heteroátomo (átomo no de carbono), como el "grupo de oxígeno", "grupo de azufre", "grupo de nitrógeno", "grupo de fósforo", "grupo de arsénico", "grupo de silicio", "grupo de germanio", "grupo de estaño", "grupo de plomo", "grupo de boro", "grupo de aluminio" y similares, tales grupos pueden incluir un resto general "R". En cada caso, R puede ser independientemente un grupo organilo; alternativamente, un grupo hidrocarbilo; alternativamente, un grupo alquilo; alternativamente, un grupo alifático; alternativamente, un grupo cicloalquilo; alternativamente, un grupo alqueno; alternativamente, un grupo alquino; alternativamente, un grupo aromático; alternativamente, un grupo arilo; alternativamente, un grupo heterocíclico; alternativamente, un grupo cicloheterilo; alternativamente, un grupo heteroarilo; alternativamente, un grupo arilheterilo; alternativamente, un grupo organoheterilo; alternativamente, un grupo aralquilo; alternativamente, un grupo heteroaralquilo; o alternativamente, un haluro.

Un "compuesto de organoaluminio" se usa para describir cualquier compuesto que contenga un enlace aluminio-carbono. Por lo tanto, los compuestos de organoaluminio incluyen, pero no se limitan a, compuestos de hidrocarbilo aluminio como compuestos de trihidrocarbilo, dihidrocarbilo o monohidrocarbiloaluminio; compuestos de haluro de hidrocarbilo-aluminio; compuestos de hidrocarbilo aluminóxano; y compuestos de aluminato que contienen un enlace aluminio-organilo tal como sales de tetraquis(p-tolil)aluminato.

Una "cristalización discernible" se determina mediante análisis térmico utilizando un calorímetro diferencial de barrido (DSC). Se determina una "cristalización discernible" usando ASTM D 3418, usando dos barridos de calentamiento con un escaneo de enfriamiento *intercedente*. Aunque se conoce como cristalización, el término también abarca una fusión perceptible determinada por análisis térmico utilizando un calorímetro diferencial de barrido (DSC). La muestra se enfría a $-60\text{ }^\circ\text{C}$ y se mantiene a $-60\text{ }^\circ\text{C}$ durante 5 minutos antes de cada escaneo de calentamiento. La primera exploración de calentamiento y la segunda exploración de calentamiento se realizan con una velocidad de calentamiento de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ de $-60\text{ }^\circ\text{C}$ a $100\text{ }^\circ\text{C}$. El escaneo de enfriamiento *intercedente* se realiza a una velocidad de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ de $100\text{ }^\circ\text{C}$ a $-60\text{ }^\circ\text{C}$. El DSC se realiza utilizando un caudal de $20\text{ cc}/\text{min}$ (centímetros cúbicos por minuto)

de nitrógeno. La temperatura de cristalización (si está presente) o la temperatura de fusión (si está presente), y la entalpía de cristalización (si está presente) o la entalpía de fusión (si está presente) se considera la temperatura y la entalpía de la transición de cristalización DSC o transición de fusión DSC, respectivamente, de la segunda exploración de calentamiento y puede ser representada por una endoterma o una exoterma.

- 5 Un "superácido sólido" o "SSA" es sinónimo de un óxido sólido tratado químicamente con un anión aceptor de electrones, o un "óxido sólido tratado químicamente". Un SSA es un activador sólido que deriva de un óxido sólido tratado químicamente con un anión que retira de electrones como se proporciona en la presente memoria.

El término "sustancialmente ópticamente puro" se usa para indicar una mezcla de enantiómeros que tiene un exceso enantiomérico mayor o igual al 99,5%.

- 10 Los términos que se refieren a la "ausencia sustancial" de una alfa olefina particular de una muestra de una alfa olefina diferente, por ejemplo, la declaración de que un PAO se deriva de una muestra de alfa olefina en la que los monómeros de alfa olefina "no incluyen sustancialmente 1-deceno", pretende reflejar una muestra disponible comercialmente del monómero alfa olefina objeto. A modo de ejemplo, las muestras comerciales de 1-octeno y 1-dodeceno pueden incluir hasta aproximadamente 1 por ciento en peso de 1-deceno, y dichas muestras de 1-octeno y 1-dodeceno se engloban en la caracterización de que tales muestras "no incluyen sustancialmente cantidades de 1-deceno "o" están sustancialmente libres de 1-deceno" y similares. Por lo tanto, los monómeros de alfa olefina que no son 1-deceno
15 usados en la presente memoria pueden incluir cantidades de 1-deceno que se encuentran en alfa olefinas disponibles comercialmente.

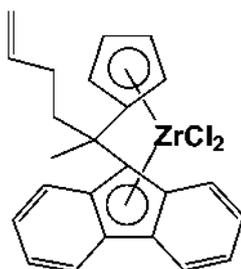
- El término mezcla "puesto en contacto previamente" se usa en la presente memoria para describir una primera mezcla de componentes catalíticos que se ponen en contacto durante un primer periodo de tiempo previo a que se use la primera mezcla para formar una mezcla "puesto en contacto posteriormente" o segunda mezcla de componentes catalíticos que se ponen en contacto durante un segundo periodo de tiempo. Por ejemplo, una mezcla que se pone en contacto previamente puede describir una mezcla de compuesto de metaloceno, monómero olefínico y compuesto de organoaluminio, antes de que esta mezcla se ponga en contacto con el óxido sólido tratado químicamente y,
20 opcionalmente, con el compuesto de organoaluminio adicional. Así, "puesto en contacto previamente" describe componentes que se usan para ponerse en contacto entre sí, pero previamente a poner en contacto los componentes en la segunda mezcla, puesta en contacto posteriormente. Según esto, esta descripción puede distinguir ocasionalmente entre un componente usado para preparar la mezcla puesta en contacto previamente y ese componente después de que ha sido preparada la mezcla. Por ejemplo, según esta descripción, es posible que el compuesto de organoaluminio puesto en contacto previamente, una vez que se pone en contacto con el compuesto de metaloceno y el monómero olefínico, reaccione para formar al menos un compuesto, formulación o estructura química diferente del compuesto de organoaluminio distinto usado para preparar la mezcla puesta en contacto previamente. En este caso, el compuesto o componente de organoaluminio puesto en contacto previamente se describe que comprende un compuesto de organoaluminio que se usó para preparar la mezcla puesta en contacto
25 previamente.

- De manera similar, el término "puesto en contacto posteriormente" se usa en la presente memoria para describir una segunda mezcla de componentes catalíticos que se ponen en contacto durante un segundo periodo de tiempo y un constituyente de la cual es la "puesta en contacto previamente" o la primera mezcla de componentes catalíticos que se pusieron en contacto durante un primer periodo de tiempo. Por ejemplo, una mezcla puesta en contacto
30 posteriormente puede describir una mezcla de primer compuesto de metaloceno, primer compuesto de metaloceno, monómero olefínico, compuesto de organoaluminio y óxido sólido tratado químicamente, formado al poner en contacto la mezcla puesta en contacto previamente de una porción de estos componentes con cualquier componente adicional añadido para hacer la mezcla puesta en contacto posteriormente. En este ejemplo, el componente adicional añadido para hacer la mezcla puesta en contacto posteriormente es el óxido sólido tratado químicamente, y opcionalmente, puede incluir un compuesto de organoaluminio que sea el mismo o distinto del compuesto de organoaluminio usado para preparar la mezcla puesta en contacto previamente, como se describe en la presente memoria. Según esto, esta descripción puede distinguir ocasionalmente también entre un componente usado para preparar la mezcla puesta en contacto posteriormente y ese componente después de que ha sido preparada la mezcla.

- El término "metaloceno", como se usa en la presente memoria, es un compuesto de coordinación organometálica entre un compuesto metálico y al menos un ligando $\eta^{x \geq 5}$ unido por enlace pi; por ejemplo $\eta^{x \geq 5}$ -hidrocarbilo, $\eta^{x \geq 5}$ -areno, $\eta^{x \geq 5}$ -heteroareno, $\eta^{x \geq 5}$ -heterocíclico, $\eta^{x \geq 5}$ -organilo, o $\eta^{x \geq 5}$ -organoheterilo grupo o resto que es aromático (por ejemplo, de tipo η^5 -cicloalcaldienilo) o conjugado con $(4n + 2)$ electrones pi, donde n es un número entero, generalmente 1 o 2 (por ejemplo, de tipo η^5 -alcaldienilo). En este aspecto, la definición de la IUPAC (IUPAC Compendium of Chemical Terminology, 2ª Edición (1997)) de un "metaloceno" es mucho más limitante que la definición de un "metaloceno" usado en la presente memoria; por lo tanto, la definición de la IUPAC para "metaloceno" no se usa en la presente memoria. En esta descripción, dichos ligandos pueden denominarse ligandos del Grupo I, y los compuestos que contienen al menos uno de dichos ligandos se denomina metalocenos. Por ejemplo, un metaloceno puede contener al menos un ligando $\eta^{x \geq 5}$ unido por enlace pi; por ejemplo ligando de tipo η^5 -cicloalcaldienilo o de tipo η^5 -alcaldienilo, por ejemplo, ligando η^5 -ciclopentadienilo, η^5 -indenilo, η^5 -fluorenilo, η^5 -alcaldienilo, η^6 -boratobenceno, y similares. Por lo tanto, se indica que un metaloceno contiene un resto $\eta^{x \geq 5}$ según la nomenclatura habitual η^x (eta-x), en la que x es un número entero correspondiente al número de átomos que están coordinados con el metal de transición o se espera
50
55
60

que coordinarse con el metal de transición, por ejemplo, según la regla de los 18 electrones.

El término "grupo enlazante" se usa para describir el resto químico completo que conecta dos grupos (por ejemplo, un ligando del Grupo I con otro ligando en la molécula, ya sea otro ligando del Grupo I o un ligando del Grupo II). El "grupo enlazante" incluye un "puente" que tiene "átomo(s) puente(s)". El puente comprende el menor número de átomos contiguos (átomos puente) necesarios para atravesar la conexión entre los ligandos unidos (por ejemplo, el ligando del Grupo I y el otro ligando al que está conectado). Generalmente, el grupo enlazante y el puente pueden comprender cualquier átomo; por ejemplo, el puente puede comprender C, Si, Ge, Sn o cualquier combinación de los mismos. El grupo enlazante puede estar saturado o el grupo enlazante puede estar insaturado. A modo de ejemplo, en el metaloceno ilustrado aquí, el "grupo enlazante" es todo el grupo hidrocarbilenos $C(CH_3)CH_2CH_2CH=CH_2$, mientras que el "puente" o el "átomo puente" es un solo átomo de carbono. Por lo tanto, los llamados catalizadores de metaloceno de "geometría restringida" están englobados dentro de los metalocenos de la composición catalítica de esta descripción.



En algunos casos, se puede hacer referencia a "grupos cíclicos". A menos que se especifique lo contrario, los "grupos cíclicos" incluyen grupos aromáticos y alifáticos que tienen una estructura de anillo, que incluye grupos homocíclicos y heterocíclicos.

Oligómero de alfa olefina, producto oligomérico pesado y polialfaolefina - Estructura y propiedades

"Oligómero de alfa olefina" u "producto oligomérico" son términos utilizados para referirse a la colección de dímeros de alfa olefina, trímeros de alfa olefina y oligómeros de alfa olefina superiores que surgen de la reacción de oligomerización. "Producto oligomérico pesado" se refiere al producto que resulta de la eliminación de algunos de los oligómeros y/o monómeros de alfa olefina inferiores del producto oligomérico dentro del efluente del reactor de oligomerización. Por ejemplo, "producto oligomérico pesado" puede referirse a la colección posterior a la separación de dímeros de alfa olefina, trímeros de alfa olefina y oligómeros de alfa olefina superiores. "Polialfaolefina" (PAO) es el término utilizado para describir los oligómeros alfa olefínicos hidrogenados sustancialmente hidrogenados (por ejemplo producto de olefina pesada hidrogenada). Por lo tanto, una polialfaolefina (PAO) es una mezcla de oligómeros de alfa olefina hidrogenados (o alternativamente, sustancialmente saturados) que contienen unidades derivadas de un monómero de alfa olefina. El oligómero de alfa olefina y las polialfaolefinas (PAO) preparadas según esta descripción pueden tener propiedades que pueden seleccionarse en un intervalo de valores posibles. Estas propiedades se pueden lograr usando los métodos y sistemas catalíticos descritos en la presente memoria. Las propiedades de los PAO preparadas según esta descripción también pueden tener propiedades que dependen de la cantidad (por ejemplo, porcentaje en peso) de monómeros de alfa olefina hidrogenados, dímeros de alfa olefina hidrogenados, trímeros hidrogenados y/u oligómeros superiores hidrogenados presentes en el PAO (o alternativamente, la cantidad de monómeros de alfa olefina saturados, dímeros de alfa olefina saturados, trímeros saturados y/u oligómeros superiores saturados). Por lo tanto, el término "hidrogenado" como se aplica a los monómeros, dímeros y oligómeros superiores de alfa olefina se usa en la presente memoria para reflejar que los oligómeros preparados (producto oligomérico o producto oligomérico pesado) se han hidrogenado, como una etapa separada o en la etapa de oligomerización hasta cierto punto.

En general, un oligómero de alfa olefina se refiere a la colección de oligómeros de alfa olefina que incluyen dímeros, trímeros y/u oligómeros de olefina superiores (que contienen 4 o más unidades de monómero de alfa olefina). Los monómeros de alfa olefina usados para producir los dímeros, trímeros y oligómeros de olefina superiores en la reacción de oligomerización, pueden ser iguales o diferentes. Un efluente del reactor de oligomerización puede incluir el producto oligomérico de alfa olefina, monómero de alfa olefina no oligomerizado restante, disolvente y/o componente del sistema catalítico, entre otros componentes. En un aspecto, el efluente del reactor puede procesarse para proporcionar un producto oligomérico de alfa olefina que puede incluir todo o una parte del producto oligomérico de alfa olefina y/o monómero de alfa olefina utilizado para formar el oligómero de alfa olefina. Dependiendo del método utilizado para procesar el efluente del reactor, el oligómero de alfa olefina puede contener monómero de alfa olefina residual (típicamente menos del 1 por ciento en peso - otras cantidades se describen en la presente memoria y pueden utilizarse sin limitación). En este aspecto, los oligómeros de alfa olefina pueden describirse mediante el(los) monómero(s) de alfa olefina utilizado(s) para formar los oligómeros, la cantidad de unidades de monómero de alfa olefina encontradas en el oligómero de alfa olefina, la cuantía de dímeros en el oligómero de alfa olefina, la cuantía de trímeros encontrados en los oligómeros de alfa olefina, la cuantía de oligómeros superiores encontrados en el oligómero de alfa olefina, Mp, Mn, una viscosidad cinemática a 100 °C, una viscosidad cinemática a 40 °C, índice de

viscosidad, punto de fluidez, punto de inflamabilidad, punto de ignición, volatilidad de Noack, errores en la adición de cabeza-cola. Estas características del oligómero de alfa olefina se describen independientemente en la presente memoria y los oligómeros de alfa olefina se pueden describir utilizando cualquier combinación de monómero de alfa olefina utilizada para formar los oligómeros descritos en la presente memoria, la cantidad de unidades de monómero de alfa olefina encontradas en el oligómero de alfa olefina descrito en la presente memoria, la cuantía de dímeros en el oligómero de alfa olefina descrito en la presente memoria, la cuantía de trímeros encontrados en los oligómeros de alfa olefina descritos en la presente memoria, la cuantía de oligómeros superiores encontrados en el oligómero de alfa olefina descrito en la presente memoria, Mp descrito en la presente memoria, Mn descrito en la presente memoria, viscosidad cinemática a 100 °C descrita en la presente memoria, índice de viscosidad descrito en la presente memoria, punto de fluidez descrito en la presente memoria, punto de inflamabilidad descrito en la presente memoria, punto de ignición descrito en la presente memoria, volatilidad Noack descrita en la presente memoria y/o errores en la adición de cabeza-cola descritos en la presente memoria. Generalmente, estas características también se pueden aplicar, en cualquier combinación y sin limitación, a cualquier fracción de oligómero de alfa olefina descrita en la presente memoria (por ejemplo, producto oligomérico pesado). En algunas realizaciones, el oligómero de alfa olefina se puede separar (por ejemplo, por destilación) para producir un producto oligomérico pesado. Dependiendo del método de separación utilizado, el método de separación puede eliminar al menos una porción del monómero de alfa olefina, dímeros y/o trímeros. Además, dependiendo del método de separación utilizado, el método de fraccionamiento puede no eliminar todo el monómero de alfa olefina y el producto oligomérico pesado puede tener un contenido de monómero de alfa olefina. En algunas realizaciones, el contenido residual de monómero de alfa olefina del oligómero de alfa olefina separado se puede especificar como cualquier valor proporcionado en la presente memoria.

En una realización no limitante, la recolección de monómero de alfa olefina y producto oligomérico de alfa olefina que sale del reactor (es decir, efluente del reactor) puede comprender: a) menos del 15% en peso de monómero de alfa olefina, b) menos del 20% en peso de dímeros, y c) más de 60% en peso de oligómeros superiores. En otras realizaciones, la colección de monómero de alfa olefina y producto oligomérico de alfa olefina que sale del reactor (es decir, efluente del reactor) puede comprender: a) menos del 12,5% en peso de monómero de alfa olefina, b) menos del 15% en peso de dímeros, y c) mayor de 65% en peso de oligómeros superiores. En algunas realizaciones no limitantes, un producto oligomérico de alfa olefina puede ser producido a partir de un monómero de alfa olefina que consiste esencialmente de una olefina alfa normal de C₈. Otras realizaciones son fácilmente evidentes a partir de la presente descripción.

En una realización no limitante, un producto oligomérico puede comprender, a) menos del 20% en peso de dímeros, y b) más del 70% en peso de oligómeros superiores y que tiene, i) una viscosidad cinemática a 100 °C de al menos 15 mm²/s (15 cSt), y ii) un índice de viscosidad mayor que 150. En una realización no limitante, un producto oligomérico puede ser producido a partir de un monómero de alfa olefina que consiste esencialmente de una olefina alfa normal C₈ y puede comprender a) menos de 15% en peso de dímeros, y b) más del 75% en peso oligómeros superiores; y que tiene, i) una viscosidad cinemática a 100 °C de 30 mm²/s a 50 mm²/s (30 cSt a 50 cSt), y ii) un índice de viscosidad de 150 a 260. En una realización no limitante, un producto oligomérico puede ser producido a partir de un monómero de alfa olefina que consiste esencialmente de una olefina alfa normal C₈ y puede comprender, a) menos de 12% en peso de dímeros, y b) más del 75% en peso de oligómeros superiores; y que tiene i) una viscosidad cinemática a 100 °C de 80 mm²/s a 140 mm²/s (80 cSt a 140 cSt), y ii) un índice de viscosidad de 150 a 260. Otras realizaciones son fácilmente evidentes a partir de la presente descripción.

En una realización no limitante, un producto oligomérico obtenido separando un efluente del reactor (por ejemplo, un producto oligomérico pesado, o cualquier otro) puede tener un contenido residual de monómero de alfa olefina de menos del 1% en peso; alternativamente, menos del 0,8% en peso; alternativamente, menos del 0,6% en peso; alternativamente, menos del 0,5% en peso; alternativamente, menos del 0,4% en peso; alternativamente, menos del 0,3% en peso; alternativamente, menos del 0,2% en peso; o alternativamente, menos del 0,1% en peso.

En una realización no limitante, un producto oligomérico pesado puede comprender: a) menos del 1% en peso de monómero de alfa olefina, b) menos del 3% en peso de dímeros, y c) más del 80% en peso de oligómeros superiores; y que tiene, i) una viscosidad cinemática a 100 °C de al menos 15 mm²/s (15 cSt), y ii) un índice de viscosidad mayor que 150. En algunas realizaciones no limitantes, un producto oligomérico pesado puede producirse a partir de un monómero de alfa olefina que consiste esencialmente de una olefina alfa normal C₈, comprendiendo el producto oligomérico de alfa olefina: a) menos del 0,5% en peso de monómero de alfa olefinas, b) menos del 1,5% en peso de dímeros, y c) más del 88% en peso de oligómeros superiores; y que tiene, i) una viscosidad cinemática a 100 °C de 30 mm²/s a 50 mm²/s (30 cSt a 50 cSt), y ii) un índice de viscosidad de 150 a 260. En otra realización no limitante, un producto oligomérico pesado puede producirse a partir de un monómero de alfa olefina que consiste esencialmente de una olefina alfa normal C₈, comprendiendo el producto oligomérico de alfa olefina: a) monómero de menos del 0,4% en peso de alfa olefina, b) menos del 1,5% en peso de dímeros, y c) más del 88% en peso de oligómeros superiores; y que tiene, i) una viscosidad cinemática a 100 °C de 80 mm²/s a 140 mm²/s (80 cSt a 140 cSt), y ii) un índice de viscosidad de 150 a 260. Otras realizaciones del producto oligomérico pesado son fácilmente evidentes a partir de la presente descripción.

En un aspecto adicional, el PAO descrito en la presente memoria puede describirse mediante el(los) monómero(s) de alfa olefina utilizados para formar el PAO, la cantidad de unidades de monómero de alfa olefina encontradas en el PAO, la cantidad de monómero hidrogenado encontrado en el PAO, la cuantía de dímeros hidrogenados en el PAO,

la cuantía de trímeros hidrogenados encontrados en el PAO, la cuantía de oligómeros superiores hidrogenados encontrados en el PAO, Mp, Mn, una viscosidad cinemática a 100 °C, una viscosidad cinemática a 40 °C, índice de viscosidad, punto de fluidez, punto de inflamabilidad, punto de ignición, volatilidad de Noack, resultado del ensayo RPVOT, errores en la adición de cabeza-cola, tacticidad, índice de Bernoulli, número de Markov, una estabilidad al cizallamiento medida por ASTM D6278-07, índice de polidispersidad, y/o la presencia o ausencia de una cristalización perceptible. Estas características del PAO se describen de forma independiente en la presente memoria y el PAO se puede describir utilizando cualquier combinación del monómero de alfa olefina utilizado para formar el PAO descrito en la presente memoria, la cantidad de unidades de monómero de alfa olefina encontradas en el PAO descrito en la presente memoria, la cantidad de monómero hidrogenado encontrado en el PAO descrito en la presente memoria, cuantía de dímeros hidrogenados en el PAO descrito en la presente memoria, la cuantía de trímeros hidrogenados encontrados en el PAO descrito en la presente memoria, la cuantía de oligómeros superiores hidrogenados encontrados en el PAO descrito en la presente memoria, Mp descrito en la presente memoria, Mn descrito en la presente memoria, viscosidad cinemática a 100 °C descrita en la presente memoria, índice de viscosidad descrito en la presente memoria, punto de fluidez descrito en la presente memoria, punto de inflamabilidad descrito en la presente memoria, punto de ignición descrito en la presente memoria, volatilidad Noack descrita en la presente memoria, resultado del ensayo RPVOT, errores en la adición de cabeza-cola descritos en la presente memoria, tacticidad descrita en la presente memoria, índice de Bernoulli descrito en la presente memoria, y/o la presencia o ausencia de cristalización discernible descrita en la presente memoria.

A modo de ejemplo, en una realización no limitante, una polialfaolefina (PAO) derivada de hidrogenar un producto oligomérico pesado puede tener un índice de Bernoulli menor de 1,65; o alternativamente, dentro de un intervalo de $1,1 \pm 0,4$. En otra realización no limitante, la polialfaolefina no puede tener una cristalización perceptible por encima de -40 °C como calorimetría diferencial de barrido determinada usando ASTM D 3418. En otro ejemplo no limitante, la polialfaolefina puede tener un punto de fluidez de -30 °C a -90 °C, la polialfaolefina puede tener un RPVOT medido por ASTM D2272 en presencia de 0,5% en peso de antioxidante APAN Naugalube® de al menos 2,100 minutos, la polialfaolefina puede tener un índice de Bernoulli menor a 1,65 o dentro de un intervalo de $1,1 \pm 0,4$, o cualquier combinación de estas propiedades. Se pueden distinguir fácilmente otras realizaciones a partir de la presente descripción.

En un aspecto, los oligómeros de alfa olefina, cualquier fracción de oligómeros de alfa olefina, y/o polialfaolefinas que pueden producirse según los métodos descritos en la presente memoria pueden producirse usando un monómero olefínico que comprende una alfa olefina; alternativamente, una olefina alfa normal. En una realización, el monómero olefínico puede comprender al menos 60 por ciento en peso, 70 por ciento en peso, 75 por ciento en peso, 80 por ciento en peso, 82,5 por ciento en peso, 85 por ciento en peso, 87,5 por ciento en peso, 90 por ciento en peso, 91, por ciento en peso, 92 en peso por ciento, 93 por ciento en peso, 94, por ciento en peso, 95 por ciento en peso, 96 por ciento en peso, 97 por ciento en peso, o 98 por ciento en peso de alfa olefina. En algunas realizaciones, el monómero de olefina puede comprender al menos 60 por ciento en peso, 70 por ciento en peso, 75, por ciento en peso, 80 por ciento en peso, 82,5 por ciento en peso, 85 por ciento en peso, 87,5 por ciento en peso, 90 por ciento en peso, 91, por ciento en peso, 92 por ciento en peso, 93 por ciento en peso, 94, por ciento en peso, 95 por ciento en peso, 96 por ciento en peso, 97 por ciento en peso, o 98 por ciento en peso olefina alfa normal. Generalmente, la alfa olefina del monómero olefínico puede ser cualquier alfa olefina u olefina alfa normal (simple o mezcla) descrita en la presente memoria.

Se puede oligomerizar una amplia gama de monómeros de alfa olefina según los métodos proporcionados en la presente memoria. Por ejemplo, los métodos descritos en la presente memoria son aplicables a monómeros de alfa olefina tan pequeños como propileno y tan grandes como las ceras que tienen 70 o 75 átomos de carbono. En un aspecto y en cualquier realización descrita en la presente memoria, el oligómero de alfa olefina, cualquier fracción de los oligómeros de alfa olefina y/o el PAO pueden producirse a partir de un monómero de alfa olefina que comprende, o que consiste esencialmente en, una alfa olefina de C₃ a C₇₀; alternativamente, una alfa olefina de C₃ a C₄₀; alternativamente, una alfa olefina de C₄ a C₂₀; alternativamente, una alfa olefina C₅ a C₁₈; alternativamente, una alfa olefina C₆ a C₁₆; o alternativamente, una alfa olefina de C₈ a C₁₂. En una realización, los oligómeros de alfa olefina, cualquier fracción de los oligómeros de alfa olefina, y/o el PAO pueden producirse a partir de un monómero de alfa olefina que comprende, o que consiste esencialmente en, una alfa olefina C₆, una alfa olefina C₈, una alfa olefina C₁₀, una alfa olefina C₁₂, una alfa olefina C₁₄, una alfa olefina C₁₆, o cualquier combinación de las mismas; alternativamente, una alfa olefina C₆; alternativamente, una alfa olefina C₈; alternativamente, una alfa olefina C₁₀; alternativamente, una alfa olefina C₁₂; alternativamente, una alfa olefina C₁₄; alternativamente, una alfa olefina C₁₆; o alternativamente, una alfa olefina C₁₈. En un aspecto adicional y en cualquier realización adecuada descrita en la presente memoria, los oligómeros de alfa olefina, cualquier fracción de los oligómeros de alfa olefina y/o el PAO pueden producirse a partir de un monómero de alfa olefina que comprende, o que consiste esencialmente, de una olefina alfa normal de C₃ a C₇₀; alternativamente, una olefina alfa normal de C₃ a C₄₀; alternativamente, una olefina alfa normal de C₄ a C₂₀; alternativamente, una olefina alfa normal de C₅ a C₁₈; alternativamente, una olefina alfa normal de C₆ a C₁₆; o alternativamente, una olefina alfa normal de C₈ a C₁₂. En una realización, los oligómeros de alfa olefina, cualquier fracción de los oligómeros de alfa olefina, y/o el PAO pueden producirse a partir de un monómero de alfa olefina que comprende, o que consiste esencialmente en, una olefina alfa normal C₆, una olefina alfa normal C₈, una olefina alfa normal C₁₀, una olefina alfa normal C₁₂, una olefina alfa normal C₁₄, una olefina alfa normal C₁₆, o cualquier

combinación de las mismas; alternativamente, una olefina alfa normal C₈, una olefina alfa normal C₁₀, una olefina alfa normal C₁₂, o cualquier combinación de las mismas; alternativamente, una olefina alfa normal C₆; alternativamente, una olefina alfa normal C₆; alternativamente, una olefina alfa normal C₈; alternativamente, una olefina alfa normal C₁₀; alternativamente, una olefina alfa normal C₁₂; alternativamente, una olefina alfa normal C₁₄; alternativamente, una olefina alfa normal C₁₆; o alternativamente, una olefina alfa normal C₁₈.

En un aspecto y cualquier realización descrita en la presente memoria, los oligómeros de alfa olefina, cualquier fracción de los oligómeros de alfa olefina, y/o el PAO pueden producirse a partir de un monómero de alfa olefina que comprende, o que consiste esencialmente en, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno, 1-undeceno, 1-dodeceno, 1-trideceno, 1-tetradeceno, 1-pentadeceno, 1-hexadeceno, 1-heptadeceno, 1-octadeceno, o cualquiera combinación de los mismos; alternativamente, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-ninguno, 1-deceno, 1-undeceno, 1-dodeceno, 1-trideceno, 1-tetradeceno, 1-pentadeceno, 1-hexadeceno, o cualquier combinación de los mismos; alternativamente, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno, 1-undeceno, 1-dodeceno, o cualquier combinación de los mismos. En algunas realizaciones, los oligómeros de alfa olefina, cualquier fracción de los oligómeros de alfa olefina, y/o el PAO pueden producirse a partir de un monómero de alfa olefina que comprende, o que consiste esencialmente en, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno, 1-dodeceno, 1-tetradeceno, 1-hexadeceno, o cualquier combinación de los mismos; alternativamente, 1-octeno, 1-deceno, 1-dodeceno, o cualquier combinación de los mismos. En otras realizaciones, los oligómeros de alfa olefina, cualquier fracción de los oligómeros de alfa olefina, y/o el PAO pueden producirse a partir de un monómero de alfa olefina que comprende, o que consiste esencialmente en, 1-penteno; alternativamente, 1-hexeno; alternativamente, 1-hepteno; alternativamente, 1-octeno; alternativamente, 1-noneno; alternativamente, 1-deceno; alternativamente, 1-undeceno; alternativamente, 1-dodeceno; alternativamente, 1-trideceno; alternativamente, 1-tetradeceno; alternativamente, 1-pentadeceno; alternativamente, 1-hexadeceno; alternativamente, 1-heptadeceno; o alternativamente, 1-octadeceno.

En un aspecto y cualquier realización descrita en la presente memoria, los oligómeros de alfa olefina, cualquier fracción de los oligómeros de alfa olefina y/o el PAO pueden producirse a partir de un monómero de alfa olefina que comprende, o que consiste esencialmente en, una alfa olefina que tiene la fórmula CH₂=CH(CH₂)_nCH₃, en donde n puede ser un número entero de 1 a 17; alternativamente, que tiene la fórmula CH₂=CH(CH₂)_nCH₃, en donde n puede ser un número entero de 2 a 15; alternativamente, que tiene la fórmula CH₂=CH(CH₂)_nCH₃, en donde n puede ser un número entero de 3 a 13; alternativamente, que tiene la fórmula CH₂=CH(CH₂)_nCH₃, en donde n puede ser un número entero de 5 a 9; o alternativamente, que tiene la fórmula CH₂=CH(CH₂)_nCH₃. En algunas realizaciones, los oligómeros de alfa olefina, cualquier fracción de los oligómeros de alfa olefina, y/o el PAO pueden producirse a partir de un monómero de alfa olefina que comprende, o que consiste esencialmente en, una alfa olefina que tiene la fórmula CH₂=CH(CH₂)_nCH₃, en donde n puede ser 3; alternativamente, una alfa olefina que tiene la fórmula CH₂=CH(CH₂)_nCH₃, en donde n puede ser 5; alternativamente, una alfa olefina que tiene la fórmula CH₂=CH(CH₂)_nCH₃, en donde n puede ser 7; alternativamente, una alfa olefina que tiene la fórmula CH₂=CH(CH₂)_nCH₃, en donde n puede ser 9; alternativamente, una alfa olefina que tiene la fórmula CH₂=CH(CH₂)_nCH₃, en donde n puede ser 11; alternativamente, una alfa olefina que tiene la fórmula CH₂=CH(CH₂)_nCH₃, en donde n puede ser 13; o alternativamente, una alfa olefina que tiene la fórmula CH₂=CH(CH₂)_nCH₃, en donde n puede ser 15.

En un aspecto, los oligómeros de alfa olefina, cualquier fracción de los oligómeros de alfa olefina, y/o el PAO que puede producirse según los métodos descritos en la presente memoria pueden producirse usando un monómero de olefina que comprende, o que consiste esencialmente, en una mezcla de alfa olefinas; o alternativamente, una mezcla de olefinas alfa normales. Generalmente, el monómero de olefina puede ser una mezcla de cualquier alfa olefina descrita en la presente memoria; o alternativamente, cualquier olefina alfa normal, descrita en la presente memoria. En una realización, la mezcla de alfa olefinas puede comprender al menos al menos 50 por ciento en peso, al menos 60 por ciento en peso, 70 por ciento en peso, 75 por ciento en peso, 80 por ciento en peso, 85 por ciento en peso, 90 por ciento en peso, 90 por ciento en peso, 92,5 por ciento en peso, o 95 por ciento en peso de cualquier intervalo de número de carbonos de alfa olefinas descrito en la presente memoria; alternativamente, de cualquier combinación de alfa olefinas numeradas con un solo carbono descritas en la presente memoria; o alternativamente, de cualquier olefina alfa normal numeradas con un solo carbono descrita en la presente memoria. En algunas realizaciones no limitantes, la mezcla de alfa olefinas normales puede comprender al menos al menos 50 por ciento en peso, al menos 60 por ciento en peso, 70 por ciento en peso, 75 por ciento en peso, 80 por ciento en peso, 85 por ciento en peso, 90 por ciento en peso, 92,5 por ciento en peso, o 95 por ciento en peso de cualquier intervalo numerado de carbono de alfa olefinas normales descritas en la presente memoria; alternativamente, cualquier combinación de alfa olefinas normales numeradas con un solo carbono descritas en la presente memoria; o alternativamente, cualquier alfa olefina numerada con un solo carbono descrita en la presente memoria.

En otro aspecto, los oligómeros de alfa olefina, cualquier fracción de los oligómeros de alfa olefina, y/o el PAO que puede producirse según los métodos descritos en la presente memoria pueden producirse usando un monómero de alfa olefina que comprende, o que consiste esencialmente en, una mezcla de alfa olefinas normales. Generalmente, la mezcla de alfa olefinas puede ser una mezcla de cualquier alfa olefina descrita en la presente memoria. En una realización, la mezcla de alfa olefina puede comprender al menos 50 por ciento en peso, al menos 60 por ciento en peso, 70 por ciento en peso, 75 por ciento en peso, 80 por ciento en peso, 85 por ciento en peso, 90 por ciento en peso, 92,5 por ciento en peso o 95 por ciento en peso de cualquier intervalo de número de carbonos de alfa olefinas descrito en la presente memoria; alternativamente, cualquier combinación de cualquier alfa olefina numerada con un solo carbono descrita en la presente memoria; o alternativamente, cualquier alfa olefina numerada solo descrita en la

presente memoria. En otro aspecto más, los oligómeros de alfa olefina, cualquier fracción de los oligómeros de alfa olefina, y/o el PAO que puede producirse según los métodos descritos en la presente memoria pueden producirse usando un monómero de olefina alfa normal que comprende, o que consiste esencialmente en, mezcla de olefinas alfa normales. Generalmente, la mezcla de olefinas alfa normales puede ser una mezcla de cualquier olefina alfa normal descrita en la presente memoria. En una realización, la mezcla de olefina alfa normal puede comprender al menos 50 por ciento en peso, al menos 60 por ciento en peso, 70 por ciento en peso, 75 por ciento en peso, 80 por ciento en peso, 85 por ciento en peso, 90 por ciento en peso, 92,5 por ciento en peso o 95 en peso porcentaje de cualquier intervalo de número de carbonos de alfa olefinas normales descritas en la presente memoria; alternativamente, cualquier combinación de cualquier olefina alfa normal numerada con un solo carbono descrita en la presente memoria; o alternativamente, cualquier olefina alfa normal numerada solo descrita en la presente memoria.

En un ejemplo no limitante, el monómero de olefina puede comprender una mezcla de alfa olefina que comprende al menos 80 por ciento en peso de alfa olefinas de C₆ a C₁₆; alternativamente, al menos 60 por ciento en peso de una alfa olefina C₆ y alfa olefina C₁₄; alternativamente, al menos 90 por ciento peso de una olefina alfa normal de C₈ a C₁₂; alternativamente, al menos 85 por ciento en peso de 1-hexeno, 1-deceno y 1-tetradeceno; alternativamente, al menos 75 por ciento en peso de 1-octeno; o alternativamente, al menos 75 por ciento en peso de una olefina alfa normal que consiste esencialmente en 1-octeno. En algunas realizaciones no limitantes, cualquier olefina alfa normal numerada con un solo carbono que puede ser utilizada en una mezcla de alfa olefina puede consistir esencialmente de una alfa olefina C₆; alternativamente, una alfa olefina C₈; alternativamente, una alfa olefina C₁₀; alternativamente, una alfa olefina C₁₂; alternativamente, una alfa olefina C₁₄; o alternativamente, una alfa olefina C₁₆. En otras realizaciones no limitantes, la olefina alfa normal numerada con un solo carbono que se puede utilizar en una mezcla de alfa olefina o una mezcla de olefina alfa normal puede consistir esencialmente en una olefina alfa normal C₆; alternativamente, una olefina alfa normal C₈; alternativamente, una olefina alfa normal C₁₀; alternativamente, una olefina alfa normal C₁₂; alternativamente, una olefina alfa normal C₁₄; o alternativamente, una olefina alfa normal C₁₆. Otras posibles mezclas que pueden utilizarse como monómero de olefina, alfa olefina o monómero de alfa olefina normal son fácilmente evidentes a partir de la presente descripción.

Como se describe, los oligómeros de alfa olefina, cualquier fracción de los oligómeros de alfa olefina, y/o la polialfaolefina de cualquier aspecto o realización se pueden producir oligomerizando una alfa olefina. Los oligómeros de alfa olefina producidos en la oligomerización comprenden unidades derivadas de los monómeros de alfa olefina. Un experto en la técnica reconocerá que un sistema catalítico utilizado para formar los oligómeros de alfa olefina puede isomerizar el monómero de alfa olefina en una olefina no alfa (por ejemplo, una olefina interna). Alternativa o adicionalmente, la materia prima de alfa olefina puede contener cantidades de olefinas no alfa. Dependiendo del sistema catalítico utilizado, las olefinas no alfa pueden incorporarse en el oligómero de alfa olefina (y tal que la polialfaolefina puede contener unidades de monómero de alfa olefina en combinación con unidades internas de monómero de olefina). En algunos casos, el sistema catalítico puede limitar el grado de isomerización de alfa olefina y/o limitar la cantidad de olefinas no alfa incorporadas en el oligómero de alfa olefina. En consecuencia, una característica de los oligómeros de alfa olefina, cualquier fracción de los oligómeros de alfa olefina y/o la polialfaolefina puede ser el porcentaje de unidades de alfa olefina en el oligómero de alfa olefina, fracción de oligómeros de alfa olefina y/o PAO. Por lo tanto, en cualquier realización descrita, los oligómeros de alfa olefina, cualquier fracción de los oligómeros de alfa olefina y/o la polialfaolefina descrita en la presente memoria pueden comprender al menos 70 por ciento de unidades de monómero de alfa olefina; alternativamente, al menos 75 por ciento de unidades de monómero de alfa olefina; alternativamente, al menos 80 por ciento de unidades de monómero de alfa olefina; alternativamente, al menos 85 por ciento de unidades de monómero de alfa olefina; alternativamente, al menos 90 por ciento de unidades de monómero de alfa olefina; alternativamente, al menos 95 por ciento de unidades de monómero de alfa olefina; o alternativamente, al menos 99 por ciento de unidades de monómero de alfa olefina. En un aspecto adicional, los oligómeros de alfa olefina, cualquier fracción de los oligómeros de alfa olefina y/o la polialfaolefina según cualquier realización pueden consistir esencialmente en unidades de monómero de alfa olefina. Generalmente, la alfa olefina puede ser cualquier alfa olefina descrita en la presente memoria.

En un aspecto, la recolección de monómero de alfa olefina y producto oligomérico de alfa olefina en el efluente del reactor, el producto de alfa olefina o una fracción del producto oligomérico de alfa olefina según esta descripción puede comprender menos del 20% en peso de monómero de alfa olefina; alternativamente, menos del 17,5% en peso de monómero de alfa olefina; alternativamente, menos del 15% en peso de monómero de alfa olefina; alternativamente, menos del 12,5% en peso de monómero de alfa olefina; alternativamente, menos del 10% en peso de monómero de alfa olefina; alternativamente, menos del 9% en peso de monómero de alfa olefina; alternativamente, menos del 8% en peso de monómero de alfa olefina; alternativamente, menos del 7% en peso de monómero de alfa olefina; alternativamente, menos del 6% en peso de monómero de alfa olefina; alternativamente, menos del 5% en peso de monómero de alfa olefina; alternativamente, menos del 4% en peso de monómero de alfa olefina; alternativamente, menos del 3% en peso de monómero de alfa olefina; alternativamente, menos del 2% en peso de monómero de alfa olefina; alternativamente, menos del 1% en peso de monómero de alfa olefina; alternativamente, menos del 0,8% en peso de monómero de alfa olefina; alternativamente, menos del 0,6% en peso de monómero de alfa olefina; alternativamente, menos del 0,5% en peso de monómero de alfa olefina; alternativamente, menos del 0,4% en peso de monómero de alfa olefina; alternativamente, menos del 0,3% en peso de monómero de alfa olefina; alternativamente, menos del 0,2% en peso de monómero de alfa olefina; o alternativamente, menos del 0,1% en peso

de monómero de alfa olefina. En algunas realizaciones, el contenido de monómero de alfa olefina puede denominarse monómero de alfa olefina residual (por ejemplo, un efluente de reactor separado u oligómero de olefina separado, entre otros) y puede utilizar cualquier contenido de valor de monómero de alfa olefina descrito en la presente memoria.

En un aspecto, la colección de monómero de alfa olefina y producto oligomérico de alfa olefina, el producto de alfa olefina, o una fracción del producto oligomérico de alfa olefina según esta descripción puede comprender menos del 20% en peso de dímeros; alternativamente, menos del 19% en peso de dímeros; alternativamente, menos del 18% en peso de dímeros; alternativamente, menos del 17% en peso de dímeros; alternativamente, menos del 16% en peso de dímeros; alternativamente, menos del 15% en peso de dímeros; alternativamente, menos del 14% en peso de dímeros; alternativamente, menos de 13% en peso de dímeros; alternativamente, menos del 12% en peso de dímeros; alternativamente, menos del 11% en peso de dímeros; alternativamente, menos de 10% en peso de dímeros; alternativamente, menos del 9% en peso de dímeros; alternativamente, menos del 8% en peso de dímeros; alternativamente, menos del 7% en peso de dímeros; alternativamente, menos del 6% en peso de dímeros; alternativamente, menos del 5% en peso de dímeros; alternativamente, menos del 4% en peso de dímeros; menos del 3% en peso de dímeros; menos del 2,5% en peso de dímeros; alternativamente, menos del 2% en peso de dímeros; alternativamente, menos del 1,75% en peso de dímeros; alternativamente, menos del 1,5% en peso de dímeros; alternativamente, menos del 1,25% en peso de dímeros; alternativamente, menos del 1% en peso de dímeros; alternativamente, menos del 0,9% en peso de dímeros; alternativamente, menos de 0,8% en peso de dímeros; alternativamente, menos de 0,7% en peso de dímeros; alternativamente, menos de 0,6% en peso de dímeros; alternativamente, menos de 0,5% en peso de dímeros; alternativamente, menos del 0,4% en peso de dímeros; o alternativamente, menos de 0,3% en peso de dímeros. En un aspecto adicional, la colección de monómero de alfa olefina y producto oligomérico de alfa olefina, el producto de alfa olefina, o una fracción del producto oligomérico de alfa olefina según esta descripción puede comprender menos de 20% en peso de trímeros; alternativamente, menos de 17,5% en peso de trímeros; alternativamente, menos del 15% en peso de trímeros; alternativamente, menos del 12,5% en peso de trímeros; alternativamente, menos del 10% en peso de trímeros; menos del 7,5% en peso de trímeros; alternativamente, menos del 5% en peso de trímeros; alternativamente, menos del 4% en peso de trímeros; alternativamente, menos del 3% en peso de trímeros; 2% en peso de trímeros; alternativamente, menos del 1,75% en peso de trímeros; alternativamente, menos de 1,5% en peso de trímeros; alternativamente, menos del 1,25% en peso de trímeros; alternativamente, menos de 1% en peso de trímeros; alternativamente, menos del 0,9% en peso de trímeros; alternativamente, menos de 0,8% en peso de trímeros; alternativamente, menos del 0,7% en peso de trímeros; alternativamente, menos del 0,6% en peso de trímeros; alternativamente, menos de 0,5% en peso de trímeros; alternativamente, menos del 0,4% en peso de trímeros; alternativamente, menos de 0,3% en peso de trímeros; alternativamente, menos de 0,2% en peso de trímeros; o alternativamente, menos de 0,1% en peso de trímeros. En un aspecto adicional, la colección de monómero de alfa olefina y producto oligomérico de alfa olefina, el producto de alfa olefina, o una fracción del producto oligomérico de alfa olefina según esta descripción puede comprender al menos 50% en peso de oligómeros superiores; alternativamente, al menos 55% en peso de oligómeros superiores; alternativamente, al menos 60% en peso de oligómeros superiores; alternativamente, al menos 62,5% en peso de oligómeros superiores; alternativamente, al menos 65% en peso de oligómeros superiores; alternativamente, al menos 67,5% en peso de oligómeros superiores; alternativamente, al menos 70% en peso de oligómeros superiores; alternativamente, al menos 72,5% en peso de oligómeros superiores; alternativamente, al menos 75% en peso de oligómeros superiores; alternativamente, al menos 77,5% en peso de oligómeros superiores; alternativamente, al menos 80% en peso de oligómeros superiores; al menos 82,5% en peso de oligómeros superiores; alternativamente, al menos 85% en peso de oligómeros superiores; alternativamente, al menos 86% en peso de oligómeros superiores; alternativamente, al menos 87% en peso de oligómeros superiores; alternativamente, al menos 88% en peso de oligómeros superiores; alternativamente, al menos 89% en peso de oligómeros superiores; alternativamente, al menos 90% en peso de oligómeros superiores; alternativamente, al menos 91% en peso de oligómeros superiores; alternativamente, al menos 92% en peso de oligómeros superiores; alternativamente, al menos 93% en peso de oligómeros superiores; alternativamente, al menos 94% en peso de oligómeros superiores; o alternativamente, al menos 95% en peso de oligómeros superiores. Además, cualquier combinación apropiada de estas características de porcentaje en peso de oligómero de alfa olefina se puede utilizar para describir una fracción del oligómero de alfa olefina como se proporciona en la presente memoria. Generalmente, el porcentaje en peso de monómeros de alfa olefina, dímeros, trímeros y oligómeros superiores de la colección de monómero de alfa olefina y producto oligomérico de alfa olefina satisface la fórmula monómero + dímero + trímero + oligómero superior = 100. Generalmente, el porcentaje en peso de dímeros, trímeros y oligómeros superiores del producto de alfa olefina o una fracción del producto oligomérico de alfa olefina satisface la fórmula dímeros + trímeros + oligómeros superiores = 100. Sin embargo, cuando se desee o sea necesario para mayor claridad, se puede indicar la cantidad de monómero (monómero residual) (por ejemplo, cuando se refiere a un efluente fraccionado del reactor, entre otras composiciones) y, en este caso, el porcentaje en peso de monómeros de alfa olefina, dímeros, trímeros, y oligómeros superiores satisfacen la fórmula monómeros + dímeros + trímeros + oligómeros superiores = 100.

En un aspecto, el producto oligomérico pesado puede comprender menos del 1% en peso de monómero de alfa olefina; alternativamente, menos del 0,8% en peso de monómero de alfa olefina; alternativamente, menos del 0,6% en peso de monómero de alfa olefina; alternativamente, menos de 0,5% en peso de monómero de alfa olefina; alternativamente, menos del 0,4% en peso de monómero de alfa olefina; alternativamente, menos del 0,3% en peso de monómero de alfa olefina; alternativamente, menos del 0,2% en peso de monómero de alfa olefina; o alternativamente, menos del 0,1% en peso de monómero de alfa olefina. En algunas realizaciones, el contenido de monómero de alfa olefina del producto oligomérico pesado puede denominarse monómero de alfa olefina residual y

puede utilizar cualquier valor de monómero de alfa olefina descrito. En otro aspecto, el producto oligomérico pesado o una fracción del producto oligomérico pesado según esta descripción puede comprender menos del 10% en peso de dímeros; alternativamente, menos del 9% en peso de dímeros; alternativamente, menos del 8% en peso de dímeros; alternativamente, menos del 7% en peso de dímeros; alternativamente, menos del 6% en peso de dímeros;

 5 alternativamente, menos del 5% en peso de dímeros; alternativamente, menos del 4,5% en peso de dímeros; alternativamente, menos del 4% en peso de dímeros; alternativamente, menos del 3% en peso de dímeros; alternativamente, menos del 2,5% en peso de dímeros; alternativamente, menos del 2% en peso de dímeros;

 10 alternativamente, menos del 1,75% en peso de dímeros; alternativamente, menos del 1,5% en peso de dímeros; alternativamente, menos del 1,25% en peso de dímeros; alternativamente, menos del 1% en peso de dímeros;

 15 alternativamente, menos del 0,9% en peso de dímeros; alternativamente, menos del 0,8% en peso de dímeros; alternativamente, menos del 0,7% en peso de dímeros; alternativamente, menos del 0,6% en peso de dímeros;

 20 alternativamente, menos del 0,5% en peso de dímeros; alternativamente, menos del 0,4% en peso de dímeros; alternativamente, menos del 0,3% en peso de dímeros; alternativamente, menos del 0,2% en peso de dímeros; o

 25 alternativamente, menos del 0,1% en peso de dímeros. En otro aspecto, el producto oligomérico pesado o una fracción del producto oligomérico pesado puede comprender menos del 20% en peso de trímeros; alternativamente, menos del 17,5% en peso de trímeros;

 30 alternativamente, menos del 15% en peso de trímeros; alternativamente, menos del 12,5% en peso de trímeros; alternativamente, menos del 10% en peso de trímeros; menos del 7,5% en peso de trímeros;

 35 alternativamente, menos del 5% en peso de trímeros; alternativamente, menos del 4% en peso de trímeros; alternativamente, menos del 3% en peso de trímeros; 2% en peso de trímeros;

 40 alternativamente, menos del 1,75% en peso de trímeros; alternativamente, menos del 1,5% en peso de trímeros; alternativamente, menos del 1,25% en peso de trímeros; alternativamente, menos del 1% en peso de trímeros;

 45 alternativamente, menos del 0,9% en peso de trímeros; alternativamente, menos del 0,8% en peso de trímeros; alternativamente, menos del 0,7% en peso de trímeros;

 50 alternativamente, menos del 0,6% en peso de trímeros; alternativamente, menos del 0,5% en peso de trímeros;

 55 alternativamente, menos del 0,4% en peso de trímeros; alternativamente, menos del 0,3% en peso de trímeros; o alternativamente, menos del 0,2% en peso de trímeros. En otro aspecto más, el producto oligomérico pesado o una fracción del producto oligomérico pesado puede comprender al menos 80% en peso de oligómeros superiores;

 60 al menos 82,5% en peso de oligómeros superiores; alternativamente, al menos 85% en peso de oligómeros superiores; alternativamente, al menos 86% en peso de oligómeros superiores;

 65 al menos 87% en peso de oligómeros superiores; alternativamente, al menos 88% en peso de oligómeros superiores; alternativamente, al menos 89% en peso de oligómeros superiores;

 70 alternativamente, al menos 90% en peso de oligómeros superiores; alternativamente, al menos 91% en peso de oligómeros superiores;

 75 alternativamente, al menos 92% en peso de oligómeros superiores; alternativamente, al menos 93% en peso de oligómeros superiores;

 80 alternativamente, al menos 94% en peso de oligómeros superiores; o alternativamente, al menos 95% en peso de oligómeros superiores. Además, cualquier combinación apropiada de

 85 estas características de porcentaje en peso de oligómero pesado se puede utilizar para describir una fracción del oligómero pesado como se proporciona en la presente memoria. Generalmente, el porcentaje en peso de monómeros

 90 de alfa olefina, dímeros, trímeros y oligómeros superiores del producto oligomérico pesado satisface la fórmula

 95 monómeros + dímeros + trímeros + oligómeros superiores = 100. En algunos casos, puede desearse solo referirse a la composición de oligómero pesado en términos de oligómeros y, en este caso, el porcentaje en peso de dímeros,

 100 trímeros y oligómeros superiores del producto oligomérico pesado satisface la fórmula

 105 dímeros + trímeros + oligómeros superiores = 100.

En un aspecto, el PAO descrito en la presente memoria puede comprender menos del 1% en peso de monómero de alfa olefina hidrogenado;

 45 alternativamente, menos del 0,8% en peso de monómero de alfa olefina hidrogenado; alternativamente, menos del 0,6% en peso de monómero de alfa olefina hidrogenado;

 50 alternativamente, menos del 0,5% en peso de monómero de alfa olefina hidrogenado; alternativamente, menos del 0,4% en peso de monómero de alfa olefina hidrogenado;

 55 alternativamente, menos del 0,3% en peso de monómero de alfa olefina hidrogenado; alternativamente, menos del 0,2% en peso de monómero de alfa olefina hidrogenado;

 60 o alternativamente, menos del 0,1% en peso de monómero de alfa olefina hidrogenado. En otro aspecto, el PAO preparado según esta descripción

 65 puede comprender menos del 10% en peso de dímeros hidrogenados; alternativamente, menos del 9% en peso de dímeros hidrogenados;

 70 alternativamente, menos del 8% en peso de dímeros hidrogenados; alternativamente, menos del 7% en peso de dímeros hidrogenados;

 75 alternativamente, menos del 6% en peso de dímeros hidrogenados; alternativamente, menos del 5% en peso de dímeros hidrogenados;

 80 alternativamente, menos del 4,5% en peso de dímeros hidrogenados; alternativamente, menos del 4% en peso de dímeros hidrogenados;

 85 alternativamente, menos del 3,5% en peso de dímeros hidrogenados; alternativamente, menos del 3% en peso de dímeros hidrogenados;

 90 menos del 2,5% en peso de dímeros hidrogenados; alternativamente, menos del 2% en peso de dímeros hidrogenados;

 95 alternativamente, menos del 1,75% en peso de dímeros hidrogenados; alternativamente, menos del 1,5% en peso de dímeros hidrogenados;

 100 alternativamente, menos del 1,25% en peso de dímeros hidrogenados; alternativamente, menos del 1% en peso de dímeros hidrogenados;

 105 alternativamente, menos del 0,9% en peso de dímeros hidrogenados; alternativamente, menos del 0,8% en peso de dímeros hidrogenados;

 110 alternativamente, menos del 0,7% en peso de dímeros hidrogenados; alternativamente, menos del 0,6% en peso de dímeros hidrogenados;

 115 alternativamente, menos del 0,5% en peso de dímeros hidrogenados; alternativamente, menos del 0,4% en peso de dímeros hidrogenados;

 120 alternativamente, menos del 0,3% en peso de dímeros hidrogenados; alternativamente, menos del 0,2% en peso de dímeros hidrogenados;

 125 o alternativamente, menos del 0,1% en peso de dímeros hidrogenados. En otro aspecto, el PAO según esta descripción puede comprender menos del 20% en peso de trímeros hidrogenados;

 130 alternativamente, menos del 17,5% en peso de trímeros hidrogenados;

 135 alternativamente, menos del 15% en peso de trímeros

5 hidrogenados; alternativamente, menos del 12,5% en peso de trímeros hidrogenados; alternativamente, menos del 10% en peso de trímeros hidrogenados; trímeros hidrogenados con menos del 7,5% en peso; alternativamente, menos del 5% en peso de trímeros hidrogenados; alternativamente, menos del 4% en peso de trímeros hidrogenados;
 10 alternativamente, menos del 3% en peso de trímeros hidrogenados; 2% en peso de trímeros hidrogenados; alternativamente, menos del 1,75% en peso de trímeros hidrogenados; alternativamente, menos del 1,5% en peso de trímeros hidrogenados;
 15 alternativamente, menos del 1,25% en peso de trímeros hidrogenados; alternativamente, menos del 1% en peso de trímeros hidrogenados; alternativamente, menos del 0,8% en peso de trímeros hidrogenados; alternativamente, menos del 0,9% en peso de trímeros hidrogenados;
 20 alternativamente, menos del 0,7% en peso de trímeros hidrogenados; alternativamente, menos del 0,6% en peso de trímeros hidrogenados; alternativamente, menos del 0,5% en peso de trímeros hidrogenados; alternativamente, menos del 0,4% en peso de trímeros hidrogenados;
 25 alternativamente, menos del 0,3% en peso de trímeros hidrogenados; alternativamente, menos del 0,2% en peso de trímeros hidrogenados; o alternativamente, menos del 0,1% en peso de trímeros hidrogenados.
 30 En otro aspecto, el PAO según esta descripción puede comprender al menos 80% en peso de oligómeros superiores hidrogenados; al menos 82,5% en peso de oligómeros superiores hidrogenados; alternativamente, al menos 85% en peso de oligómeros superiores hidrogenados;
 35 alternativamente, al menos 86% en peso de oligómeros superiores hidrogenados; alternativamente, al menos 87% en peso de oligómeros superiores hidrogenados; alternativamente, al menos 88% en peso de oligómeros superiores hidrogenados;
 40 alternativamente, al menos 89% en peso de oligómeros superiores hidrogenados; alternativamente, al menos 90% en peso de oligómeros superiores hidrogenados; alternativamente, al menos 91% en peso de oligómeros superiores hidrogenados;
 45 alternativamente, al menos 92% en peso de oligómeros superiores hidrogenados; alternativamente, al menos 93% en peso de oligómeros superiores hidrogenados; alternativamente, al menos 94% en peso de oligómeros superiores hidrogenados;
 50 o alternativamente, al menos 95% en peso de oligómeros superiores hidrogenados. Además, cualquier combinación apropiada de estas características se puede utilizar para describir el PAO descrito en la presente memoria.
 55 Generalmente, el porcentaje en peso de monómeros de alfa olefina hidrogenados, dímeros hidrogenados, trímeros hidrogenados y oligómeros superiores hidrogenados del PAO satisface la fórmula monómero + dímero + trímero + oligómero superior = 100.
 60 En algunos casos, puede desearse solo referirse al PAO en términos de oligómeros y en estos casos el porcentaje en peso de dímeros hidrogenados, trímeros hidrogenados y oligómeros superiores hidrogenados del PAO satisface la
 65 fórmula dímeros + trímeros + oligómeros superiores = 100 Cuando se hace referencia al PAO, los monómeros hidrogenados, los dímeros hidrogenados, los trímeros hidrogenados y las olefinas superiores hidrogenadas también pueden denominarse monómeros saturados,
 70 dímeros saturados, trímeros saturados y oligómeros superiores saturados (respectivamente) y cualquier número asociado con monómeros hidrogenados, dímeros hidrogenados, trímeros hidrogenados y olefinas superiores hidrogenadas pueden aplicarse a la alternativa saturada respectiva.

75 En un aspecto, esta descripción proporciona que los oligómeros de alfa olefina, una fracción de los oligómeros de alfa olefina, el producto oligomérico pesado y/o el PAO pueden tener un Mp de al menos 400; alternativamente, al menos
 80 500; alternativamente, al menos 600; alternativamente, al menos 700; alternativamente, al menos 800; alternativamente, al menos 900; alternativamente, al menos 1000; alternativamente, al menos 1250; alternativamente, al menos 1500;
 85 alternativamente, al menos 1750; alternativamente, al menos 2000; alternativamente, al menos 2250; alternativamente, al menos 2500; alternativamente, al menos 2750; alternativamente, al menos 3.000;
 90 alternativamente, al menos 3500; alternativamente, al menos 4000; alternativamente, al menos 4500; alternativamente, al menos 5000; alternativamente, al menos 5500; alternativamente, al menos 6000;
 95 alternativamente, al menos 6500; alternativamente, al menos 7000; alternativamente, al menos 7000; alternativamente, al menos 8000; alternativamente, al menos 8500; alternativamente, al menos 9000;
 100 alternativamente, al menos 9500; alternativamente, al menos 10000; alternativamente, al menos 11000; alternativamente, al menos 12000; alternativamente, al menos 13000; alternativamente, al menos 14000;
 105 alternativamente, al menos 15000; alternativamente, al menos 16000; alternativamente, al menos 17000; alternativamente, al menos 18000; alternativamente, al menos 19000; alternativamente, al menos 20000;
 110 alternativamente, al menos 22500; alternativamente, al menos 25000; o alternativamente, al menos 30000. A menos que se especifique lo contrario, los oligómeros de alfa olefina, la fracción de los oligómeros de alfa olefina y/o los PAO
 115 de esta descripción pueden tener un límite superior de Mp de 60000; alternativamente, 55000; alternativamente, 50000; alternativamente, 47500; alternativamente, 45000; alternativamente, 42500; alternativamente, 40000;
 120 alternativamente, 37500; alternativamente, 35000; alternativamente, 32500; alternativamente, 30000; alternativamente, 27500; alternativamente, 25000; alternativamente, 22500; alternativamente, 20000;
 125 alternativamente, 19000; alternativamente, 18000; alternativamente, 17000; alternativamente, 16000; alternativamente, 15000;; alternativamente, 14000; alternativamente, 13000; alternativamente, 12000;
 130 alternativamente, 11000; alternativamente, 10000; alternativamente, 9000; alternativamente, 8500; alternativamente, 8000; alternativamente, 7500; alternativamente, 7000; alternativamente, 6500; alternativamente, 6000;
 135 alternativamente, 5500; alternativamente, 5000; alternativamente, 4500; alternativamente, 4000; alternativamente, 3000; alternativamente, 2750; alternativamente, 2500; alternativamente, 2000; alternativamente, 1750;
 140 alternativamente, 1500; alternativamente, 1250; alternativamente, 1000. En un aspecto, los oligómeros de alfa olefina, una fracción de los oligómeros de alfa olefina, el producto oligomérico pesado y/o los PAO de esta descripción pueden
 145 tener un Mp que varía desde cualquier PAO Mp inferior revelado en la presente memoria hasta cualquier PAO Mp máximo descrito en la presente memoria. En realizaciones no limitantes, los oligómeros de alfa olefina, una fracción
 150 de los oligómeros de alfa olefina, el producto oligomérico pesado y/o el PAO de esta descripción pueden tener un Mp que varía de 1500 a 15000; alternativamente, que varían de 2000 a 12500; o alternativamente, de 2500 a 10000. En
 155 algunas realizaciones no limitantes, un PAO de esta descripción puede tener un Mp que varía de 2000 a 4500;

alternativamente, que van desde 2500 a 4000; o alternativamente, 2750 a 3750. En otras realizaciones no limitantes, un PAO de esta descripción puede tener un Mp que varía de 3500 a 6000; alternativamente, que varía de 4000 a 5500; alternativamente, 4250 a 5250.

- 5 En un aspecto, esta descripción proporciona que los oligómeros de alfa olefina, una fracción de los oligómeros de alfa olefina, el producto oligomérico pesado y/o el PAO pueden tener un Mn de al menos 400; alternativamente, al menos 500; alternativamente, al menos 600; alternativamente, al menos 700; alternativamente, al menos 800; alternativamente, al menos 900; alternativamente, al menos 1000; alternativamente, al menos 1250; alternativamente, al menos 1500; alternativamente, al menos 1750; alternativamente, al menos 2000; alternativamente, al menos 2250; alternativamente, al menos 2500; alternativamente, al menos 2750; alternativamente, al menos 3000;
- 10 alternativamente, al menos 3500; alternativamente, al menos 4000; alternativamente, al menos 4500; alternativamente, al menos 5000; alternativamente, al menos 5500; alternativamente, al menos 6000; alternativamente, al menos 6500; alternativamente, al menos 7000; alternativamente, al menos 7500; alternativamente, al menos 8000; alternativamente, al menos 8500; alternativamente, al menos 9000; alternativamente, al menos 9500; alternativamente, al menos 10000; alternativamente, al menos 11000;
- 15 alternativamente, al menos 12000; alternativamente, al menos 13000; alternativamente, al menos 14000; alternativamente, al menos 15000; alternativamente, al menos 16000; alternativamente, al menos 17000; alternativamente, al menos 18000; alternativamente, al menos 19000; alternativamente, al menos 20000; alternativamente, al menos 22500; alternativamente, al menos 25000; o alternativamente, al menos 30000. A menos que se especifique lo contrario, los oligómeros de alfa olefina, la fracción de los oligómeros de alfa olefina y/o los PAO de esta descripción pueden tener un límite superior de Mn de 60000; alternativamente, 55000; alternativamente, 50000; alternativamente, 47500; alternativamente, 45000; alternativamente, 42500; alternativamente, 40000; alternativamente, 37500; alternativamente, 35000; alternativamente, 32500; alternativamente, 30000; alternativamente, 27500; alternativamente, 25000; alternativamente, 22500; alternativamente, 20000; alternativamente, 19000; alternativamente, 18000; alternativamente, 17000; alternativamente, 16000;
- 20 alternativamente, 15000; alternativamente, 14000; alternativamente, 13000; alternativamente, 12000; alternativamente, 11000; alternativamente, 10000; alternativamente, 9000; alternativamente, 8500; alternativamente, 8000; alternativamente, 7500; alternativamente, 7000; alternativamente, 6500; alternativamente, 6000; alternativamente, 5500; alternativamente, 5000; alternativamente, 4500; alternativamente, 4000; alternativamente, 3000; alternativamente, 2750; alternativamente, 2500; alternativamente, 2000; alternativamente, 1750;
- 30 alternativamente, 1500; alternativamente, 1250; alternativamente, 1000. En un aspecto, los oligómeros de alfa olefina, una fracción de los oligómeros de alfa olefina, el producto oligomérico pesado y/o los PAO de esta descripción pueden tener un Mp que varía desde cualquier Mn de PAO inferior revelado en la presente memoria hasta cualquier Mp de PAO máximo descrito en la presente memoria. En realizaciones no limitantes, los oligómeros de alfa olefina, una fracción de los oligómeros de alfa olefina, el producto oligomérico pesado y/o el PAO de esta descripción pueden tener un Mp que varía de 1500 a 15000; alternativamente, que varían de 2000 a 12500; o alternativamente, de 2500 a 10000. En algunas realizaciones no limitantes, un PAO de esta descripción puede tener un Mn que varía de 2.000 a 4.500; alternativamente, que van desde 2500 a 4000; o alternativamente, 2750 a 3750. En otras realizaciones no limitantes, un PAO de esta descripción tiene un Mn que varía de 3500 a 6000; alternativamente, que varía de 4000 a 5500; alternativamente, 4250 a 5250.
- 35
- 40 Los métodos descritos en la presente memoria tienen la capacidad de producir oligómeros de alfa olefina, fracción de oligómeros de alfa olefina, producto oligomérico pesado y/o PAO que tienen un amplio intervalo de viscosidades cinemáticas a 100 °C y/o viscosidades cinemáticas a 40 °C. Por ejemplo, se puede acceder a los materiales que tienen viscosidades cinemáticas a 100 °C por encima de 1000 mm²/s (1000 cSt), utilizando los sistemas y/o métodos catalíticos proporcionados en la presente memoria. En un aspecto de esta descripción, se establece que los oligómeros de alfa olefina, una fracción del oligómero de alfa olefina, el producto oligomérico pesado y/o el PAO pueden tener una viscosidad cinemática a 100 °C de al menos 15 mm²/s (15 cSt); alternativamente, al menos 20 mm²/s (20 cSt); alternativamente, al menos 25 mm²/s (25 cSt); alternativamente, al menos 35 mm²/s (35 cSt); alternativamente, al menos 45 mm²/s (45 cSt); alternativamente, al menos 55 mm²/s (55 cSt); alternativamente, al menos 65 mm²/s (65 cSt); alternativamente, al menos 75 mm²/s (75 cSt); alternativamente, al menos 85 mm²/s (85 cSt); alternativamente, al menos 95 mm²/s (95 cSt); alternativamente, al menos 105 mm²/s (105 cSt); alternativamente, al menos 115 mm²/s (115 cSt); alternativamente, al menos 125 mm²/s (125 cSt); alternativamente, al menos 135 mm²/s (135 cSt); alternativamente, al menos 154 mm²/s (145 cSt); alternativamente, al menos 155 mm²/s (155 cSt); alternativamente, al menos 165 mm²/s (165 cSt); alternativamente, al menos 175 mm²/s (175 cSt); alternativamente, al menos 200 mm²/s (200 cSt); alternativamente, al menos 225 mm²/s (225 cSt); alternativamente, al menos 250 mm²/s (250 cSt); alternativamente, al menos 270 mm²/s (270 cSt); alternativamente, al menos 300 mm²/s (300 cSt); alternativamente, al menos 350 mm²/s (350 cSt); alternativamente, al menos 400 mm²/s (400 cSt); alternativamente, al menos 500 mm²/s (500 cSt); alternativamente, al menos 600 mm²/s (600 cSt); alternativamente, al menos 700 mm²/s (700 cSt); alternativamente, al menos 800 mm²/s (800 cSt); alternativamente, al menos 900 mm²/s (900 cSt); alternativamente, al menos 1000 mm²/s (1000 cSt); alternativamente, al menos 1100 mm²/s (1100 cSt); o
- 50 alternativamente, al menos 1200 mm²/s (1200 cSt). En un aspecto de esta descripción, se establece que los oligómeros de alfa olefina, una fracción del oligómero de alfa olefina, el producto oligomérico pesado y/o el PAO pueden tener una viscosidad cinemática a 40 °C de al menos 120 mm²/s (120 cSt); alternativamente, al menos 130 mm²/s (130 cSt); alternativamente, al menos 140 mm²/s (140 cSt); alternativamente, al menos 150 mm²/s (150 cSt); alternativamente, al menos 160 mm²/s (160 cSt); alternativamente, al menos 170 mm²/s (170 cSt); alternativamente,
- 60

al menos 180 mm²/s (180 cSt); alternativamente, al menos 190 mm²/s (190 cSt); alternativamente, al menos 200 mm²/s (200 cSt); alternativamente, al menos 250 mm²/s (225 cSt); alternativamente, al menos 250 mm²/s (250 cSt); alternativamente, al menos 270 mm²/s (270 cSt); alternativamente, al menos 300 mm²/s (300 cSt); alternativamente, al menos 350 mm²/s (350 cSt); alternativamente, al menos 400 mm²/s (400 cSt); alternativamente, al menos 500 mm²/s (500 cSt); alternativamente, al menos 600 mm²/s (600 cSt); alternativamente, al menos 700 mm²/s (700 cSt); alternativamente, al menos 800 mm²/s (800 cSt); alternativamente, al menos 900 mm²/s (900 cSt); alternativamente, al menos 1000 mm²/s (1000 cSt); alternativamente, al menos 1100 mm²/s (1100 cSt); alternativamente, al menos 1200 mm²/s (1200 cSt); alternativamente, al menos 1300 mm²/s (1300 cSt); alternativamente, al menos 1400 mm²/s (1400 cSt); alternativamente, al menos 1500 mm²/s (1500 cSt); alternativamente, al menos 1600 mm²/s (1600 cSt); alternativamente, al menos 1700 mm²/s (1700 cSt); alternativamente, al menos 1800 mm²/s (1800 cSt); alternativamente, al menos 1900 mm²/s (1900 cSt); o alternativamente, al menos 2000 mm²/s (2000 cSt). En algunas realizaciones, los oligómeros de alfa olefina, una fracción del oligómero de alfa olefina, el producto oligomérico pesado y/o el PAO pueden tener una viscosidad cinemática a 100 °C de 15 a 1500, alternativamente, de 15 a 1250; alternativamente, de 15 a 1000; alternativamente, de 15 a 750; alternativamente, de 15 a 500; alternativamente, 15 mm²/s a 250 mm²/s (15 cSt a 250 cSt); alternativamente, de 20 mm²/s a 225 mm²/s (20 cSt a 225 cSt); alternativamente, de 25 mm²/s a 55 mm²/s (25 cSt a 55 cSt); alternativamente, de 30 mm²/s a 50 mm²/s (30 cSt a 50 cSt); alternativamente, de 32 mm²/s y 48 mm²/s (32 cSt y 48 cSt); alternativamente, de 35 mm²/s a 45 mm²/s (35 cSt a 45 cSt); alternativamente, de 40 mm²/s a 80 mm²/s (40 cSt a 80 cSt); alternativamente, de 45 mm²/s a 75 mm²/s (45 cSt a 75 cSt); alternativamente, de 50 mm²/s y 70 mm²/s (50 cSt y 70 cSt); alternativamente, de 60 mm²/s a 100 mm²/s (60 cSt a 100 cSt); alternativamente, de 65 mm²/s a 95 mm²/s (65 cSt a 95 cSt); alternativamente, de 70 mm²/s a 90 mm²/s (70 cSt y 90 cSt); alternativamente, de 80 mm²/s a 140 mm²/s (80 cSt a 140 cSt); alternativamente, de 80 mm²/s a 120 mm²/s (80 cSt a 120 cSt); alternativamente, de 85 mm²/s a 115 mm²/s (85 cSt a 115 cSt); alternativamente, de 90 mm²/s a 110 mm²/s (90 cSt y 110 cSt); alternativamente, de 100 mm²/s a 140 mm²/s (100 cSt a 140 cSt); alternativamente, de 105 mm²/s a 135 mm²/s (105 cSt a 135 cSt); alternativamente, de 110 mm²/s a 130 mm²/s (110 cSt y 130 cSt); alternativamente, de 120 mm²/s a 180 mm²/s (120 cSt a 180 cSt); alternativamente, de 130 mm²/s a 170 mm²/s (130 cSt a 170 cSt); alternativamente, de 140 mm²/s a 160 mm²/s (140 cSt y 160 cSt); alternativamente, de 150 mm²/s a 210 mm²/s (150 cSt a 210 cSt); alternativamente, de 160 mm²/s a 200 mm²/s (160 cSt a 200 cSt); alternativamente, de 150 mm²/s a 190 mm²/s (150 cSt y 190 cSt); alternativamente, de 180 mm²/s a 240 mm²/s (180 cSt a 240 cSt); alternativamente, de 190 mm²/s a 230 mm²/s (190 cSt a 230 cSt); alternativamente, de 200 mm²/s a 220 mm²/s (200 cSt y 220 cSt); alternativamente, de 200 mm²/s a 300 mm²/s (200 cSt a 300 cSt); alternativamente, de 220 mm²/s a 280 mm²/s (220 cSt a 280 cSt); alternativamente, de 235 a 265; alternativamente, de 250 mm²/s a 350 mm²/s (250 cSt a 350 cSt); alternativamente, de 270 mm²/s a 330 mm²/s (270 cSt a 330 cSt); alternativamente, 285 mm²/s a 315 mm²/s (285 cSt a 315 cSt); alternativamente, de 300 mm²/s a 400 mm²/s (300 cSt a 400 cSt); alternativamente, de 320 mm²/s a 380 mm²/s (320 cSt a 380 cSt); alternativamente, de 3350 mm²/s a 365 mm²/s (335 cSt a 365 cSt); alternativamente, de 350 mm²/s a 450 mm²/s (350 cSt a 450 cSt); alternativamente, de 370 mm²/s a 430 mm²/s (370 cSt a 430 cSt); alternativamente, 385 mm²/s a 415 mm²/s (385 cSt a 415 cSt); alternativamente, de 400 mm²/s a 500 mm²/s (400 cSt a 500 cSt); alternativamente, de 420 mm²/s a 480 mm²/s (420 cSt a 480 cSt); alternativamente, de 435 mm²/s a 465 mm²/s (435 cSt a 465 cSt); alternativamente, de 450 mm²/s a 500 mm²/s (450 cSt a 550 cSt); alternativamente, de 470 mm²/s a 530 mm²/s (470 cSt a 530 cSt); alternativamente, 485 mm²/s a 515 mm²/s (485 cSt a 515 cSt); alternativamente, de 500 mm²/s a 700 mm²/s (500 cSt a 700 cSt); alternativamente, de 540 mm²/s a 660 mm²/s (540 cSt a 660 cSt); alternativamente, de 570 mm²/s a 630 mm²/s (570 cSt a 630 cSt); alternativamente, de 600 mm²/s a 800 mm²/s (600 cSt a 800 cSt); alternativamente, de 640 mm²/s a 760 mm²/s (640 cSt a 760 cSt); alternativamente, 670 mm²/s a 740 mm²/s (670 cSt a 740 cSt); alternativamente, de 700 mm²/s a 900 mm²/s (700 cSt a 900 cSt); alternativamente, de 740 mm²/s a 860 mm²/s (740 cSt a 860 cSt); alternativamente, de 770 mm²/s a 830 mm²/s (770 cSt a 830 cSt); alternativamente, de 800 mm²/s a 1000 mm²/s (800 cSt a 1000 cSt); alternativamente, de 840 mm²/s a 960 mm²/s (840 cSt a 960 cSt); alternativamente, 870 mm²/s a 940 mm²/s (870 cSt a 940 cSt); alternativamente, de 900 mm²/s a 1100 mm²/s (900 cSt a 1100 cSt); alternativamente, de 940 mm²/s a 1060 mm²/s (940 cSt a 1060 cSt); o alternativamente, de 970 mm²/s a 1060 mm²/s (970 cSt a 1030 cSt). En algunas realizaciones, los oligómeros de alfa olefina, una fracción del oligómero de alfa olefina, el producto oligomérico pesado y/o el PAO pueden tener una viscosidad cinemática a 40 °C de 120 mm²/s a 2000 mm²/s (120 cSt a 2000 cSt). Alternativamente, y en cualquier realización descrita en la presente memoria, las polialfaolefinas preparadas por esta descripción pueden tener una viscosidad cinemática a 40 °C de 150 mm²/s a 1750 mm²/s (150 cSt a 1750 cSt); o alternativamente, de 200 mm²/s a 1500 mm²/s (200 cSt a 1500 cSt).

Otro aspecto más de esta descripción proporciona que los oligómeros de alfa olefina, una fracción del oligómero de alfa olefina, el producto oligomérico pesado y/o el PAO pueden tener un índice de viscosidad mayor que 150; alternativamente, mayor que 155; alternativamente, mayor que 160; alternativamente, mayor que 165; alternativamente, mayor que 170; alternativamente, mayor que 175; alternativamente, mayor que 180; alternativamente, mayor que 185; alternativamente, mayor que 190; o alternativamente, mayor que 200. En un aspecto adicional, esta descripción de los oligómeros de alfa olefina, una fracción del oligómero de alfa olefina, producto oligomérico pesado y/o el PAO puede tener un índice de viscosidad de 150 a 260; alternativamente, de 155 a 245; alternativamente, de 160 a 230; o alternativamente, 165 a 220.

Según aún otro aspecto, esta descripción proporciona que los oligómeros de alfa olefina, una fracción del oligómero de alfa olefina, el producto oligomérico pesado y/o el PAO pueden tener un punto de fluidez menor que 0 °C; alternativamente, menos de -10 °C; alternativamente, menos de -20 °C; alternativamente, menos de -30 °C;

alternativamente, menos de -35 °C; alternativamente, menos de -40 °C; alternativamente, menos de -45 °C; alternativamente, menos de -50 °C; o alternativamente, menos de -55 °C. Además, los oligómeros de alfa olefina, una fracción del oligómero de alfa olefina, el producto oligomérico pesado y/o el PAO según esta descripción pueden tener un punto de fluidez de 0 °C a -100 °C; alternativamente, de -10 °C a -95 °C; alternativamente, de -20 °C a -90 °C; alternativamente, de -30 °C a -90 °C; alternativamente, de -35 °C a -90 °C; alternativamente, de -40 °C a -90 °C; alternativamente, de -45 °C a -90 °C; alternativamente, de -50 °C a -85 °C; o alternativamente, de -55 °C a -80 °C.

En una realización, esta descripción proporciona que los oligómeros de alfa olefina, una fracción del oligómero de alfa olefina, el producto oligomérico pesado y/o el PAO pueden tener un punto de inflamabilidad mayor que 200 °C; alternativamente, mayor que 225 °C; alternativamente, mayor que 250 °C; o alternativamente, mayor que 275 °C. En algunas realizaciones, esta descripción proporciona que los oligómeros de alfa olefina, una fracción del oligómero de alfa olefina, el producto oligomérico pesado y/o el PAO pueden tener un punto de ignición mayor que 200 °C; alternativamente, mayor que 225 °C; alternativamente, mayor que 250 °C; o alternativamente, mayor que 275 °C. En otras realizaciones, los oligómeros de alfa olefina, una fracción del oligómero de alfa olefina, el producto oligomérico pesado y/o el PAO pueden tener una volatilidad de Noack menor que 8% en peso; alternativamente, menor que 8% en peso; alternativamente, menor que 7% en peso; alternativamente, menor que 6% en peso; alternativamente, menor que 5% en peso; alternativamente, menor que 4,5% en peso; alternativamente, menor que 4% en peso; alternativamente, menor que 3,5% en peso; alternativamente, menor que 3% en peso; alternativamente, menor que 2,5% en peso; alternativamente, menor que 2% en peso; alternativamente, menor que 1,5% en peso; o alternativamente, menor que 1% en peso.

En un aspecto, los métodos de oligomerización descritos en la presente memoria pueden producir oligómeros de alfa olefina haciendo reaccionar los monómeros de alfa olefina de una manera predominantemente estereoregular cabeza-cola. En algunas realizaciones, los oligómeros de alfa olefina, cualquier fracción de los oligómeros de alfa olefina (por ejemplo, el producto oligomérico pesado) y/o PAO comprende, o alternativamente consiste esencialmente, oligómeros cabeza-cola. En cualquier aspecto o realización descrita, los oligómeros de alfa olefina, cualquier fracción de los oligómeros de alfa olefina, producto oligomérico pesado y/o el PAO pueden comprender oligómeros cabeza-cola, en donde hay menos de 100 errores por 1000 monómeros de alfa olefina; alternativamente, menos de 80 errores por 1000 monómeros de alfa olefina; alternativamente, menos de 60 errores por 1000 monómeros de alfa olefina; o alternativamente, menos de 40 errores por 1000 monómeros de alfa olefina. En general, el número de errores (adiciones no cabeza-cola) puede determinarse mediante intensidades máximas relativas de ¹H RMN o ¹³C RMN.

La polialfaolefina descrita en la presente memoria puede tener propiedades ventajosas relacionadas con la estabilidad oxidativa. Un ensayo de estabilidad oxidativa es el ensayo RPVOT medido por ASTM D2272. En un aspecto, la polialfaolefina puede tener un RPVOT medido por ASTM D2272 en presencia de 0,5% en peso de antioxidante APAN Naugalube® de al menos 2000 minutos; alternativamente, 2100 minutos; alternativamente, 2150 minutos; alternativamente, 2200 minutos; alternativamente, 2250 minutos; alternativamente, 2300 minutos; alternativamente, 2400 minutos; alternativamente, 2500 minutos; alternativamente, 2750 minutos; o alternativamente, 3000 minutos.

En otro aspecto adicional y en cualquiera de las realizaciones descritas en la presente memoria, esta descripción proporciona que la polialfaolefina descrita en la presente memoria puede describirse por tacticidad según el porcentaje de tríadas mr (heterotácticas), tríadas mm (isotácticas) y/o tríadas rr (sindiotácticas) presentes en el PAO. En un aspecto, el PAO puede tener un porcentaje de tríadas mr (heterotácticas) entre 20% y 70%; alternativamente, entre 25% y 65%; alternativamente, entre 30% y 60%; alternativamente, entre 35% y 55%; o alternativamente, entre 40% y 50%. En otro aspecto, el PAO puede tener un porcentaje de tríadas mm (isotácticas) entre 10% y 55%; alternativamente, entre 15% y 50%; alternativamente, entre 20% y 45%; o alternativamente, entre 25% y 45%. En otro aspecto, el PAO puede tener un porcentaje de tríadas mm (isotácticas) entre 25% y 60%, según lo determinado por las intensidades máximas relativas de ¹H RMN o ¹³C RMN; alternativamente, entre 30% y 55%; alternativamente, entre 32% y 50%; alternativamente, entre 35% y 48%; o alternativamente, entre 38% y 45%. En otro aspecto, el PAO puede tener un porcentaje de tríadas rr (sindiotácticas) entre 5% y 40%; alternativamente, entre 7,5% y 35%; alternativamente, entre 10% y 30%; o alternativamente, entre 12,5% y 25%. En otro aspecto, el PAO puede tener un porcentaje de tríadas rr (sindiotácticas) entre 2% y 35%, según lo determinado por las intensidades máximas relativas de ¹H RMN o ¹³C RMN; alternativamente, entre 5% y 30%; alternativamente, entre 8% y 25%; alternativamente, entre 10% y 20%; o alternativamente, entre 12% y 18%. Generalmente, el porcentaje de tríadas satisface la fórmula tríadas mm + tríadas mr + tríada rr = 100. En general, el porcentaje de tríadas mm, tríadas mr y tríadas rr se puede determinar utilizando ¹H RMN o ¹³C RMN picos de intensidad según lo descrito por Il Kim, Jia-Min Zhou y Hoeil Chung, "Higher α -Olefin Polymerization by Zr Complex", J. of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, Vol. 38, 1687-1697 (2000).

Una medida útil de la táctica del oligómero es el índice de Bernoulli (B), que se define como $B = 4 [mm][rr]/[mr]^2$, donde [mm], [rr] y [mr] representan el porcentaje de tríadas isotácticas, tríadas sindiotácticas y tríadas heterotácticas, respectivamente. En este aspecto y en cualquiera de las realizaciones descritas en la presente memoria, esta descripción PAO puede tener un índice de Bernoulli menor que 3; alternativamente, menor que 2,5; alternativamente, menor que 2; alternativamente, menor que 1,75; alternativamente, menor que 1,7; alternativamente, menor que 1,65; alternativamente, menor que 1,6; alternativamente, menor que 1,55; alternativamente, menor que 1,5; alternativamente, menor que 1,45; alternativamente, menor que 1,4; alternativamente, menor que 1,35; alternativamente, menor que 1,3; alternativamente, menor que 1,25; alternativamente, menor que 1,25; o alternativamente, menor que 1,15. Según aún otro aspecto, esta descripción proporciona que esta polialfaolefina

5 puede tener un índice de Bernoulli dentro de un intervalo de $1,4 \pm 0,25$; alternativamente, $1,4 \pm 0,2$; alternativamente, dentro de un intervalo de $1,4 \pm 0,15$; alternativamente, dentro de un intervalo de $1,4 \pm 0,10$; alternativamente, dentro de un intervalo de $1,3 \pm 0,3$; alternativamente, dentro de un intervalo de $1,3 \pm 0,25$; alternativamente, dentro de un intervalo de $1,3 \pm 0,2$; alternativamente, dentro de un intervalo de $1,3 \pm 0,15$; alternativamente, dentro de un intervalo de $1,4 \pm 0,1$; alternativamente, dentro de un intervalo de $1,2 \pm 0,35$; alternativamente, dentro de un intervalo de $1,2 \pm 0,3$; alternativamente, dentro de un intervalo de $1,2 \pm 0,25$; alternativamente, dentro de un intervalo de $1,2 \pm 0,2$; alternativamente, dentro de un intervalo de $1,2 \pm 0,15$; alternativamente, dentro de un intervalo de $1,1 \pm 0,40$; alternativamente, dentro de un intervalo de $1,1 \pm 0,3$; alternativamente, dentro de un intervalo de $1,1 \pm 0,2$; o alternativamente, dentro de un intervalo de $1,1 \pm 0,15$. Además, cualquier combinación de las características individuales descritas en la presente memoria se puede proporcionar en el PAO preparado como se describe en la presente memoria. Además, la polialfaolefina descrita en cualquier realización puede tener una estabilidad al cizallamiento como una reducción en la viscosidad de menos del 1 por ciento, según se determina según ASTM D6278-07. Alternativamente, las polialfaolefinas preparadas según esta descripción también pueden tener una estabilidad al cizallamiento como una reducción en la viscosidad de menos del 0,75 por ciento; alternativamente, menos del 0,5; o alternativamente, menos del 0,25.

10 En una caracterización adicional, la polialfaolefina descrita en la presente memoria puede tener un índice de polidispersidad (PDI) de 1,4 a 3, según se determina a partir de M_n y M_p obtenidos de la cromatografía de permeación en gel. Alternativamente, las polialfaolefinas preparadas según esta descripción también pueden tener un índice de polidispersidad (PDI) de 1,5 a 2,8; alternativamente, un índice de polidispersidad de 1,6 a 2,6; alternativamente, un índice de polidispersidad de 1,7 a 2,5; alternativamente, un índice de polidispersidad de 1,8 a 2,3; o alternativamente, un índice de polidispersidad de 1,9 a 2,1.

15 En otra realización, el PAO descrito en la presente memoria puede tener la característica de tener una ausencia de una cristalización discernible. En general, una "cristalización discernible" se determina mediante análisis térmico utilizando un calorímetro de barrido diferencial (DSC) como se describe en la presente memoria. En otra realización más, el PAO descrito en la presente memoria puede tener la característica de tener una ausencia de una cristalización discernible por encima de -40 °C como se determina por calorimetría diferencial de barrido usando ASTM D 3418.

20 Como se describe en la presente memoria, el PAO descrito en la presente memoria se puede describir usando cualquier combinación del monómero de alfa olefina utilizada para formar el PAO, la cantidad de unidades de monómero de alfa olefina encontradas en el PAO, la cantidad de monómero hidrogenado encontrado en el PAO, la cantidad de hidrogenado dímeros en el PAO, la cantidad de trímeros hidrogenados encontrados en el PAO, la cantidad de oligómeros superiores hidrogenados encontrados en el PAO, M_p , M_n , una viscosidad cinemática a 100 °C, una viscosidad cinemática a 40 °C, índice de viscosidad, punto de fluidez, resultado del ensayo RPVOT, errores en la adición de cabeza-cola, tacticidad, índice de Bernoulli, una estabilidad al cizallamiento medida por ASTM D6278-07, índice de polidispersidad y/o la presencia o ausencia de una cristalización perceptible. En una realización no limitativa, esta descripción proporciona un PAO producido a partir de un monómero de alfa olefina que comprende una olefina alfa normal de C_4 a C_{20} , comprendiendo el PAO: a) menos del 1% en peso de monómero de alfa olefina hidrogenado, b) menos de 3 % en peso de dímeros hidrogenados, y c) más del 80% en peso de oligómeros superiores hidrogenados; y que tiene i) una viscosidad cinemática a 100 °C de al menos 15 mm²/s (15 cSt), ii) un índice de viscosidad mayor de 150, y iii) un punto de fluidez menor de 0 °C. Otras realizaciones del PAO se distinguen fácilmente en base a la presente descripción.

25 También se describe en la presente memoria un PAO producido a partir de un monómero de alfa olefina que consiste esencialmente en una alfa olefina normal C_8 , comprendiendo el PAO a) menos del 0,4% en peso de monómero de alfa olefina hidrogenado, b) menos del 1,5% en peso de dímeros hidrogenados, y c) oligómeros superiores hidrogenados superiores al 88% en peso; y que tiene i) una viscosidad cinemática a 100 °C de 30 mm²/s a 50 mm²/s (30 cSt a 50 cSt), ii) un índice de viscosidad de 150 a 260, y iii) un punto de fluidez menor que -30 °C. En algunas realizaciones, la polialfaolefina puede tener un RPVOT medido por ASTM D2272 en presencia de 0,5% en peso de antioxidante APAN Naugalube® de al menos 2100 minutos. En otras realizaciones, la polialfaolefina también puede caracterizarse adicionalmente por tener un índice de Bernoulli menor que 1,65; o alternativamente, dentro de un intervalo de $1,4 \pm 0,25$. En otras realizaciones más, este PAO puede caracterizarse por no tener cristalización discernible como se determina por calorimetría diferencial de barrido usando ASTM D 3418. Otras realizaciones del PAO se distinguen fácilmente en base a la presente descripción.

30 También se describe en la presente memoria un PAO producido a partir de un monómero de alfa olefina que consiste esencialmente en una olefina alfa normal C_8 , comprendiendo el PAO a) menos del 0,5% en peso de monómero de alfa olefina hidrogenado, b) menos del 1% en peso de dímeros hidrogenados, y c) oligómeros superiores hidrogenados superiores al 88% en peso; y que tiene i) una viscosidad cinemática a 100 °C de 80 mm²/s a 140 mm²/s (80 cSt a 140 cSt), ii) un índice de viscosidad de 150 a 260, y iii) un punto de fluidez menor que -30 °C. En alguna realización, la polialfaolefina puede tener un RPVOT medido por ASTM D2272 en presencia de 0,5% en peso de antioxidante APAN Naugalube® de al menos 2000 minutos. En otras realizaciones, la polialfaolefina puede tener un índice de Bernoulli menor que 3; o alternativamente, $1,1 \pm 0,4$. En otra realización más, el PAO no puede tener cristalización discernible como se determina por calorimetría diferencial de barrido usando ASTM D 3418. Otras realizaciones del PAO se distinguen fácilmente en base a la presente descripción.

En una realización, los oligómeros de alfa olefina pueden ser un oligómero de alfa olefina producido por cualquier método de producción de oligómero de alfa olefina descrito en la presente memoria. En algunas realizaciones, el producto oligomérico pesado puede ser un producto oligomérico pesado producido por cualquier método de producción de oligómero pesado descrito en la presente memoria. En otra realización más, el PAO puede ser un PAO producido por cualquier método de producción de PAO descrito en la presente memoria.

Composiciones de lubricantes

Esta descripción también describe nuevos lubricantes sintéticos que comprenden un PAO como se describe en la presente memoria, y/o se prepara según el método descrito en esta descripción. Los PAO descritos en la presente memoria y/o producidos según los métodos de esta descripción también pueden tener utilidad en composiciones lubricantes y como modificadores de la viscosidad. Los PAO descritos en la presente memoria y/o producidos según los métodos de esta descripción pueden usarse como aceite base único o utilizarse en combinación con otro aceite base (por ejemplo, un aceite mineral y/u otra polialfaolefina). Las composiciones lubricantes que utilizan los PAO descritos en la presente memoria y/o producidos según los métodos de esta descripción pueden utilizarse en combinación con diversos aditivos. La composición lubricante o el modificador de la viscosidad pueden consistir esencialmente en el PAO descrito en la presente memoria y/o producido según los métodos de esta descripción sin aditivos. Alternativamente, la composición lubricante o el modificador de la viscosidad pueden comprender cualquier PAO descrito en la presente memoria y/o producido según los métodos y cualquier aditivo descrito en la presente memoria. Los aditivos que se pueden utilizar con cualquier PAO descrito en la presente memoria incluyen, pero no se limitan a, desactivadores de metales, detergentes, dispersantes, antioxidantes y similares.

Aunque no pretende estar limitado por la teoría, en algunos aspectos, los PAO descritos en la presente memoria pueden caracterizarse por tener un índice de viscosidad alto combinado con un punto de fluidez relativamente bajo, entre otras propiedades. Estas características pueden tener una utilidad particular en composiciones lubricantes y son deseables para modificadores de viscosidad. En este aspecto, cualquiera de los PAO descritos en la presente memoria y/o los PAO preparados según esta descripción pueden usarse como un aceite base en una composición lubricante o como un modificador de la viscosidad. En una realización, el PAO descrito en la presente memoria y/o los PAO preparados según esta descripción se pueden utilizar como el único aceite base o en mezcla con otros aceites base. En una realización, el PAO descrito en la presente memoria y/o los PAO preparados según esta descripción se pueden utilizar en combinación con diversos aditivos. Por ejemplo, cualquier PAO descrito en la presente memoria y/o PAO preparados según esta descripción se pueden usar como un aceite base en una composición lubricante o un modificador de la viscosidad; alternativamente, usar como un aceite base en una composición lubricante; o alternativamente, usar como modificador de la viscosidad. En una realización, la composición lubricante o la composición modificadora de la viscosidad puede comprender cualquier PAO descrito en la presente memoria y/o PAO preparados según esta descripción y al menos un aditivo. En una realización, el al menos un aditivo puede ser un desactivador de metales, un detergente, un dispersante (por ejemplo, dispersante boratado o no boratado), un mejorador del índice de viscosidad, un modificador de la viscosidad, un antioxidante, un inhibidor de corrosión, un depresor del punto de fluidez, un agente de hinchamiento del sello, un demulsificador, un agente antiespumante, un componente de polisulfuro, un aceite de viscosidad lubricante, un ácido que contiene fósforo, una sal que contiene fósforo, un éster que contiene fósforo o cualquier combinación de los mismos.

Los desactivadores de metales que pueden utilizarse incluyen, pero no se limitan a, derivados de benzotriazoles ("compuestos basados en benzotriazol"), 1,2,4-triazoles, bencimidazoles, 2-alquilditiobencimidazoles, 2-alquilditiobenzotriazoles, 2-(*N,N*-dialquilditiocarbamoil)benzotriazoles, 2,5-bis(alquil-ditio)-1,3,4-tiadiazol, 2,5-bis(*N,N*-dialquilditiocarbamoil)-1,3,4-tiadiazol, 2-alquilditio-5-mercapto-tiadiazoles, y cualquier combinación de los mismos. Por ejemplo, en un aspecto, el desactivador de metales es un derivado del benzotriazol. El desactivador de metales puede ser un 2,5-bis(alquil-ditio)-3,4-tiadiazol. El desactivador de metales se puede usar solo o en combinación con otros desactivadores de metales en las composiciones lubricantes. Los derivados de hidrocarbilo de benzotriazol pueden contener sustituciones de hidrocarbilo en cualquiera de las posiciones de anillo sustituibles, por ejemplo, en las posiciones 1, 4, 5, 6 o 7, o combinaciones de estas posiciones para sustituyentes múltiples. Los grupos hidrocarbilo son típicamente grupos hidrocarbilo de C_1 a C_{30} ; alternativamente, grupos hidrocarbilo de C_1 a C_{15} ; alternativamente, grupos hidrocarbilo C_1 a C_{10} ; o alternativamente, grupos hidrocarbilo de C_1 a C_7 . Los grupos hidrocarbilo se describen en la presente memoria y pueden utilizarse sin limitación para describir adicionalmente los derivados de grupos hidrocarbilo que contienen benzotriazol. El desactivador de metales puede ser toliltriazol. En un aspecto, los desactivadores de metales adecuados que son útiles en las composiciones lubricantes de esta descripción se proporcionan en la Publicación de solicitud de patente de EE. UU. Número 20040259743.

Los desactivadores de metales adecuados pueden ser, pero no se limitan a, un 2,5-bis(alquil-ditio)-1,3,4-tiadiazol. Los grupos alquilo de 2,5-bis(alquil-ditio)-1,3,4-tiadiazol pueden ser grupos alquilo de C_1 a C_{30} ; alternativamente, grupos alquilo de C_2 a C_{25} ; alternativamente, grupos alquilo de C_3 a C_{20} ; o alternativamente, grupos alquilo de C_4 a C_{15} . Los grupos alquilo se describen en la presente memoria y pueden utilizarse sin limitación para describir adicionalmente los 2,5-bis(alquil-ditio)-1,3,4-tiadiazoles. El 2,5-bis(alquil-ditio)-1,3,4-tiadiazol puede ser, pero sin limitarse a, 2,5-bis(*terc*-octilditio)-1,3,4-tiadiazol, 2,5-bis(*terc*-nonylditio)-1,3,4-tiadiazol, 2,5-bis(*terc*-decilditio)-1,3,4-tiadiazol, 2,5-bis(*terc*-undecilditio)-1,3,4-tiadiazol, 2,5-bis(*terc*-dodecilditio)-1,3,4-tiadiazol, 2,5-bis(*terc*-tridecilditio)-1,3,4-tiadiazol, 2,5-bis(*terc*-tetradecilditio)-1,3,4-tiadiazol, 2,5-bis(*terc*-pentadecil-ditio)-1,3,4-tiadiazol, 2,5-bis(*terc*-hexadecilditio)-1,3,4-tiadiazol-, 2,5-bis(*terc*-heptadecilditio)-1,3,4-tiadiazol, 2,5-bis(*terc*-octadecilditio)-1,3,4-tiadiazol, 2,5-bis(*terc*-

nonadecilditio)-1,3,4-tiadiazol, 2,5-bis(*terc*-eicosilditio)-1,3,4-tiadiazol y mezclas de los mismos. El desactivador de metales puede ser 2,5-bis(*terc*nonilditio)-1,3,4-tiadiazol. El desactivador de metales puede estar presente en la composición en el intervalo de 0,0001 a 5 por ciento en peso de la composición lubricante; alternativamente, de 0,0003 a 1,5 por ciento en peso de la composición lubricante; alternativamente, de 0,0005 a 0,5 por ciento en peso de la composición lubricante; o alternativamente, de 0,001 a 0,2 por ciento en peso de la composición lubricante. También a modo de ejemplo, otros desactivadores de metales adecuados incluyen, pero sin limitarse a, compuestos basados en éster de ácido gálico. En un aspecto, por ejemplo, el desactivador de metales puede ser benzotriazol, toliiltriazol o una combinación de los mismos. En otro aspecto, un desactivador de metales adecuado es IRGAMET™ 39, fabricado por Ciba Specialty Chemicals Corporation.

Los detergentes que se pueden usar en las composiciones lubricantes objeto incluyen, pero no se limitan a, detergentes que contienen metales (o "metálicos"). Los detergentes metálicos pueden incluir una sal neutra o sobrebasificada soluble en aceite de metal alcalino o alcalinotérreo con una o más de las siguientes sustancias ácidas (o cualquier combinación de las mismas): (1) un ácido sulfónico, (2) un ácido carboxílico, (3) un ácido salicílico, (4) un alquilfenol, (5) un alquilfenol sulfurado, y (6) un ácido de fósforo orgánico caracterizado por al menos un enlace carbono-fósforo directo. Los ácidos de fósforo orgánicos pueden incluir aquellos preparados por el tratamiento de un polímero olefínico (por ejemplo, poliisobutileno que tiene un peso molecular de alrededor de 1000) con un agente fosforizante tal como tricloruro de fósforo, heptasulfuro de fósforo, pentasulfuro de fósforo, tricloruro y fósforo de fósforo y fósforo blanco haluro de azufre o cloruro de fosforotioico. En un aspecto adicional, los detergentes que se pueden usar en las composiciones lubricantes de esta descripción incluyen sulfonatos, fenatos sulfurados, tiofosfonatos, salicilatos y naftenatos solubles en aceite neutros y sobrebasificados y otros carboxilatos de un metal solubles en aceite, particularmente el álcali o metales alcalinotérreos; alternativamente, un metal alcalino; o alternativamente, un metal alcalinotérreo. El metal puede ser litio, sodio, potasio, magnesio, calcio o bario; alternativamente, litio, sodio o potasio; alternativamente, magnesio, calcio o bario; alternativamente, litio; alternativamente, sodio; alternativamente, potasio; alternativamente, magnesio; alternativamente, calcio; o alternativamente, bario.

También se describe en la presente memoria cualquier detergente utilizado en una composición lubricante o composición modificadora de la viscosidad que incluye cualquier PAO descrito en la presente memoria y/o los PAO preparados según esta descripción pueden ser un detergente de metal alcalino, un detergente de metal alcalinotérreo, un detergente sobrebasificado que contiene un compuesto metálico de Mg, Be, Sr, Na, Ca y K, o cualquier combinación de los mismos; alternativamente, un detergente de metal alcalino; alternativamente, un detergente de metal alcalinotérreo; o, alternativamente, un detergente sobrebasificado que contiene un compuesto metálico de Mg, Be, Sr, Na, Ca y K. El detergente puede comprender un detergente de calcio sobrebasificado. Cualquier detergente utilizado en una composición lubricante o composición modificadora de la viscosidad que incluye cualquier PAO descrito en la presente memoria y/o PAO preparados según esta descripción, puede ser un fenato, un carboxilato, un sulfonato, un salicilato, un salixarato, un calixarato, un saliginen o cualquier combinación de los mismos.

Como se usa en conexión con detergentes metálicos, el término "sobrebasificado" se usa para designar sales metálicas en las que el metal está presente en cantidades estequiométricamente mayores que el radical orgánico. Los métodos comúnmente empleados para preparar las sales sobrebasificadas implican calentar una disolución de aceite mineral de un ácido con un exceso estequiométrico de un agente neutralizante de metales como el óxido metálico, hidróxido, carbonato, bicarbonato o sulfuro, y filtrar el producto resultante. Del mismo modo, se conoce el uso de un "promotor" en la etapa de neutralización para ayudar a la incorporación de un gran exceso de metal. Ejemplos de compuestos útiles como promotores incluyen sustancias fenólicas (por ejemplo, fenol, naftol, alquilfenol, tiofenol, alquilfenol sulfurado y productos de condensación de formaldehído con una sustancia fenólica), alcoholes (por ejemplo, metanol, 2-propanol, octanol, 2-etoxietanol, dietilenglicol etil éter, etilenglicol, alcohol estearílico y alcohol ciclohexílico) y aminas (por ejemplo, anilina, fenilendiamina, fenotiazina, fenil-beta-naftilamina y dodecilamina). Por ejemplo, un método para preparar las sales básicas comprende mezclar un ácido con un exceso de un agente neutralizador básico de metal alcalinotérreo y al menos un promotor de alcohol, y carbonatar la mezcla a una temperatura elevada tal como de 60 °C a 200 °C.

Ejemplos de detergentes que contienen metales adecuados incluyen, pero no se limitan a, sales neutras y sobrebasificadas de sustancias tales como sulfonato de sodio neutro, un sulfonato de sodio sobrebasificado, un carboxilato de sodio, un salicilato de sodio, un fenato de sodio, un fenato de sodio sulfurado, un sulfonato de litio, un carboxilato de litio, un salicilato de litio, un fenato de litio, un fenato de litio sulfurado, un sulfonato de calcio, un carboxilato de calcio, un salicilato de calcio, un fenato de calcio, un fenato de calcio sulfurado, un sulfonato de magnesio, un carboxilato de magnesio, un salicilato de magnesio, un fenato de magnesio, un fenato de magnesio sulfurado, un sulfonato de potasio, un carboxilato de potasio, un salicilato de potasio, un fenato de potasio, un fenato de potasio sulfurado, un sulfonato de zinc, un carboxilato de zinc, un salicilato de zinc, un fenato de zinc y un fenato de zinc sulfurado. Ejemplos adicionales incluyen una sal de calcio, litio, sodio, potasio y magnesio de una olefina fosfosulfurada hidrolizada que tiene de 10 a 2000 átomos de carbono o de un alcohol fosfosulfurado hidrolizado y/o un compuesto fenólico sustituido alifático que tiene de 10 a 2000 átomos de carbono. Incluso ejemplos adicionales incluyen una sal de calcio, litio, sodio, potasio y magnesio de un ácido carboxílico alifático y un ácido carboxílico cicloalifático sustituido alifático y muchas otras sales de metales alcalinos y alcalinotérreos similares de ácidos orgánicos solubles en aceite. Se puede usar una mezcla de una sal neutra o sobrebasificada de dos o más metales alcalinos y/o alcalinotérreos diferentes. Asimismo, también se puede usar una sal neutra y/o sobrebasificada de

mezclas de dos o más ácidos diferentes.

Como es bien sabido, los detergentes metálicos sobrebasificados se consideran generalmente que contienen cantidades sobrebasificadas de bases inorgánicas, generalmente en forma de microdispersiones o suspensiones coloidales. Por lo tanto, el término "soluble en aceite", como se aplica a los detergentes metálicos, pretende incluir detergentes metálicos en donde están presentes bases inorgánicas que no son necesariamente completa o verdaderamente solubles en aceite en el sentido estricto del término, en la medida en que tales detergentes cuando se mezclan en una base los aceites se comportan de la misma manera que si estuvieran completa y totalmente disueltos en el aceite. Colectivamente, los diversos detergentes metálicos a los que se hace referencia anteriormente en la presente memoria, a veces se denominan sales de ácido orgánico que contienen metales alcalinos o alcalinotérreos neutros, básicos o sobrebasificados.

Los detergentes metálicos neutros y sobrebasificados solubles en aceite y los detergentes que contienen metales alcalinotérreos y los métodos para la producción se describen en las Patentes de EE. UU. N.º 2,001,108, 2,081,075, 2,095,538, 2,144,078, 2,163,622, 2,270,183, 2,292,205, 2,335,017, 2,399,877, 2,416,281, 2,451,345, 2,451,346, 2,485,861, 2,501,731, 2,501,732, 2,585,520, 2,671,758, 2,616,904, 2,616,905, 2,616,906, 2,616,911, 2,616,924, 2,616,925, 2,617,049, 2,695,910, 3,178,368, 3,367,867, 3,496,105, 3,629,109, 3,865,737, 3,907,691, 4,100,085, 4,129,589, 4,137,184, 4,184,740, 4,212,752, 4,617,135, 4,647,387, y 4,880,550, entre otras patentes.

Los detergentes metálicos utilizados en esta descripción pueden, si se desea, ser neutros boronado solubles en aceite y/o álcalis sobrebasificados de detergentes que contienen metales alcalinotérreos. Los métodos para preparar detergentes metálicos boronados se describen en las patentes de EE. UU. N.º 3,480,548, 3,679,584, 3,829,381, 3,909,691, 4,965,003, y 4,965,004, entre otras patentes. Los detergentes adicionales generalmente útiles en la formulación de lubricantes también incluyen detergentes "híbridos" formados con sistemas tensioactivos mixtos, por ejemplo, fenato/salicilatos, sulfonato/fenatos, sulfonato/salicilatos, sulfonatos/fenatos/salicilatos, como se describe en las patentes de EE. UU. N.º 6,153,565, 6,281,179, 6,429,178, y 6,429,179, entre otras patentes.

El detergente puede estar presente en la composición lubricante en cualquier cantidad deseada o efectiva. En un aspecto, la composición lubricante puede comprender de 0,01% a 0,8% en peso con respecto al peso total de la composición lubricante; alternativamente, de 0,05% a 0,6% en peso con respecto al peso total de la composición lubricante; alternativamente, de 0,09% a 0,4% en peso con respecto al peso total de la composición lubricante. En un aspecto, la composición aditiva puede comprender de 0,06% a 5% en peso con respecto al peso total de la composición lubricante; alternativamente, de 0,30% a 3,6% en peso con respecto al peso total de la composición lubricante; alternativamente, de 0,54% a 2,38% en peso con respecto al peso total de la composición aditiva. Sin embargo, un experto en la técnica entenderá que se puede usar cualquier cantidad en las composiciones lubricantes objeto.

A modo de ejemplo, los dispersantes que son adecuados para uso en las composiciones lubricantes objeto incluyen, pero no se limitan a, dispersantes básicos sin cenizas que contienen nitrógeno. Los dispersantes sin cenizas adecuados incluyen, pero no se limitan a, hidrocarbilo succinimidado, hidrocarbilo succinimidado, éster/amidas mixtos de ácidos succínicos sustituidos con hidrocarbilo (por ejemplo, los formados haciendo reaccionar un agente de acilación succínico sustituido con hidrocarbilo por etapas o con una mezcla de alcoholes y aminas, y/o con aminoalcoholes), productos de condensación de Mannich (por ejemplo, los formados a partir de fenoles sustituidos con hidrocarbilo, formaldehído y poliaminas) y dispersantes de amina formados por reacción de haluros alifáticos o alicíclicos de alto peso molecular con aminas (por ejemplo, polialquilpoliaminas). También se pueden usar combinaciones o mezclas de cualquiera de estos dispersantes.

Los métodos para preparar tales dispersantes son conocidos y se encuentran como sigue. Por ejemplo, las succinimidadas y succinimidadas sustituidas con hidrocarbilo y los métodos para su preparación se describen en las patentes de EE. UU. N.º 3,018,247, 3,018,250, 3,018,291, 3,172,892, 3,185,704, 3,219,666, 3,272,746, 3,361,673, and 4,234,435, entre otras patentes. Las éster-amidas mixtas de ácido succínico sustituido con hidrocarbilo se describen, por ejemplo, en las patentes de EE. UU. N.º 3,576,743, 4,234,435, y 4,873,009, entre otras patentes. Los dispersantes de Mannich, que son productos de condensación de fenoles sustituidos con hidrocarbilo, formaldehído y poliaminas, se describen, por ejemplo, en las patentes de EE. UU. N.º 3,368,972, 3,413,347, 3,539,633, 3,697,574, 3,725,277, 3,725,480, 3,726,882, 3,798,247, 3,803,039, 3,985,802, 4,231,759, y 4,142,980, entre otras patentes. Los dispersantes de aminas y los métodos para su producción a partir de haluros y aminas alifáticas o alicíclicas de alto peso molecular se describen, por ejemplo, en las patentes de EE. UU. N.º 3,275,554, 3,438,757, 3,454,555, y 3,565,804, entre otras patentes.

En general, las aminas que contienen nitrógeno básico o nitrógeno básico y adicionalmente uno o más grupos hidroxilo, incluyendo las aminas de los tipos descritos en la patente de EE. UU. N.º 4,235,435, pueden usarse en la formación de dispersantes adecuados para uso en la presente memoria. Las aminas pueden ser poliaminas tales como polialquilpoliaminas, poliaminas sustituidas con hidroxilo y polioxilalquilpoliaminas. Las polialquilpoliaminas incluyen dietilentriamina, trietilentriamina, tetraetilenpentamina, pentaetilenhexamina y dipropilentiamina. Se pueden usar polietilenpoliaminas puras, así como mezclas de polietilenpoliaminas lineales, ramificadas y cíclicas que tienen un promedio en el intervalo de 2 a 7 átomos de nitrógeno por molécula, tal como de 3 a 5 átomos de nitrógeno por molécula. Las aminas sustituidas con hidroxilo incluyen, pero no se limitan a, N-hidroxiálquilalquilpoliaminas

tales como N-(2-hidroxietyl)etilendiamina, N-(2-hidroxietyl)piperazina y N-hidroxiálquilada-alquilendiaminas del tipo descrito en la patente de EE. UU. N.º 4,873,009. Las polioxiálquilenpoliaminas típicamente incluyen polioxietylano y polioxiopropilendiaminas y triaminas que tienen pesos moleculares promedio en el intervalo de 200 a 2500.

5 Como se describe en la presente memoria, el al menos un dispersante puede contener sustituyentes hidrocarbilo tales como hidrocarburos olefínicos. Un ejemplo no limitante de hidrocarburos olefínicos adecuados incluye isobuteno. El isobuteno utilizado puede ser una corriente que contiene isobuteno hecha por craqueo una corriente de hidrocarburos para producir una mezcla de hidrocarburos que consiste esencialmente en hidrocarburos C₄. Por ejemplo, los procesos de termo craqueo (craqueo de corriente) producen fracciones C₄ que comprenden parafinas C₄ y olefinas C₄, siendo un importante componente isobuteno. El butadieno y el acetileno se eliminan sustancialmente de la corriente mediante hidrogenación selectiva adicional o técnicas de destilación extractiva. La corriente resultante se denomina "refinado I" y es adecuada para la síntesis de poliisobutileno (PIB) y tiene la siguiente composición típica: 44-49% de isobuteno, 24-28% de 1-buteno, 19-21% de 2-buteno, 6-8% de n-butano, 2-3% de isobutano. Los componentes de la corriente de refinado I pueden variar según las condiciones de funcionamiento. La corriente de refinado I se puede purificar para proporcionar un producto isobuteno esencialmente puro, es decir, un producto que consiste esencialmente en isobuteno.

10 Los antioxidantes que pueden usarse en las composiciones lubricantes objeto incluyen, pero no se limitan a, antioxidantes basados en amina, antioxidantes basados en fenol y antioxidantes basados en azufre. Los antioxidantes basados en amina incluyen, pero no se limitan a, compuestos basados en monoalquildifenilamina (por ejemplo, monoocildifenilamina y mononocildifenilamina), compuestos basados en dialquildifenilamina (por ejemplo, 4,4'-dibutildifenilamina, 4,4'-dipentildifenilamina, 4,4'-dihexildifenilamina, 4,4'-diheptildifenilamina, 4,4'-dioctildifenilamina, y 4,4'-dinonildifenilamina), compuestos basados en polialquildifenilamina (por ejemplo tetrabutildifenilamina, tetrahexildifenilamina, tetraoctildifenilamina, y tetranonildifenilamina) y compuestos basados en naftilamina (por ejemplo alfa-naftilamina, fenil-alfa-naftilamina, butilfenil-alfa-naftilamina, pentilfenil-alfa-naftilamina, hexilfenil-alfa-naftilamina, heptilfenil-alfa-naftilamina, octilfenil-alfa-naftilamina y nonilfenil-alfa-naftilamina). Los antioxidantes basados en fenol incluyen, pero no se limitan a, compuestos basados en monofenol (por ejemplo, 2,6-di-*terc*-butil-4-metilfenol y 2,6-di-*terc*-butil-4-etilfenol) y compuestos basados en difenol (por ejemplo, 4,4'-metilbis(2,6-di-*terc*-butilfenol) y 2,2'-metilbis(4-etil-6-*terc*-butilfenol)). Los antioxidantes basados en de azufre incluyen, pero no se limitan a, fenotiazina, pentaeritrol-tetraquis(3-laurilpropionato), bis(3,5-*terc*-butil-4-hidroxibencil)sulfuro, tiodietilbis(3-(3,5-ditert-butil-4-hidroxifenil)propionato y 2,6-di-*terc*-butil-4-(4,6-bis(octiltio)-1,3,5-triazina-2-metilamino)fen-ol. En un aspecto, cada uno de estos antioxidantes se puede usar solo o en cualquier combinación o dos o más.

15 Como se describe en la presente memoria, cualquier demulsificador utilizado en una composición lubricante o composición modificadora de la viscosidad que incluye cualquier PAO descrito en la presente memoria y/o PAO preparados según esta descripción puede ser un derivado de óxido de propileno, un derivado de óxido de etileno, un alcohol de polioxiálquilen, una alquilamina, un aminoalcohol alcoxilado, una diamina alcoxilada, un polietilenglicol de poliaminas alcoxiladas, óxido de polietileno, óxido de polipropileno, un monooleato glicólico, un sulfonato de calcio sobrebasificado, 1-(2-hidroxietyl)-2-alqueniimidazolininas en donde el grupo alqueniilo contiene de 8 a 25 átomos de carbono, un producto de contacto de alquilamina de ácido graso, una disolución de resina de formaldehído de alquilfenol alcoxilado, un poliglicol alcoxilado o cualquier combinación de los mismos. Cualquier compuesto alcoxilado utilizado como demulsificador puede ser un alcoxilato de óxido de etileno, un óxido de etileno sustituido (por ejemplo, óxido de propileno), óxido de polieno o cualquier combinación de los mismos.

20 Como se describe en la presente memoria, cualquier componente de polisulfuro utilizado en una composición lubricante o composición modificadora de la viscosidad que incluye cualquier PAO descrito en la presente memoria y/o PAO preparados según esta descripción puede ser sulfuro olefínico, una especie de azufre oligomérico, un compuesto de trisulfuro de dialquilo, un compuesto de tetrasulfuro de dialquilo, un tiadiazol sustituido, un 2-(*N,N*-dialquilditiocarbamoil)benzotiazol, un 2,5-bis(alquilditio)-1,3,4-tiadiazol, un 2,5-bis(*terc*-nonilditio)-1,3,4 tiadiazol, un 2,5-bis(*N,N*-dialquilditiocarbamoil)-1,3,4-tiadiazol, un 2-alquilditio-5-mercapto iadiazol, un éster metílico sulfurado de ácido oleico, un alquilfenol sulfurado, un dipenteno sulfurado, un dicitlopentadieno sulfurado, un terpeno sulfurado, un aducto de Diels-Alder sulfurado, un hidrocarburo fosfosulfurado o cualquier combinación de los mismos.

25 Como se describe en la presente memoria, cualquier inhibidor de espuma utilizado en una composición lubricante o composición modificadora de la viscosidad que incluye cualquier PAO descrito en la presente memoria y/o PAO preparados según esta descripción puede ser un copolímero de acrilato de etilo y 2-etilhexilacrilato, un polímero que comprende monómero de acetato de vinilo, un polietilenglicol, un óxido de polietileno, un óxido de polipropileno, un polímero (óxido de etileno-óxido de propileno), siliconas de poliacetato, una silicona de dimetil silicona, un polisiloxano, un poliacrilato, un polietilacrilato, un poli-2-etilhexilacrilato, un polivinilacetato, un 2-copolímero de etilhexilacrilato/etilacrilato, un polidimetil/siloxano, o cualquier combinación de los mismos.

30 Como se describe en la presente memoria, cualquier ácido que contenga fósforo, sal que contenga fósforo o éster que contenga fósforo utilizado en una composición lubricante o composición modificadora de la viscosidad que incluya cualquier PAO descrito en la presente memoria y/o PAO preparados según esta descripción puede ser dialquilditiofosfato de zinc, di-(amil)ditiofosfato de zinc, di-(1,3-dimetilbutil)ditiofosfato de zinc, di-(heptil)ditiofosfato de zinc, di-(octil)ditiofosfato de zinc, di-(2-etilhexil)ditiofosfato de zinc, di-(nonil)ditiofosfato de zinc, di-(decil)ditiofosfato de zinc, di-(dodecil)ditiofosfato de zinc, di-(dodecilfenil)ditiofosfato de zinc, di-(heptilfenil)ditiofosfato de zinc, ésteres de

ácido dialquilditiofosfórico y sales de amina de los mismos, sales de aminas de fosfitos, sales de aminas de ésteres carboxílicos que contienen fósforo, sales de amina de éteres que contienen fósforo, sales de amina de amidas que contienen fósforo, ácido fosfórico parcialmente esterificado, dialquilditiofosfato de zinc derivado de una mezcla de alcohol amílico y alcohol isobutílico, dialquilditiofosfato de zinc derivado de la mezcla de alcohol 2-etilhexílico y alcohol isopropílico, dialquilditiofosfato de zinc derivado de la mezcla de 4-metil-2-pentanol y alcohol isopropílico, o cualquier combinación de los mismos.

Sistema catalítico y componentes del sistema catalítico

Esta descripción abarca un sistema catalítico, un método para fabricar el sistema catalítico, un método de oligomerización que usa el sistema catalítico y un método para producir una polialfaolefina que usa el sistema catalítico. El sistema catalítico comprende al menos un metaloceno, al menos un primer activador y al menos un segundo activador. Esta descripción abarca además un método de oligomerización que comprende: a) poner en contacto un monómero de alfa olefina y un sistema catalítico que comprende un metaloceno, y b) formar un producto oligomérico en condiciones de oligomerización. En una realización, la oligomerización puede comprender: a) poner en contacto un monómero de alfa olefina y un sistema catalítico que comprende un metaloceno, b) formar un producto oligomérico en condiciones de oligomerización, y c) separar un efluente del reactor que comprende el producto oligomérico para proporcionar un producto oligomérico pesado. Según la invención, el sistema catalítico puede comprender un metaloceno, un primer activador y un segundo activador.

En general, el monómero de alfa olefina, el sistema catalítico, el metaloceno, el activador (primero, segundo u otro), el producto oligomérico, las condiciones de oligomerización y el producto oligomérico pesado son elementos independientes del método de oligomerización y se describen independientemente en la presente memoria. El método de oligomerización y cualquier proceso que incorpore el método de oligomerización se pueden describir utilizando cualquier combinación de monómero de alfa olefina descrito en la presente memoria, sistema catalítico descrito en la presente memoria, metaloceno descrito en la presente memoria, activador (primero, segundo u otro) descrito en la presente memoria, producto oligomérico descrito en la presente memoria, condiciones de oligomerización descritas en la presente memoria, y producto oligomérico pesado descrito en la presente memoria.

El primer activador comprende un óxido sólido tratado químicamente con un anión aceptor de electrones; el segundo activador puede comprender un aluminóxano. El sistema catalítico comprende un metaloceno, un primer activador que comprende un óxido sólido tratado químicamente con un anión aceptor de electrones, y un segundo activador. También se describe en la presente memoria un sistema catalítico que comprende un metaloceno, un primer activador que comprende un aluminóxano y un segundo activador.

Se puede emplear cualquier número de etapas de poner en contacto previamente o poner en contacto posteriormente en las que cualquier selección de componentes del sistema catalítico y/o el monómero de alfa olefina puede ponerse en contacto previamente y/o ponerse en contacto posteriormente antes de la etapa de formar un producto oligomérico de alfa olefina en condiciones de oligomerización. En cualquier aspecto o realización del método de oligomerización descrito en la presente memoria, se puede utilizar cualquier combinación de monómero de alfa olefina, metaloceno, activador, óxido sólido o anión aceptor de electrones, o cualquier otro activador o combinación de activadores que puedan ponerse en contacto previamente durante cualquier período de tiempo previo a la etapa de poner en contacto la alfa olefina y el sistema catalítico. Cada uno de los componentes que se pueden usar en el sistema catalítico se describe independientemente en la presente memoria.

En un aspecto y cualquier realización descrita en la presente memoria, el(los) método(s) de oligomerización descrito(s) en la presente memoria puede(n) incorporarse en un proceso de producción de una polialfaolefina. En una realización no limitante, el proceso para producir una polialfaolefina comprende: a) poner en contacto un monómero de alfa olefina y un sistema catalítico que comprende un metaloceno, b) formar un producto oligomérico en condiciones de oligomerización, c) separar un efluente del reactor que comprende el producto oligomérico para proporcionar un producto oligomérico pesado, y d) hidrogenar el producto oligomérico pesado para proporcionar una polialfaolefina.

Metalocenos

La presente descripción proporciona un sistema catalítico que comprende un metaloceno. En una realización, se puede emplear una combinación de metalocenos en el sistema catalítico. Cuando se utilizan múltiples metalocenos, el metaloceno puede denominarse en la presente memoria como un primer metaloceno (o compuesto de metaloceno) y un segundo metaloceno (o compuesto de metaloceno). En otro aspecto, se pueden usar dos metalocenos diferentes simultáneamente en un proceso de oligomerización para producir el producto de alfa olefina.

A lo largo de esta descripción, los metalocenos se describen generalmente como que comprenden un ligando del Grupo I, un ligando del Grupo II y un metal del grupo 4, 5 o 6; alternativamente, un ligando del Grupo I, un ligando del Grupo II y un metal del grupo 4; alternativamente, un ligando del Grupo I, un ligando del Grupo II y un metal del grupo 5; o alternativamente, un ligando del Grupo I, un ligando del Grupo II y un metal del grupo 6. En un aspecto, el metal del metaloceno puede ser Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo o W. En otro aspecto, el metal del metaloceno puede ser titanio, zirconio, hafnio, vanadio, niobio, tantalio, cromo, molibdeno o tungsteno; alternativamente, titanio, zirconio, hafnio o vanadio; alternativamente, titanio, zirconio o hafnio; alternativamente, titanio; alternativamente, zirconio;

alternativamente, hafnio; o alternativamente, vanadio.

En un aspecto, los ligandos del Grupo I del metaloceno son ligandos $\eta^{x \geq 5}$ unidos por enlace pi. Los ligandos $\eta^{x \geq 5}$ unidos por enlace pi que pueden ser utilizados como un ligando del Grupo I de la presente descripción incluyen ligandos de tipo η^5 -cicloalcadienilo, análogos de ligando de tipo η^5 -cicloalcadienilo, y ligandos de tipo η^5 -alcadienilo como se utilizan en "metalocenos abiertos". En una realización, un metaloceno que puede ser utilizado en cualquier aspecto o realización de la presente descripción contiene al menos un ligando de tipo η^5 -cicloalcadienilo o de tipo η^5 -alcadienilo. En algunas realizaciones, el ligando del Grupo I puede ser ligando η^5 -ciclopentadienilo, η^5 -indenilo, η^5 -fluorenilo, η^5 -alcadienilo-, η^6 -boratabenceno, y sus análogos sustituidos. Otros aspectos y realizaciones de los ligandos del Grupo I se describen en la presente memoria y pueden utilizarse sin limitación para describir el metaloceno con los que pueden utilizarse en cualquier aspecto o realización descritos en la presente memoria. Con respecto a la unión del ligando insaturado al metal en un metaloceno, se puede indicar que dicho ligando contiene un ligando unido según la nomenclatura usual η^x (etax), en la que x es un número entero correspondiente al número de átomos que están coordinados con el metal de transición o se espera que estén coordinados con el metal de transición, por ejemplo, según la regla de los 18 electrones. Los ligandos del Grupo I pueden estar sustituidos o no sustituidos.

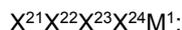
Según un aspecto adicional, los ligandos del Grupo I pueden comprender al menos un anillo heterocíclico que se fusiona a un ligando de tipo η^5 -cicloalcadienilo o de tipo η^5 -alcadienilo. En algunas realizaciones, por ejemplo, el ligando del Grupo I puede ser un ligando η^5 -ciclopentadienilo, un ligando η^5 -indenilo o ligandos similares del Grupo I, incluyendo sus análogos sustituidos, a los que se fusiona un resto heterocíclico. Ejemplos de restos heterocíclicos fusionados incluyen, pero no se limitan a, pirrol, furano, tiofeno, fosfoide, imidazol, imidazolina, pirazol, pirazolina, oxazol, oxazolina, isoxazol, isoxazolina, tiazol, tiazolina, isotiozolina saturada y similares, incluyendo parcialmente análogos saturados de estos anillos.

En un aspecto, los ligandos del grupo II del metaloceno son los ligandos que no son ligandos unidos a $\eta^{x \geq 5}$ y son ligandos prototípicamente unidos por enlace sigma y aquellos ligandos unidos por enlace pi que están unidos al metal en un modo de unión $\eta^{x < 5}$. Por lo tanto, los ligandos unidos a $\eta^{x < 5}$ abarcan el haluro unido por enlace sigma típico, el hidruro unido por enlace sigma, los ligandos hidrocarbilo unidos por enlace sigma (por ejemplo ligandos alquilo y alqueno, entre otros) y ligandos $\eta^{x < 5}$ "unidos por enlace pi" tales como η^2 -alqueno, η^3 -alilo, η^4 -alcadienilo, y similares, que están unidos al metal en un modo de unión $\eta^{x < 5}$. Por lo tanto, el ligando del Grupo II de los metalocenos de esta descripción incluye aquellos ligandos unidos por enlace sigma y algunos ligandos unidos por enlace pi en el metaloceno que no son los ligandos de tipo η^5 -cicloalcadienilo y no son los otros ligandos $\eta^{x \geq 5}$ unidos por enlace pi típicamente asociados con la definición de un compuesto de metaloceno. En la presente memoria se proporcionan ejemplos y realizaciones alternativas de ligandos del Grupo II.

En un aspecto, el metaloceno puede comprender dos ligandos del Grupo I. En este aspecto, y en cualquier realización, el metaloceno puede comprender dos ligandos del Grupo I, en donde los dos ligandos del Grupo I están conectados por un grupo enlazante; o alternativamente, en donde los dos ligandos del Grupo I están separados (no conectados o no unidos). Debido a que un grupo enlazante se considera un sustituyente en un ligando del Grupo I, un ligando del Grupo I unido puede sustituirse adicionalmente con otros sustituyentes no enlazantes o puede no estar sustituido con la excepción del grupo enlazante. Por lo tanto, los ligandos del Grupo I pueden estar unidos y sustituidos adicionalmente, unidos pero no sustituidos adicionalmente, no unidos pero sustituidos con ligandos no enlazantes, o no unidos y no sustituidos adicionalmente; alternativamente, los ligandos del Grupo I pueden unirse y sustituirse adicionalmente; alternativamente, los ligandos del Grupo I pueden estar unidos pero no sustituidos adicionalmente; alternativamente, los ligandos del Grupo I pueden no estar unidos sino sustituidos con ligandos no enlazantes; o alternativamente, los ligandos del Grupo I pueden no estar unidos y no estar sustituidos adicionalmente. También en cualquier realización, el metaloceno puede comprender un ligando del Grupo I y al menos un ligando del Grupo II, donde el ligando del Grupo I y un ligando del Grupo II están conectados por un grupo enlazante; o alternativamente, donde el ligando del Grupo I, los ligandos del Grupo II están separados, no conectados por un grupo enlazante.

En un aspecto, y en cualquier realización, el metaloceno puede tener la fórmula $X^{21}X^{22}X^{23}X^{24}M^1$. En este aspecto, X^{21} , X^{22} , X^{23} , X^{24} y M^1 se describen independientemente en la presente memoria y se pueden utilizar en cualquier combinación para describir el metaloceno que tiene la fórmula $X^{21}X^{22}X^{23}X^{24}M^1$. En algunas realizaciones, M^1 puede ser un metal del grupo 4, 5, o 6; alternativamente, un metal del grupo 4; alternativamente, un metal del grupo 5; o alternativamente, un metal del grupo 6. En otras realizaciones, M^1 puede ser Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, o W; alternativamente, Ti, Zr o Hf; alternativamente, V, Nb o Ta; alternativamente, Cr, Mo o W; alternativamente, Ti, Zr, Hf o V; alternativamente, Ti, Zr o Hf; alternativamente, Ti; alternativamente, Zr; alternativamente, Hf; o alternativamente, V. En una realización, X^{21} es un ligando del Grupo I, X^{22} es un ligando del Grupo I o un ligando del Grupo II, y X^{23} y X^{24} son independientemente ligandos del Grupo II; alternativamente, X^{21} y X^{22} son independientemente ligandos del Grupo I no conectados por un grupo enlazante, y X^{23} y X^{24} independientemente son ligandos del Grupo II; alternativamente, X^{21} y X^{22} son independientemente ligandos del Grupo I conectados por un grupo enlazante, y X^{23} y X^{24} son independientemente ligandos del Grupo II; o alternativamente, X^{21} es un ligando del Grupo I y X^{22} , X^{23} y X^{24} son independientemente grupos hidrocarbilo sustituidos o no sustituidos que tienen de 1 a 20 átomos de carbono. En una realización, cualquier sustituyente en X^{21} , X^{22} , X^{23} , y X^{24} puede ser independientemente un haluro, un grupo hidrocarbóxido de C_1 a C_{20} , un grupo alifático de C_1 a C_{20} , un grupo heterocíclico de C_1 a C_{20} , un grupo aromático de C_6 a C_{20} , un grupo heteroaromático de C_1 a C_{20} , un grupo amido, un grupo N-hidrocarbamilado de C_1 a C_{20} , un grupo N,N-dihidrocarbamilado de C_1 a C_{20} , un grupo hidrocarbilitolado de C_1 a C_{20} , o un grupo trihidrocarbilsiloxi C_3 a C_{30} .

En una realización no limitante, el metalloceno puede tener la fórmula:



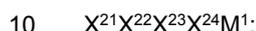
en donde:

5 M^1 se selecciona de titanio, zirconio, hafnio, vanadio, niobio, tántalo, cromo, molibdeno, o tungsteno; X^{21} es un ligando del Grupo I;

X^{22} es un ligando del Grupo I o un ligando del Grupo II; y

X^{23} y X^{24} se seleccionan independientemente de un ligando del Grupo II. En algunas realizaciones, X^{21} y X^{22} están conectados por un grupo enlazante. En otras realizaciones, X^{21} y X^{22} no están conectados por un grupo enlazante.

En algunas realizaciones no limitantes, el metalloceno puede tener la fórmula:



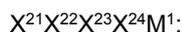
en donde:

M^1 se selecciona independientemente de Ti, Zr o Hf;

X^{21} y X^{22} son ligandos del Grupo I conectados por un grupo enlazante; y

X^{23} y X^{24} se seleccionan independientemente de un ligando del Grupo II.

15 En otras realizaciones no limitantes, el metalloceno puede tener la fórmula:



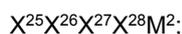
en donde:

M^1 se selecciona independientemente de Ti, Zr o Hf;

X^{21} y X^{22} son ligandos del Grupo I no conectados por un grupo enlazante; y

20 X^{23} y X^{24} se seleccionan independientemente de un ligando del Grupo II.

En otra realización no limitante más, el metalloceno puede tener la fórmula:



en donde:

M^2 es Ti, Zr, Hf o V;

25 X^{25} es un ligando del Grupo I;

X^{26} , X^{27} y X^{28} se seleccionan independientemente de un grupo hidrocarbilo sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono; y en donde

30 cualquier sustituyente en X^{25} , X^{26} , X^{27} , y X^{28} puede ser independientemente un haluro, un grupo hidrocarbóxido de C_1 a C_{20} , un grupo alifático de C_1 a C_{20} , un grupo heterocíclico de C_1 a C_{20} , un grupo aromático de C_6 a C_{20} , un grupo heteroaromático de C_1 a C_{20} , un grupo amido, un grupo N-hidrocarbamilamido de C_1 a C_{20} , un grupo N,N-dihidrocarbamilamido de C_1 a C_{20} , un grupo hidrocarbilitolato de C_1 a C_{20} , y un grupo trihidrocarbilsiloxi de C_3 a C_{30} .

35 En un aspecto, y en cualquier realización, el metalloceno puede incluir un grupo enlazante que conecta un ligando del Grupo I con otro ligando (ya sea otro ligando del Grupo I o un ligando del Grupo II) en el metalloceno. El grupo enlazante incluye un puente, que comprende el menor número de átomos contiguos necesarios para atravesar la conexión entre el ligando del Grupo I y el otro ligando al que está conectado. Por ejemplo, el grupo enlazante puede comprender de 1 a 3 átomos puente contiguos; alternativamente, 1 o 2 átomos puente contiguos; alternativamente, 1 átomo puente; alternativamente, 2 átomos puente contiguos; alternativamente, 3 átomos puente. En una realización, cada átomo puente contiguo puede ser C, O, S, N, P, Si, Ga, Sn o Pb; alternativamente, C, Si, Ge o Sn; alternativamente, C o Si; alternativamente, C; o alternativamente, Si. El grupo enlazante puede estar saturado, o el grupo enlazante puede estar insaturado; alternativamente, el grupo enlazante puede estar saturado; o alternativamente, el grupo enlazante puede estar insaturado.

45 Grupos de unión incluyen, pero no se limitan a, un grupo hidrocarbilo C_1 - C_{20} , un grupo unido a nitrógeno C_0 - C_{20} , un grupo unido a fósforo C_0 - C_{20} , un grupo organilo C_1 - C_{20} , un grupo unido a silicio C_0 - C_{30} , un grupo unido a germanio C_0 - C_{20} , un grupo unido a estaño C_0 - C_{20} , o un grupo unido a plomo C_0 - C_{20} ; alternativamente, un grupo hidrocarbilo C_1 - C_{20} , o un grupo unido a silicio C_0 - C_{30} ; alternativamente, un grupo hidrocarbilo C_1 - C_{20} ; alternativamente, un grupo unido a

nitrógeno C₀-C₂₀; alternativamente, un grupo unido a fósforo C₀-C₂₀; alternativamente, un grupo organilo C₁-C₂₀; alternativamente, un grupo unido a silicio C₀-C₃₀; alternativamente, un grupo unido a germanio C₀-C₂₀; alternativamente, un grupo unido a estaño C₀-C₂₀; o alternativamente, un grupo unido a plomo C₀-C₂₀.

5 Los grupos de enlace en cualquier aspecto o realización que comprende grupos de enlace, incluyen aquellos restos que tienen la fórmula > CR¹R², > SiR³R⁴, o -CR⁵R⁶CR⁷R⁸-, donde R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, y R⁸ se seleccionan independientemente de un hidrógeno, un haluro, un grupo hidrocarbilo C₁-C₂₀, un grupo unido a oxígeno C₁-C₂₀, un grupo unido al azufre C₁-C₂₀, un grupo unido a nitrógeno C₀-C₂₀, un grupo unido a fósforo C₀-C₂₀, un grupo organilo C₁-C₂₀, un grupo unido a arsénico de C₀ a C₂₀, un grupo unido a silicio C₀-C₃₀, un grupo unido a germanio C₀-C₂₀ o un grupo unido a estaño C₀-C₂₀; un grupo unido a plomo de C₀ a C₂₀, un grupo unido a boro de C₀ a C₂₀, o un grupo unido a aluminio de C₀ a C₂₀. En este aspecto y en cualquier realización, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷ y R⁸ pueden estar, independientemente, saturados o insaturados; alternativamente, saturados; o alternativamente, insaturados. En algunas realizaciones que comprenden grupos enlazantes, el grupo enlazante puede tener la fórmula >CR¹R², >SiR³R⁴ o -CR⁵R⁶CR⁷R⁸-, en la que R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷ y R⁸ se seleccionan independientemente de un hidrógeno, un haluro, un grupo alifático C₁-C₂₀ saturado o insaturado, o un grupo aromático C₆-C₂₀; alternativamente, un grupo alifático C₁-C₂₀ saturado; alternativamente, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷ y R⁸ pueden seleccionarse independientemente de un hidrógeno, un haluro, un grupo alquilo C₁-C₂₀, un grupo alqueno C₂-C₂₀, un grupo alquino C₂-C₂₀, un grupo arilo C₆-C₂₀, o un grupo aromático C₆-C₂₀; alternativamente, un hidrógeno, un grupo alquilo C₁-C₂₀, un grupo alqueno C₂-C₂₀, o un grupo arilo C₆-C₂₀; o alternativamente, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷ y R⁸ se seleccionan independientemente de un hidrógeno, o un grupo hidrocarbilo C₁-C₂₀ saturado o insaturado. Los grupos hidrocarbilo, alifático, alquilo, alqueno, alquino, arilo y aromáticos se describen en la presente memoria y pueden utilizarse para describir R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷ y/o R⁸ que se puede utilizar en los grupos enlazantes.

En otro aspecto más, y en cualquier realización, en cada aparición del ligando del Grupo I en un metaloceno puede ser un ligando η⁵-cicloalcadienilo sustituido o no sustituido, un ligando η⁵-alcadienilo sustituido o no sustituido, o un ligando que contiene η⁶-boratabenceno sustituido o no sustituido; alternativamente, un ligando de ciclopentadienilo sustituido o no sustituido, un ligando de indenilo sustituido o no sustituido, un ligando fluorenilo sustituido o no sustituido, un ligando tetrahydroindenilo sustituido o no sustituido, un ligando tetrahydrofluorenilo sustituido o no sustituido, o un octandrofluorenilo sustituido o no sustituido; o alternativamente, un ligando ciclopentadienilo sustituido o no sustituido, un ligando indenilo sustituido o no sustituido, o un ligando fluorenilo sustituido o no sustituido. Además, en cualquier realización, en cada aparición del ligando del Grupo I en un metaloceno, un ciclopentadienilo sustituido o no sustituido; alternativamente, indenilo sustituido o no sustituido; alternativamente, fluorenilo sustituido o no sustituido; alternativamente, tetrahydroindenilo sustituido o no sustituido; alternativamente, tetrahydrofluorenilo sustituido o no sustituido; o alternativamente, un octandrofluorenilo sustituido o no sustituido. Alternativamente, el metaloceno puede tener dos ligandos del Grupo I y en cada aparición del ligando del Grupo I puede ser independientemente dos ciclopentadienilos sustituidos o no sustituidos, un fluorenilo sustituido o no sustituido y un ciclopentadienilo sustituido o no sustituido, un fluorenilo sustituido o no sustituido y un indenilo sustituido o no sustituido, dos fluorenilos sustituidos o no sustituidos o dos indenilos sustituidos o no sustituidos. Alternativamente, en cada aparición del ligando del Grupo I, el ligando del Grupo I puede seleccionarse independientemente de un ciclopentadienilo sustituido o no sustituido, un indenilo sustituido o no sustituido, o un fluorenilo sustituido o no sustituido.

Como se describe en la presente memoria, un ligando del Grupo I enlazante puede estar sustituido adicionalmente con otros sustituyentes no enlazantes o puede estar además no sustituido. Un ligando del Grupo I no enlazante puede estar sustituido o puede estar no sustituido. En este aspecto, cada sustituyente no enlazante en un ligando del Grupo I puede ser independientemente, pero no se limita a, un haluro, un grupo hidrocarbilo de C₁ a C₂₀, un grupo hidrocarboxi de C₁ a C₂₀, un grupo heterocíclico de C₃ a C₂₀, un grupo aromático de C₆ a C₂₀, un grupo heteroaromático de C₃ a C₂₀, un grupo hidrocarbilsililo de C₁ a C₂₀, un grupo dihidrocarbilsililo de C₂ a C₄₀, un grupo trihidrocarbilsililo de C₃ a C₆₀, un grupo aminilo, un grupo N-hidrocarbilsililo de C₁ a C₂₀ (a veces referido como un grupo N-hidrocarbilsilamido de C₁ a C₂₀), un grupo N,N-dihidrocarbilsililo de C₂ a C₄₀ (a veces referido como un grupo N,N-dihidrocarbilsilamido de C₂ a C₄₀), un grupo hidrocarbilsilolato de C₁ a C₂₀, o un grupo trihidrocarbilsiloxi de C₃ a C₆₀; alternativamente, un haluro, un grupo hidrocarbilo de C₁ a C₂₀, o un grupo hidrocarboxi de C₁ a C₂₀; alternativamente, un haluro o un grupo hidrocarbilo de C₁ a C₂₀; alternativamente, un haluro o un grupo hidrocarboxi de C₁ a C₂₀; alternativamente, un grupo hidrocarbilo de C₁ a C₂₀ o un grupo hidrocarboxi de C₁ a C₂₀; alternativamente, un haluro; alternativamente, un grupo hidrocarbilo de C₁ a C₂₀; o alternativamente, un grupo hidrocarboxi de C₁ a C₂₀. En otro aspecto y cualquier realización descrita en la presente memoria cada sustituyente no enlazante en un ligando del Grupo I puede ser independientemente, pero no se limita a, un haluro, un grupo hidrocarbilo de C₁ a C₁₀, un grupo hidrocarboxi de C₁ a C₁₀, un grupo heterocíclico de C₃ a C₁₅, un grupo aromático de C₆ a C₁₅, un grupo heteroaromático de C₃ a C₁₅, un grupo hidrocarbilsililo de C₁ a C₁₀, un grupo dihidrocarbilsililo de C₂ a C₂₀, un grupo trihidrocarbilsililo de C₃ a C₃₀, un grupo aminilo, un grupo N-hidrocarbilsililo de C₁ a C₁₀ (a veces referido como un grupo N-hidrocarbilsilamido de C₁ a C₁₀), un grupo N,N-dihidrocarbilsililo de C₂ a C₂₀ (a veces referido como un grupo N,N-dihidrocarbilsilamido de C₂ a C₂₀), un grupo hidrocarbilsilolato de C₁ a C₁₀, o un grupo trihidrocarbilsiloxi de C₃ a C₃₀; alternativamente, un haluro, un grupo hidrocarbilo de C₁ a C₁₀, o un grupo hidrocarboxi de C₁ a C₁₀; alternativamente, un haluro o un grupo hidrocarbilo de C₁ a C₁₀; alternativamente, un haluro o un grupo hidrocarboxi de C₁ a C₁₀; alternativamente, un grupo hidrocarbilo de C₁ a C₁₀ o un grupo hidrocarboxi de C₁ a C₁₀; alternativamente, un haluro; alternativamente, un grupo hidrocarbilo de C₁ a C₁₀ o un grupo hidrocarboxi de C₁ a C₁₀; o alternativamente, un grupo hidrocarboxi de C₁ a C₁₀.

En otro aspecto más y en cualquier realización descrita en la presente memoria, cada sustituyente no enlazante del

Grupo I puede ser independientemente, pero sin limitarse a, un haluro, un grupo hidrocarbilo de C₁ a C₅, un grupo hidrocarboxílico de C₁ a C₅, un grupo heterocíclico de C₃ a C₁₀, un grupo aromático de C₆ a C₁₀, un grupo heteroaromático de C₃ a C₁₀, un grupo hidrocarbilsililo de C₁ a C₅, un grupo dihidrocarbilsililo de C₂ a C₁₀, un grupo trihidrocarbilsililo de C₃ a C₁₅, un grupo aminilo, un grupo N-hidrocarbilsililo de C₁ a C₅ (a veces referido como un grupo N-hidrocarbilsililo de C₁ a C₅), un grupo N,N-dihidrocarbilsililo de C₂ a C₁₀ (a veces denominado grupo N,N-dihidrocarbilsililo de C₂ a C₁₀), un grupo hidrocarbilsilolato de C₁ a C₅, o un grupo trihidrocarbilsiloxi de C₃ a C₁₅; alternativamente, un haluro, un grupo hidrocarbilo de C₁ a C₅, o un grupo hidrocarboxilo de C₁ a C₅; alternativamente, un haluro o un grupo hidrocarbilo de C₁ a C₅; alternativamente, un haluro o un grupo hidrocarboxi de C₁ a C₅; alternativamente, un grupo hidrocarbilo de C₁ a C₅ o un grupo hidrocarboxi de C₁ a C₅; alternativamente, un haluro; alternativamente, un grupo hidrocarbilo de C₁ a C₅; o alternativamente, un grupo hidrocarboxi de C₁ a C₅.

En una realización, cada sustituyente haluro que puede utilizarse como sustituyente no enlazante en un ligando del Grupo I o como haluro utilizado en un grupo enlazante puede ser independientemente un fluoruro, un cloruro, un bromuro o un yoduro. En una realización, cada sustituyente haluro que puede utilizarse como sustituyente no enlazante en un ligando del Grupo I o como haluro utilizado en un grupo enlazante puede ser independientemente un fluoruro; alternativamente, un cloruro; alternativamente, un bromuro; o alternativamente, un yoduro.

En una realización, cada sustituyente hidrocarbilo que puede utilizarse como sustituyente no enlazante en un ligando del Grupo I, un grupo hidrocarbilo utilizado en un grupo enlazante, o como un grupo hidrocarbilo dentro de un sustituyente no enlazante en un ligando del Grupo I (por ejemplo grupo, trihidrocarbilsililo, grupo N,N-dihidrocarbilsililo, o grupo hidrocarbilsilolato, entre otros), puede ser independientemente un grupo alquilo, un grupo alqueno, un grupo cicloalquilo, un grupo arilo o un grupo aralquilo; alternativamente, un grupo alquilo o un grupo alqueno; alternativamente, un grupo alquilo; alternativamente, un grupo alqueno; alternativamente, un grupo cicloalquilo; alternativamente, un grupo arilo; o alternativamente, un grupo aralquilo. Generalmente, los grupos sustituyentes alquilo, arilo y aralquilo pueden tener el mismo número de átomos de carbono que el grupo sustituyente hidrocarbilo descrito en la presente memoria.

En una realización, cada sustituyente alquilo que se puede utilizar como sustituyente no enlazante en un ligando del Grupo I, un grupo alquilo utilizado en un grupo enlazante, o como un grupo alquilo dentro de un sustituyente no enlazante en un ligando del Grupo I (por ejemplo, grupo trihidrocarbilsililo, grupo N,N-dihidrocarbilsililo, o grupo hidrocarbilsilolato, entre otros), puede ser independientemente un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo n-propilo, un grupo isopropilo, un grupo n-butilo, un grupo sec-butilo, un grupo isobutilo, un grupo *terc*-butilo, un grupo n-pentilo, un grupo 2-pentilo, un grupo 3-pentilo, un grupo 2-metil-1-butilo, un grupo *terc*-pentilo, un grupo 3-metil-1-butilo, un grupo 3-metil-2-butilo, un grupo neo-pentilo, un grupo n-hexilo, un grupo n-heptilo o un grupo n-octilo; alternativamente, un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo n-propilo, un grupo isopropilo, un grupo n-butilo, un grupo sec-butilo, un grupo isobutilo, un grupo *terc*-butilo, un grupo n-pentilo, un 2-pentilo, un grupo 3-pentilo, un grupo 2-metil-1-butilo, un grupo *terc*-pentilo, un grupo 3-metil-1-butilo, un grupo 3-metil-2-butilo o un grupo neo- grupo pentilo; alternativamente, un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo isopropilo, un grupo *terc*-butilo o un grupo neo-pentilo; alternativamente, un grupo metilo; alternativamente, un grupo etilo; alternativamente, un grupo isopropilo; alternativamente, un grupo *terc*-butilo; alternativamente, un grupo neo-pentilo; alternativamente, un grupo n-hexilo; alternativamente, un grupo n-heptilo; o alternativamente, un grupo n-octilo.

En cualquier realización descrita en la presente memoria, el ligando del Grupo I, el ligando del Grupo II, o ambos ligandos del Grupo I y del Grupo II se pueden sustituir con un grupo alqueno de C₂ a C₂₀; alternativamente, un grupo alqueno de C₃ a C₁₅; alternativamente, un grupo alqueno de C₄ a C₁₀; o alternativamente, un grupo alqueno de C₄ a C₈. Alternativamente, en cualquier realización descrita en la presente memoria, un sustituyente en un átomo puente del grupo enlazante puede ser un grupo alqueno de C₂ a C₂₀; alternativamente, un grupo alqueno de C₃ a C₁₅; alternativamente, un grupo alqueno de C₄ a C₁₀; o alternativamente, un grupo alqueno de C₄ a C₈. En cualquiera de estas realizaciones, y en un aspecto, los grupos alqueno pueden abarcar esos grupos "ω-alqueno", que tienen su doble enlace carbono-carbono en la posición (co) omega del resto alqueno, es decir, entre los dos carbonos átomos más alejados del ligando al que está unido el grupo alqueno. Ejemplos de grupos ra-alqueno incluyen, pero no se limitan a, grupos que tienen la fórmula -CH₂(CH₂)_nCH=CH₂, en la que n puede ser un número entero de 0 a 12; alternativamente, n es un número entero de 1 a 9; alternativamente, n es un número entero de 1 a 7; alternativamente, n es un número entero de 1 a 6; alternativamente, n es un número entero de 1 a 5; alternativamente, n es un número entero de 1 a 4; alternativamente, n es un número entero de 1 a 3; alternativamente, n es un número entero de 1 a 2. En un aspecto adicional y en cualquier realización, los ejemplos de grupos ra-alqueno incluyen, pero no se limitan a, un grupo que tiene la fórmula -CH₂(CH₂)_mCH=CH₂, en la que m es 0; alternativamente, m es 1, alternativamente, m es 2, alternativamente, m es 3, alternativamente, m es 4, alternativamente, m es 5, alternativamente, m es 6, alternativamente, m es 7, alternativamente, m es 8, alternativamente, m es 9, alternativamente, m es 10, alternativamente, m es 11, o alternativamente, m es 12. En una realización, cualquier sustituyente alqueno que pueda utilizarse como sustituyente no enlazante en un ligando del Grupo I, un grupo alqueno utilizado en un grupo enlazante, o como un grupo alqueno dentro del sustituyente no enlazante en un ligando del Grupo I (por ejemplo, grupo trihidrocarbilsililo, grupo N,N-dihidrocarbilsililo, o grupo hidrocarbilsilolato, entre otros), puede ser un grupo etenilo, un grupo propenilo, un grupo butenilo, grupo pentenilo, un grupo hexenilo; un grupo heptenilo, o un grupo octenilo; alternativamente, un grupo propenilo, un grupo butenilo, grupo pentenilo, un grupo hexenilo; alternativamente, un grupo etenilo; alternativamente, un grupo propenilo; alternativamente, un grupo butenilo; alternativamente, grupo pentenilo; alternativamente, un grupo hexenilo; alternativamente, grupo heptenilo; o alternativamente, un grupo octenilo.

En una realización, cualquier sustituyente cicloalquilo que pueda utilizarse como sustituyente no enlazante en un ligando del Grupo I, un grupo cicloalquilo utilizado en un grupo enlazante, o como un grupo cicloalquilo dentro del sustituyente no enlazante en un ligando del Grupo I (por ejemplo, grupo trihidrocarbilsililo, grupo *N,N*-dihidrocarbilsililo o grupo hidrocarbilsililo, entre otros), puede ser un grupo ciclopropilo, un grupo ciclobutilo, un grupo ciclopentilo, un grupo ciclohexilo, un grupo cicloheptilo o un grupo ciclooctilo; alternativamente, un grupo ciclopentilo o un grupo ciclohexilo; alternativamente, un grupo ciclopropilo; alternativamente, un grupo ciclobutilo; alternativamente, un grupo ciclopentilo; alternativamente, un grupo ciclohexilo; alternativamente, un grupo cicloheptilo; o alternativamente, un grupo ciclooctilo. En una realización, cualquier sustituyente arilo que pueda utilizarse como sustituyente no enlazante en un ligando del Grupo I, un grupo arilo utilizado en un grupo enlazante, o como un grupo arilo dentro del sustituyente no enlazante en un ligando del Grupo I (por ejemplo, grupo trihidrocarbilsililo, grupo *N,N*-dihidrocarbilsililo o grupo hidrocarbilsililo, entre otros), puede ser un grupo fenilo, un grupo toliilo, un grupo xililo o un grupo 2,4,6-trimetilfenilo; alternativamente, un grupo fenilo; alternativamente, un grupo toliilo, alternativamente, un grupo xililo; o alternativamente, un grupo 2,4,6-trimetilfenilo. En una realización, cualquier sustituyente aralquilo que pueda utilizarse como sustituyente no enlazante en un ligando del Grupo I, un grupo aralquilo utilizado en un grupo enlazante, o como un grupo aralquilo dentro del sustituyente no enlazante en un ligando del Grupo I (por ejemplo, grupo trihidrocarbilsililo, grupo *N,N*-dihidrocarbilsililo o grupo hidrocarbilsililo, entre otros), puede ser un grupo bencilo.

En una realización, cualquier sustituyente(s) hidrocarboxílico(s) que pueda(n) utilizarse como sustituyente(s) no enlazante(s) en un ligando del Grupo I puede ser un grupo alcoxi, un grupo aroxi o un grupo aralcoxi; alternativamente, un grupo alcoxi; alternativamente, un grupo aroxi; o alternativamente, un grupo aralcoxi. Generalmente, los grupos sustituyentes alcoxi, ariloxi y aralcoxi pueden tener el mismo número de átomos de carbono que el grupo sustituyente hidrocarboxi descrito en la presente memoria. En una realización, cualquier sustituyente alcoxi que pueda utilizarse como sustituyente no enlazante en un ligando del Grupo I puede ser un grupo metoxi, un grupo etoxi, un grupo *n*-propoxi, un grupo isopropoxi, un grupo *n*-butoxi, un grupo *sec*-butoxi, un grupo isobutoxi, un grupo *terc*-butoxi, un grupo *n*-pentoxi, un grupo 2-pentoxi, un grupo 3-pentoxi, un grupo 2-metil-1-butoxi, un grupo *terc*-pentoxi, un grupo 3-metil-1-butoxi, un grupo 3-metil-2-butoxi o un grupo neopentoxi; alternativamente, un grupo metoxi, un grupo etoxi, un grupo isopropoxi, un grupo *terc*-butoxi o un grupo neopentoxi; alternativamente, un grupo metoxi; alternativamente, un grupo etoxi; alternativamente, un grupo isopropoxi; alternativamente, un grupo *terc*-butoxi; o alternativamente, un grupo neopentoxi. En una realización, cualquier sustituyente arilo que pueda utilizarse como sustituyente no enlazante en un ligando del Grupo I puede ser un grupo fenoxi, un grupo toloxi, un grupo xiloxi o un grupo 2,4,6-trimetilfenoxi; alternativamente, un grupo fenoxi; alternativamente, un grupo toloxi, alternativamente, un grupo xiloxi; o alternativamente, un grupo 2,4,6-trimetilfenoxi. En una realización, cualquier sustituyente aroxi que pueda utilizarse como sustituyente no enlazante en un ligando del Grupo I puede ser un grupo benzoxi.

A lo largo de esta descripción, se describe que los metalocenos comprenden al menos un ligando del Grupo II. En este aspecto y en cualquier realización, los ligandos del Grupo II incluyen aquellos ligandos unidos por enlace sigma y algunos ligandos unidos por enlace pi en el metaloceno que no son los ligandos de tipo η^5 -cicloalcaadienilo y no son los otros ligandos $\eta^{x<5}$ unidos por enlace pi típicamente asociados con la definición de un compuesto de metaloceno. En cualquier realización descrita en la presente memoria, los ejemplos y realizaciones alternativas de ligandos del Grupo II incluyen, pero no se limitan a, un hidruro, un haluro, un $\eta^{x<5}$ -grupo orgánico C₁-C₃₀, un $\eta^{x<5}$ -grupo hidrocarburo C₁-C₃₀, un grupo alifático C₁-C₃₀, un $\eta^{x<5}$ -grupo aromático C₆-C₃₀, un $\eta^{x<5}$ -grupo heterocíclico C₂-C₃₀, un $\eta^{x<5}$ -grupo ciclohetero C₂-C₃₀, un $\eta^{x<5}$ -grupo heteroareno C₄-C₃₀, un $\eta^{x<5}$ -grupo arilhetero C₄-C₃₀, un $\eta^{x<5}$ -grupo organohetero C₁-C₃₀, un grupo heteroaralcano C₅-C₃₀, un grupo heteroaralcano C₅-C₂₀, un heteroaralcano C₅-C₁₀, un grupo de oxígeno C₁-C₃₀, un grupo de azufre C₁-C₃₀, un grupo de nitrógeno C₀-C₃₀, un grupo de fósforo C₀-C₃₀, un grupo de arsénico C₀-C₃₀, un grupo de silicio C₀-C₃₀, un grupo de germanio C₀-C₃₀, un grupo de estaño C₀-C₃₀, un grupo de plomo C₀-C₃₀, un grupo de boro C₀-C₃₀ o un grupo de aluminio C₀-C₃₀; alternativamente, un hidruro, un haluro, un $\eta^{x<5}$ -grupo orgánico C₁-C₂₀, un $\eta^{x<5}$ -grupo hidrocarburo C₁-C₂₀, un $\eta^{x<5}$ -grupo alifático C₁-C₂₀, un $\eta^{x<5}$ -grupo aromático C₆-C₂₀, un $\eta^{x<5}$ -grupo heterocíclico C₂-C₂₀, un $\eta^{x<5}$ -grupo ciclohetero C₂-C₂₀, un $\eta^{x<5}$ -grupo heteroareno C₄-C₂₀, un $\eta^{x<5}$ -grupo arilhetero C₄-C₂₀, un $\eta^{x<5}$ -grupo organohetero C₁-C₂₀, un grupo heteroaralcano C₅-C₂₀, un grupo de oxígeno C₁-C₂₀, un grupo de azufre C₁-C₂₀, un grupo de nitrógeno C₀-C₂₀, un grupo de fósforo C₀-C₂₀, un grupo de arsénico C₀-C₂₀, un grupo de silicio C₀-C₂₀, un grupo de germanio C₀-C₂₀, un grupo de estaño C₀-C₂₀, un grupo de plomo C₀-C₂₀, un grupo de boro C₀-C₂₀, o un grupo de aluminio C₀-C₂₀; alternativamente, un hidruro, un haluro, un $\eta^{x<5}$ -grupo orgánico C₁-C₁₀, un $\eta^{x<5}$ -grupo hidrocarburo C₁-C₁₀, un $\eta^{x<5}$ -grupo alifático C₁-C₁₀, un $\eta^{x<5}$ -grupo aromático C₆-C₁₀, un $\eta^{x<5}$ -grupo heterocíclico C₂-C₁₀, un $\eta^{x<5}$ -grupo ciclohetero C₂-C₁₀, un $\eta^{x<5}$ -grupo heteroareno C₄-C₁₀, un $\eta^{x<5}$ -grupo arilhetero C₄-C₁₀, un $\eta^{x<5}$ -grupo organohetero C₁-C₁₀, un grupo heteroaralcano C₅-C₁₀, un grupo de oxígeno C₁-C₁₀, un grupo de azufre C₁-C₁₀, un grupo de nitrógeno C₀-C₁₀, un grupo de fósforo C₀-C₁₀, un grupo de arsénico C₀-C₁₀, un grupo de silicio C₀-C₁₀, un grupo de germanio C₀-C₁₀, un grupo de estaño C₀-C₁₀, un grupo de estaño C₀-C₅, un grupo de plomo C₀-C₁₀, un grupo de boro C₀-C₁₀, o un grupo de aluminio C₀-C₁₀; alternativamente, un hidruro, un haluro, un fluoruro, un $\eta^{x<5}$ -grupo orgánico C₁-C₅, un $\eta^{x<5}$ -grupo hidrocarburo C₁-C₅, un $\eta^{x<5}$ -grupo alifático C₁-C₅, un $\eta^{x<5}$ -grupo aromático C₆-C₅, un $\eta^{x<5}$ -grupo areno C₆-C₁₀, un $\eta^{x<5}$ -grupo heterocíclico C₂-C₅, un $\eta^{x<5}$ -grupo ciclohetero C₂-C₅, un $\eta^{x<5}$ -grupo heteroareno C₄-C₅, un $\eta^{x<5}$ -grupo arilhetero C₄-C₅, un $\eta^{x<5}$ -grupo organohetero C₁-C₅, un grupo heteroaralcano C₅-C₅, un grupo de oxígeno C₁-C₅, un grupo de azufre C₁-C₅, un grupo de nitrógeno C₀-C₅, un grupo de fósforo C₀-C₅, un grupo de arsénico C₀-C₅, un grupo de silicio C₀-C₅, un grupo de germanio C₀-C₅, un grupo de estaño C₀-C₅, un grupo de plomo C₀-C₅, un grupo de boro C₀-C₅, o un grupo de aluminio C₀-C₅.

Alternativamente y en cualquier realización de esta descripción, en cada aparición el ligando del Grupo II puede ser independientemente un haluro, un hidruro, un $\eta^{x<5}$ -grupo hidrocarbilo C_1-C_{30} , un grupo unido a oxígeno C_1-C_{30} , un grupo unido a azufre C_1-C_{30} , un grupo unido a nitrógeno C_0-C_{30} , un grupo unido a fósforo C_0-C_{30} , un grupo unido a arsénido de C_0 a C_{20} , un $\eta^{x<5}$ -grupo organilo C_1-C_{30} , un grupo unido a silicio C_0-C_{30} , un grupo unido a germanio C_0-C_{30} , un grupo unido a estaño C_0-C_{30} , un grupo unido a plomo de C_0 a C_{30} , un grupo unido a boro de C_0 a C_{30} , un grupo unido a aluminio de C_0 a C_{30} , o un grupo unido a aluminio de C_0 a C_{10} ; alternatively, un haluro, un hidruro, un $\eta^{x<5}$ -grupo hidrocarbilo C_1-C_{20} , un grupo unido a oxígeno C_1-C_{20} , un grupo unido a azufre C_1-C_{20} , un grupo unido a nitrógeno C_0-C_{20} , un grupo unido a fósforo C_0-C_{20} , un grupo unido a arsénico de C_0 a C_{20} , un $\eta^{x<5}$ -grupo organilo C_1-C_{20} , un grupo unido a silicio C_0-C_{20} , un grupo unido a germanio C_0-C_{20} , un grupo unido a estaño C_0-C_{20} , un grupo unido a plomo de C_0 a C_{20} , o un grupo unido a aluminio de C_0 a C_{20} ; alternatively, un haluro, un hidruro, un $\eta^{x<5}$ -grupo hidrocarbilo C_1-C_{10} , un grupo unido a oxígeno C_1-C_{10} , un grupo unido a azufre C_1-C_{10} , un grupo unido a nitrógeno de C_0 a C_{10} , un grupo unido a fósforo C_0-C_{10} , un grupo unido a arsénico de C_0 a C_{10} , un $\eta^{x<5}$ -grupo organilo C_1-C_{10} , un grupo unido a silicio C_0-C_{10} , un grupo unido a germanio C_0-C_{10} , un grupo unido a estaño C_0-C_{10} , un grupo unido a plomo de C_0 a C_{10} , un grupo unido a boro de C_0 a C_{10} , o un grupo unido a aluminio de C_0 a C_{10} ; o alternatively, un haluro, un hidruro, un $\eta^{x<5}$ -grupo hidrocarbilo C_1-C_5 , un grupo unido a oxígeno C_1-C_{10} , un grupo unido a azufre C_1-C_{10} , un grupo unido a nitrógeno C_0-C_{10} , un grupo unido a fósforo C_0-C_{10} , un grupo unido a arsénico de C_0 a C_6 , un $\eta^{x<5}$ -grupo organilo C_1-C_5 , un grupo unido a silicio C_0-C_{10} , un grupo unido a germanio C_0-C_{10} , un grupo unido a estaño C_0-C_{10} , un grupo unido a plomo de C_0 a C_{10} , un grupo unido a boro de C_0 a C_{10} , o un grupo unido a aluminio de C_0 a C_{10} .

En un aspecto adicional y en cualquier realización descrita en la presente memoria, cualquier ligando del Grupo II en cada aparición puede incluir, pero sin limitarse a, un haluro, un hidruro, un $\eta^{x<5}$ -grupo hidrocarbilo C_1-C_{20} , un grupo unido a oxígeno C_1-C_{20} , un grupo unido a azufre C_1-C_{20} , un grupo unido a nitrógeno C_0-C_{30} , un grupo unido a fósforo C_0-C_{30} , un $\eta^{x<5}$ -grupo organilo C_1-C_{20} , un grupo unido a silicio C_0-C_{30} , un grupo unido a germanio C_1-C_{30} o un grupo unido a estaño C_1-C_{30} ; alternatively, un haluro, un hidruro, un $\eta^{x<5}$ -grupo hidrocarbilo C_1-C_{10} , un grupo unido a oxígeno C_1-C_{10} , un grupo unido a azufre C_1-C_{10} , un grupo unido a nitrógeno C_0-C_{20} , un grupo unido a fósforo C_0-C_{20} , un $\eta^{x<5}$ -grupo organilo C_1-C_{10} , un grupo unido a silicio C_0-C_{30} , un grupo unido a germanio C_1-C_{20} , o un grupo unido a estaño C_1-C_{20} ; o alternatively, un haluro, un hidruro, un $\eta^{x<5}$ -grupo hidrocarbilo C_1-C_5 , un grupo unido a oxígeno C_1-C_5 , un grupo unido a azufre C_1-C_5 , un grupo unido a nitrógeno C_0-C_{10} , un grupo unido a fósforo C_0-C_{10} , un $\eta^{x<5}$ -grupo organilo C_1-C_5 , un grupo unido a silicio C_0-C_{10} , un grupo unido a germanio C_1-C_{10} , o un grupo unido a estaño C_1-C_{10} .

Sin embargo, un aspecto adicional proporciona que, en cualquier realización descrita, cualquier ligando Grupo II en cada aparición puede ser independientemente un haluro, un hidruro, un $\eta^{x<5}$ -grupo hidrocarbilo C_1-C_{20} , un grupo unido a oxígeno C_1-C_{20} , un grupo unido a azufre C_1-C_{20} , un grupo unido a nitrógeno C_0-C_{30} , un $\eta^{x<5}$ -grupo organilo C_1-C_{20} , o un grupo unido a silicio C_0-C_{30} ; alternatively, un haluro, un hidruro, un $\eta^{x<5}$ -grupo hidrocarbiloalquilo C_1-C_{10} , un grupo unido a oxígeno C_1-C_{10} , un grupo unido a azufre C_1-C_{10} , un grupo unido a nitrógeno C_0-C_{20} , un grupo unido a fósforo C_0-C_{20} , un $\eta^{x<5}$ -grupo hidrocarbilo C_1-C_{10} , o un grupo unido a silicio C_0-C_{20} ; o alternatively, un haluro, un hidruro, un $\eta^{x<5}$ -grupo hidrocarbilo C_1-C_5 , un grupo unido a oxígeno C_1-C_5 , un grupo unido a azufre C_1-C_5 , un grupo unido a fósforo C_0-C_{10} , un $\eta^{x<5}$ -hidrocarbilo C_1-C_5 , o un grupo unido a silicio C_0-C_{10} .

Alternativamente, y en cualquier realización, en cada aparición el ligando del Grupo II puede ser independientemente un haluro, un hidruro, un grupo hidrocarbóxido de C_1 a C_{20} (también denominado grupo hidrocarboxi), un grupo heterocíclico de C_1 a C_{20} , un η^1 -grupo aromático de C_6 a C_{20} , un η^1 -grupo heteroaromático de C_1 a C_{20} , un grupo hidrocarbilsililo de C_1 a C_{20} , un grupo dihidrocarbilsililo de C_1 a C_{20} , un grupo trihidrocarbilsililo de C_1 a C_{20} , un grupo aminilo, un grupo N-hidrocarbilsililaminilo de C_1 a C_{20} , un grupo N,N-dihidrocarbilsililaminilo de C_1 a C_{20} , un grupo hidrocarbilsilolato de C_1 a C_{20} , o un grupo trihidrocarbilsiloxi C_3 a C_{30} . En una alternativa adicional y en cada aparición, el ligando del Grupo II puede ser independientemente un haluro, un hidruro, un alcóxido de C_1 a C_{20} , un arilóxido de C_6 a C_{20} , un η^1 -grupo aromático de C_6 a C_{20} , un grupo amido, un grupo N-alquilamido de C_1 a C_{20} , un grupo N-arilamido de C_6 a C_{20} , un grupo N,N-dialquilamido de C_1 a C_{20} , un grupo N-alquil-N-arilamido de C_7 a C_{20} , un alquiltiolato de C_1 a C_{20} , un ariltiolato de C_6 a C_{20} , un trialkilsiloxi de C_3 a C_{20} o un triarilsiloxi de C_{18} a C_{30} .

En un aspecto adicional, y en cualquier realización, en cada aparición el ligando del Grupo II puede ser independientemente un haluro, un hidrocarbóxido de C_1 a C_{20} (también denominado grupo hidrocarboxi), un hidrocarbilo de C_1 a C_{30} , o un trihidrocarbilsiloxi de C_3 a C_{20} ; alternatively, un haluro, un hidrocarbóxido de C_1 a C_{10} , un hidrocarbilo de C_1 a C_{10} , o un trihidrocarbilsiloxi de C_3 a C_{20} ; o alternatively, un haluro, un hidrocarbóxido de C_1 a C_5 , un hidrocarbilo de C_1 a C_5 , o un trihidrocarbilsiloxi de C_3 a C_{15} . En otro aspecto, y en cualquier realización, en cada aparición el ligando del Grupo II puede ser independientemente un haluro, un hidrocarbóxido de C_1 a C_{20} , o un hidrocarbilo de C_1 a C_{30} ; alternatively, un haluro, un hidrocarbóxido de C_1 a C_{10} , o un hidrocarbilo de C_1 a C_{10} ; o alternatively, un haluro, un hidrocarbóxido de C_1 a C_5 , o un hidrocarbilo de C_1 a C_5 . En otro aspecto, y en cualquier realización, en cada aparición el ligando del Grupo II puede ser independientemente un haluro o un hidrocarbóxido de C_1 a C_{20} ; alternatively, un haluro o un hidrocarbóxido de C_1 a C_{10} ; o alternatively, un haluro o un hidrocarbilo de C_1 a C_5 . En otro aspecto, en cada caso el ligando del Grupo II puede ser un haluro.

Los haluros se han descrito en la presente memoria como posibles sustituyentes no enlazantes en un ligando del Grupo I o como un haluro utilizado en un grupo enlazante y estos haluros se pueden utilizar, sin limitación y en cualquier aspecto o realización, como un ligando del Grupo II. Los grupos hidrocarbilo se han descrito en la presente memoria como un posible sustituyente no enlazante en un ligando del Grupo I, un grupo hidrocarbilo utilizado en un grupo

enlazante, o como un grupo hidrocarbilo dentro de un sustituyente no enlazante en un ligando del Grupo I y estos grupos hidrocarbilo pueden utilizarse, sin limitación y en cualquier aspecto o realización, como un ligando del Grupo II. Los grupos hidrocarbilo se han descrito en la presente memoria como posibles sustituyentes no enlazantes en un ligando del Grupo I y estos grupos hidrocarboxílicos se pueden utilizar, sin limitación y en cualquier aspecto o realización, como un ligando del Grupo II.

Los grupos aminilo sustituidos que se pueden utilizar en cualquier realización que requiera un grupo amida sustituido pueden ser un grupo N-hidrocarbilo aminilo o un grupo *N,N*-dihidrocarbilo aminilo. Se han descrito grupos hidrocarbilo en la presente memoria y estos grupos hidrocarbilo se pueden utilizar, sin limitación, para describir adicionalmente el grupo N-hidrocarbilo aminilo o un grupo *N,N*-dihidrocarbilo aminilo que se puede utilizar en diversos aspectos y realizaciones descritos en la presente memoria. En una realización no limitante, los grupos N-hidrocarbilo aminilo que se pueden utilizar en cualquier realización que requiera un grupo N-hidrocarbilo aminilo incluyen, pero no se limitan a, grupo N-metilaminilo (-NHCH₃), un grupo N-etilaminilo (-NHCH₂CH₃), un grupo N-n-propilaminilo (-NHCH₂CH₂CH₃), un grupo N-iso-propilaminilo (-NHCH(CH₃)₂), un grupo N-n-butilaminilo (-NHCH₂CH₂CH₂CH₃), un grupo N-t-butilaminilo (-NHC(CH₃)₃), un grupo N-n-pentilaminilo (-NHCH₂CH₂CH₂CH₂CH₃), un grupo N-neo-pentilaminilo (-NHCH₂C(CH₃)₃), un grupo N-fenilaminilo (-NHC₆H₅), un grupo N-tolilaminilo (-NHC₆H₄CH₃) o un grupo N-oxilaminilo (-NHC₆H₃(CH₃)₂); alternativamente, un grupo N-etilaminilo; alternativamente, un grupo N-propilaminilo; o alternativamente, un grupo N-fenilaminilo. Un grupo *N,N*-dihidrocarbilo aminilo que se puede utilizar en cualquier realización que requiera un grupo *N,N*-dihidrocarbilo aminilo incluye, pero no se limita a, un grupo *N,N*-dimetilaminilo (-N(CH₃)₂), un grupo *N,N*-di-etilaminilo (-N(CH₂CH₃)₂), un grupo *N,N*-di-n-propilaminilo (-N(CH₂CH₂CH₃)₂), un grupo *N,N*-di-iso-propilaminilo (-N(CH(CH₃)₂)₂), un grupo *N,N*-di-n-butilaminilo (-N(CH₂CH₂CH₂CH₃)₂), un grupo *N,N*-di-t-butilaminilo (-N(C(CH₃)₃)₂), un grupo *N,N*-di-n-pentilaminilo (-N(CH₂CH₂CH₂CH₂CH₃)₂), un grupo *N,N*-di-neo-pentilaminilo (-N(CH₂C(CH₃)₃)₂), un grupo *N,N*-diphenilaminilo (-N(C₆H₅)₂), un grupo *N,N*-di-tolilaminilo (-N(C₆H₄CH₃)₂), o un grupo *N,N*-di-xililaminilo (-N(C₆H₃(CH₃)₂)₂); alternativamente, un grupo *N,N*-di-etilaminilo; alternativamente, un grupo *N,N*-di-n-propilaminilo; o alternativamente, un grupo *N,N*-di-fenilaminilo. Los haluros que se pueden utilizar en cualquier realización que requiera un sustituyente o grupo haluro incluyen fluoruro, cloruro, bromuro o yoduro; alternativamente, fluoruro; alternativamente, cloruro; o alternativamente, bromuro. En algunas realizaciones, los sustituyentes o grupos que pueden utilizarse en una realización que requiera un sustituyente o grupo pueden incluir un grupo hidrocarbilo halogenado. En una realización, el grupo hidrocarbilo halogenado puede ser un grupo aromático halogenado o un grupo alquilo halogenado; alternativamente, un grupo aromático halogenado; o alternativamente, un grupo alquilo halogenado. Un grupo aromático halogenado popular es el pentafluorofenilo. Un grupo alquilo halogenado popular es el trifluorometilo.

Ejemplos de grupos aromáticos, en cada caso, incluyen, pero no se limitan a, fenilo, naftilo, antraceno y similares, incluyendo los derivados sustituidos de los mismos. En algunas realizaciones, el grupo aromático puede ser un grupo fenilo sustituido. El grupo fenilo sustituido puede estar sustituido en la posición 2, la posición 3, la posición 4, las posiciones 2 y 4, las posiciones 2 y 6, las posiciones 2 y 5, las posiciones 3 y 5, o las posiciones 2, 4, y 6 puestos; alternativamente, la posición 2, la posición 4, las posiciones 2 y 4, las posiciones 2 y 6, o las posiciones 2, 4 y 6; alternativamente, la posición 2; alternativamente, la posición 3; alternativamente, la 4 posición; alternativamente, las posiciones 2 y 4; alternativamente, las posiciones 2 y 6; alternativamente, las posiciones 3 y 5; o alternativamente, las posiciones 2, 4 y 6. Los sustituyentes que pueden estar presentes incluyen un haluro, un grupo alquilo, un grupo alcoxi, un grupo aminilo, un N-hidrocarbilo aminilo y/o un grupo *N,N*-dihidrocarbilo aminilo; alternativamente, un haluro, un grupo alquilo o un grupo alcoxi; alternativamente, un haluro o un grupo alquilo; alternativamente, un haluro o un grupo alcoxi; alternativamente, un haluro; alternativamente, un grupo alquilo; o alternativamente, un grupo alcoxi. Los haluros, los grupos alquilo y el grupo alcoxi se han descrito independientemente en la presente memoria y pueden utilizarse, sin limitación, como cada sustituyente independiente. Algunas realizaciones no limitantes, los grupos aromáticos sustituidos incluyen, pero no se limitan a, toliolo (2-, 3-, 4- o mezclas de los mismos), xililo (2,3-, 2,4-, 2,5-, 3,4-, 3,5-, 2,6- o mezclas de los mismos), mesitilo, pentafluorofenilo, C₆H₄OMe (2-, 3-, 4- o mezclas de los mismos), C₆H₄NH₂ (2-, 3-, 4- o mezclas de los mismos), C₆H₄NMe₂ (2-, 3-, 4- o mezclas de los mismos), C₆H₄CF₃ (2-, 3-, 4- o mezclas de los mismos), C₆H₄F, C₆H₄Cl (2-, 3-, 4- o mezclas de los mismos), C₆H₃(OMe)₂ (2,3-, 2,4-, 2,5-, 3,4-, 3,5-, 2,6- o mezclas de los mismos), C₆H₃(CF₃)₂ (2,3-, 2,4-, 2,5-, 3,4-, 3,5-, 2,6- o mezclas de los mismos), y similares, incluyendo cualquier análogo de heteroátomo sustituido de los mismos como se describe en la sección de definiciones. Se pueden prever otros grupos aromáticos sustituidos y combinaciones de grupos aromáticos sustituidos utilizando la presente descripción.

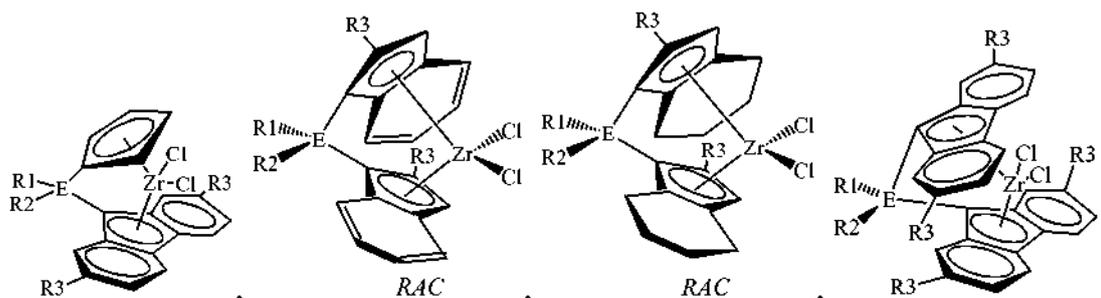
Ejemplos de compuestos heterocíclicos a partir de los cuales se pueden derivar grupos heteroátomos incluyen, pero no se limitan a, aziridina, azirina, oxirano (óxido de etileno), oxireno, tiirano (sulfuro de etileno), dioxirano, azetidina, oxetano, tietano, dioxetano, ditietano, tetrahidropirrol, pirrol, tetrahydrofurano, furano, tetrahidrotiofeno, tiofeno, imidazolidina, pirazol, imidazol, oxazolidina, oxazol, isoxazol, tiazolidina, tiazol, isotiazol, dioxolano, ditiolano, triazoles, ditiazol, tetrazol, piperidina, piridina, tetrahidropirano, pirano, tiano, tiina, piperazina, diazinas, oxazinas, tiazinas, ditiatio, dioxano, dioxina, triazina, trioxano, tetrazina, azepina, tiepina, diazepina, morfolina, quinolina, 1,2-tiazol, biciclo[3.3.1]tetrasiloxano y sus análogos sustituidos. Por consiguiente y según sea aplicable al compuesto heterocíclico particular, grupos heterocíclico, grupos heterocíclico, grupos heterocíclicos, grupos cicloheterilo, grupos cicloheterileno, grupos ciclohetero, grupos heteroarilo, grupos heteroarileno, grupos heteroareno, grupos arilheterilo, grupos arilheterileno, grupos arilhetero, grupos organoheterileno, organoheterileno, organoheterileno, grupos, o grupos organohetero pueden derivarse de estos y compuestos heterocíclicos similares y sus análogos sustituidos. Se

proporciona una descripción adicional en la sección de definiciones.

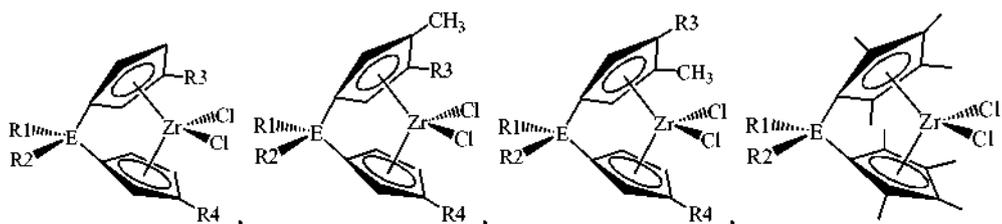
En un aspecto adicional, y en cualquier realización descrita en la presente memoria en la que se seleccionan ligandos para impartir actividad óptica al metaloceno, el metaloceno puede ser racémico. Alternativamente, y en cualquier realización en la que los ligandos se seleccionan para impartir actividad óptica al metaloceno, el metaloceno puede ser no racémico. Además, y en cualquier realización en la que se seleccionan ligandos para impartir actividad óptica al metaloceno, el metaloceno puede ser sustancialmente ópticamente puro (que tiene un exceso enantiomérico mayor o igual al 99,5%), o no ópticamente puro. Por lo tanto, cualquier enantiómero, diastereómero, epímero y similares del metaloceno utilizado en los métodos descritos en la presente memoria está abarcado por esta descripción.

En otro aspecto y en cualquier realización descrita en la presente memoria, el metaloceno puede tener la fórmula $(\eta^5\text{-cicloalcadienilo})\text{M}^3\text{R}^9_n\text{X}^9_{3-n}$, o, alternativamente, tener la fórmula $(\eta^5\text{-cicloalcadienilo})_2\text{M}^3\text{X}^9_2$. En una realización, M^3 puede ser cualquier metal de metaloceno descrito en la presente memoria, cada ligando $\eta^5\text{-cicloalcadienilo}$ puede ser independientemente cualquier ligando $\eta^5\text{-cicloalcadienilo}$ descrito en la presente memoria, cada R^9 puede ser independientemente cualquier grupo hidrocarbilo descrito en la presente memoria, cada X^9 puede ser independientemente cualquier haluro, grupo hidrocarbilo, grupo hidrocarboxílico descrito en la presente memoria, y puede ser un número entero de 1 a 3. En algunas realizaciones no limitantes, M^3 puede ser Ti, Zr o Hf, cada ligando $\eta^5\text{-cicloalcadienilo}$ puede ser un ligando de ciclopentadienilo sustituido o no sustituido, un ligando de indenilo sustituido o no sustituido, o un ligando de fluorenilo sustituido o no sustituido, cada R^9 pueden ser, independientemente, un grupo alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ sustituido o no sustituido, un grupo cicloalquilo $\text{C}_1\text{-C}_{20}$, un grupo arilo $\text{C}_6\text{-C}_{20}$, o un grupo aralquilo $\text{C}_7\text{-C}_{20}$, cada X^9 puede ser independientemente un haluro, un grupo alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ sustituido o no sustituido, un grupo cicloalquilo $\text{C}_1\text{-C}_{20}$, un grupo arilo $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ sustituido o no sustituido, o un grupo aralquilo $\text{C}_7\text{-C}_{20}$ sustituido o no sustituido, un grupo alcóxido $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ sustituido o no sustituido, o un grupo arilóxido $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ sustituido o no sustituido, y n puede ser un número entero de 1 a 3. Cuando el metaloceno tiene la fórmula $(\eta^5\text{-cicloalcadienilo})_2\text{M}^3\text{X}^9_2$ los dos ligandos ($\eta^5\text{-cicloalcadienilo}$) pueden unirse por cualquier grupo enlazante descrito en la presente memoria. Cuando el metaloceno tiene la fórmula $(\eta^5\text{-cicloalcadienilo})\text{M}^3\text{R}^9_n\text{X}^9_{3-n}$ o la fórmula $(\eta^5\text{-cicloalcadienilo})_2\text{M}^3\text{X}^9_2$, cualquier sustituyente no enlazante en el $\eta^5\text{-cicloalcadienilo}$, R^9 , y/o X^9 puede ser independientemente un haluro, un grupo alcóxido de C_1 a C_{20} , un grupo arilóxido de C_6 a C_{20} , un grupo aromático de C_6 a C_{20} , un grupo amido, un grupo N-alquilamido de C_1 a C_{20} , un grupo N-arilamido de C_6 a C_{20} , un grupo N,N-dialquilamido de C_1 a C_{40} , un grupo N-alquil-N-arilamido de C_7 a C_{40} , un grupo alquilolato de C_1 a C_{20} , un grupo arilolato de C_6 a C_{20} , un grupo triarilsiloxi de C_3 a C_{20} , o un grupo triarilsiloxi de C_{18} a C_{45} .

Un amplio intervalo de metalocenos es útil en los sistemas catalíticos descritos en la presente memoria y/o la práctica de los métodos descritos en la presente memoria. En un aspecto y en cualquier realización descrita en la presente memoria, el metaloceno puede tener la fórmula:

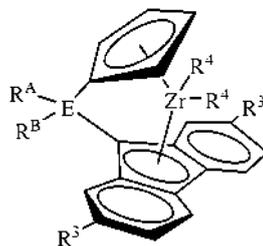


o cualquier combinación de las mismas. En un aspecto y en cualquier realización descrita en la presente memoria, el metaloceno tiene la fórmula:



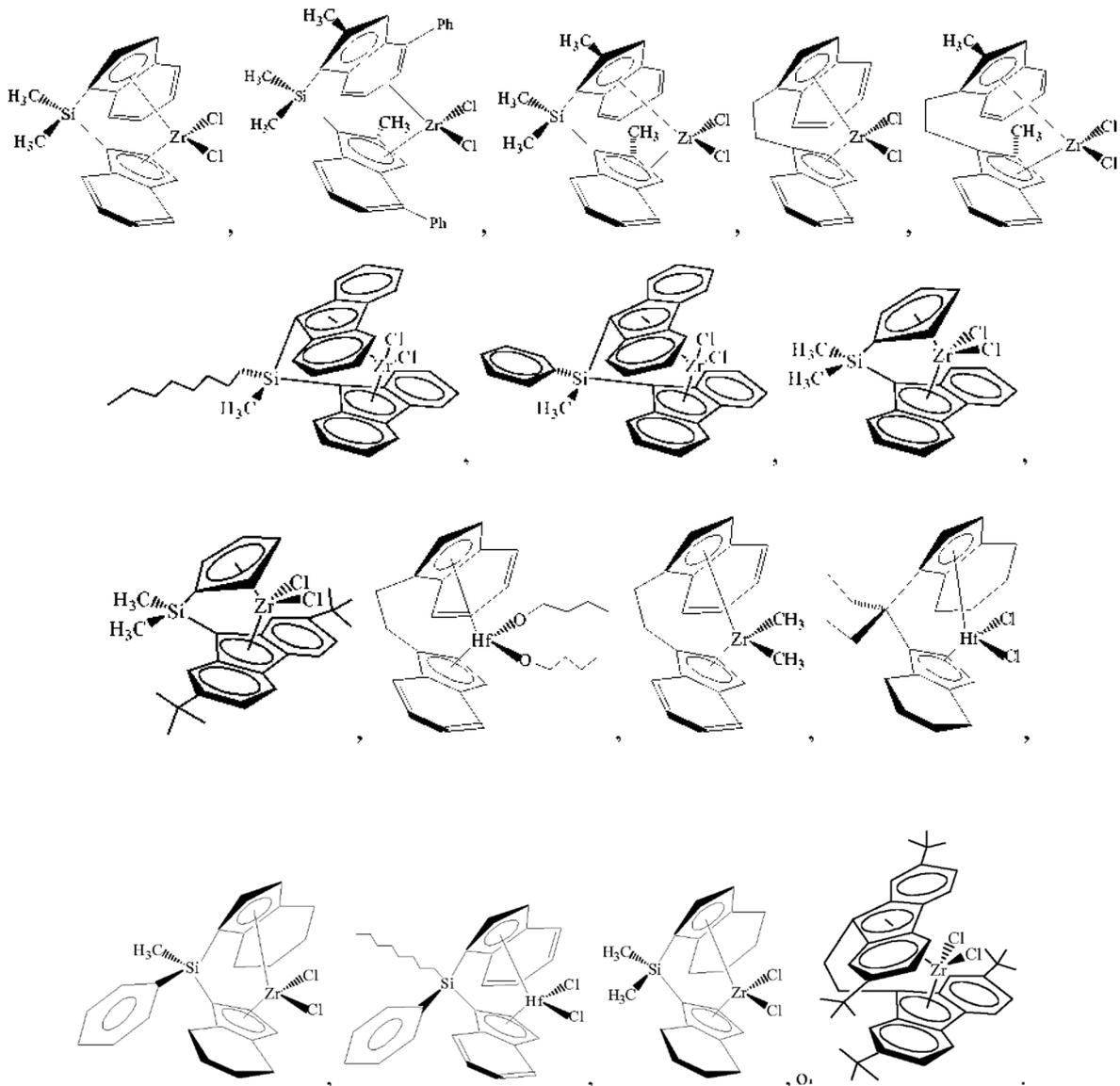
o cualquier combinación de las mismas. En estos aspectos, E puede ser cualquier átomo puente descrito en la presente memoria, y R^1 , R^2 y R^3 , en cada aparición, pueden ser independientemente cualquier grupo hidrocarbilo descrito en la presente memoria. En algunas realizaciones no limitantes, E puede ser C, Si, Ge, o Sn, y en cada aparición, R^1 , R^2 , y R^3 , pueden ser, independientemente, H o cualquier grupo hidrocarbilo $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ descrito en la presente memoria.

En otro aspecto no limitante y en cualquier realización descrita en la presente memoria, el metaloceno puede tener la fórmula:

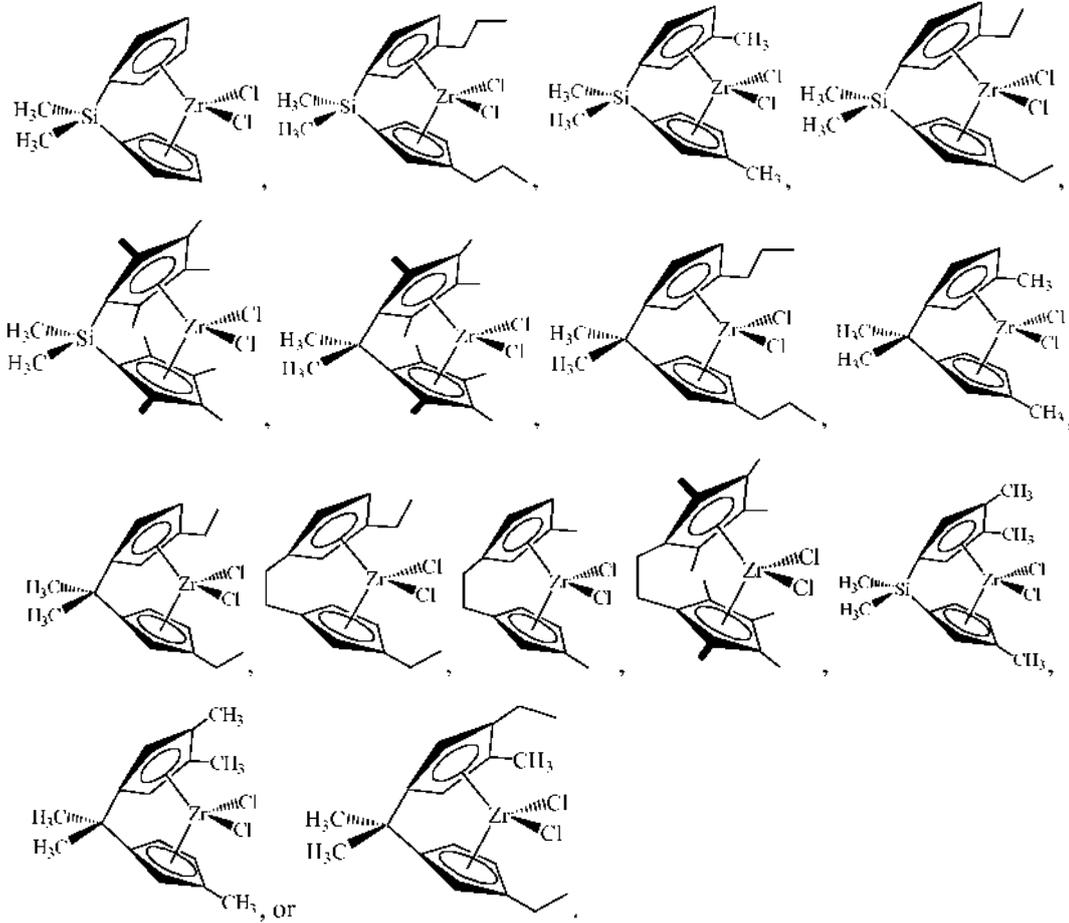


5 En este aspecto, E puede ser cualquier átomo puente descrito en la presente memoria, R^A puede ser H o cualquier grupo hidrocarbilo descrito en la presente memoria, R^B puede ser cualquier grupo alqueno descrito en la presente memoria, R³ puede ser H o cualquier grupo hidrocarbilo descrito en la presente memoria, y R⁴ puede ser H o cualquier grupo hidrocarbilo descrito en la presente memoria. En algunas realizaciones no limitantes, E puede ser C, Si, Ge o Sn, R^A puede ser H o un grupo hidrocarbilo C₁-C₂₀, R^B puede ser un grupo alqueno C₃-C₁₂, R³ puede ser H o un grupo hidrocarbilo C₁-C₁₅, y R⁴ puede ser H o un grupo hidrocarbilo C₁-C₂₀.

10 En otro aspecto más y en cualquier realización descrita en la presente memoria, el metaloceno puede comprender, consistir esencialmente en, o consistir en, individualmente o en cualquier combinación:



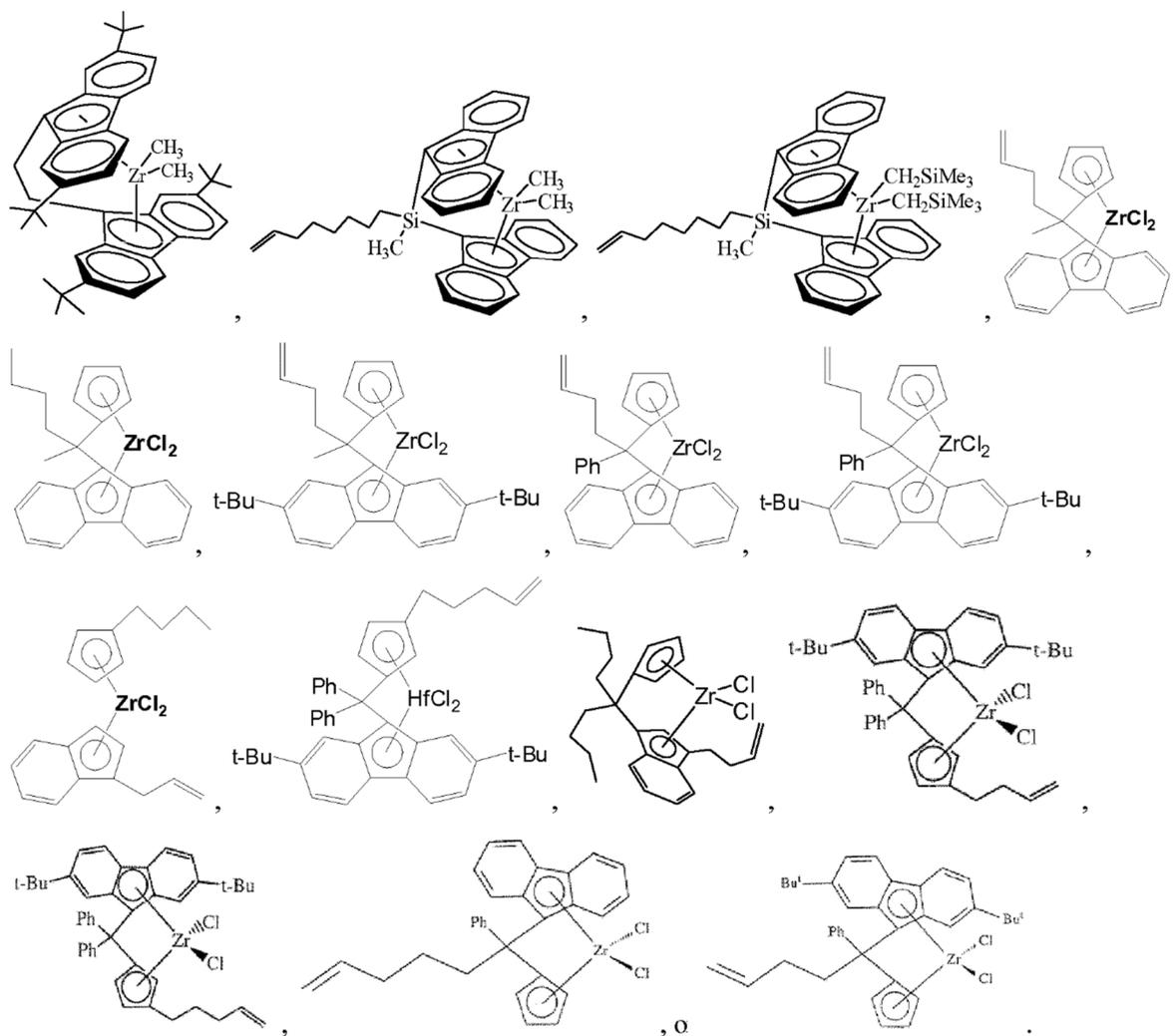
Todavía un aspecto adicional y en cualquier realización descrita en la presente memoria, el metalloceno puede comprender, consistir esencialmente en, o consistir en, individualmente o en cualquier combinación:



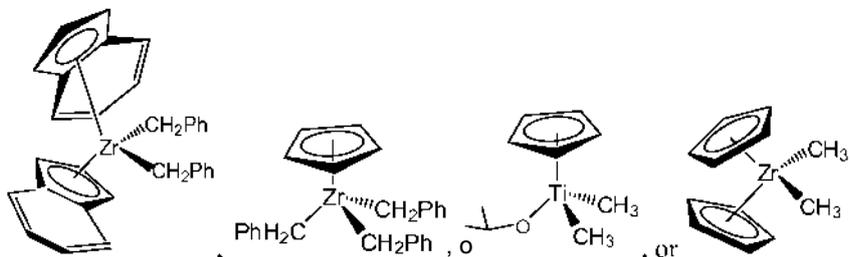
5

Un aspecto adicional y en cualquier realización de esta descripción, el metalloceno puede comprender, consistir esencialmente en, o consistir en, individualmente o en cualquier combinación:

10

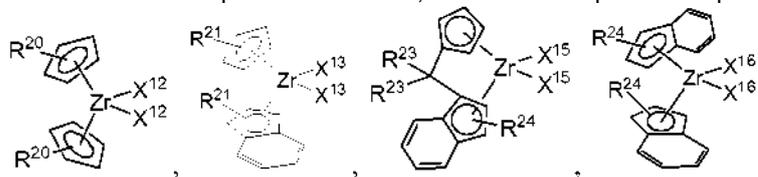


Otro aspecto de cualquier realización descrita en la presente memoria, el metalloceno puede comprender, consistir esencialmente en, o consistir en, individualmente o en cualquier combinación:

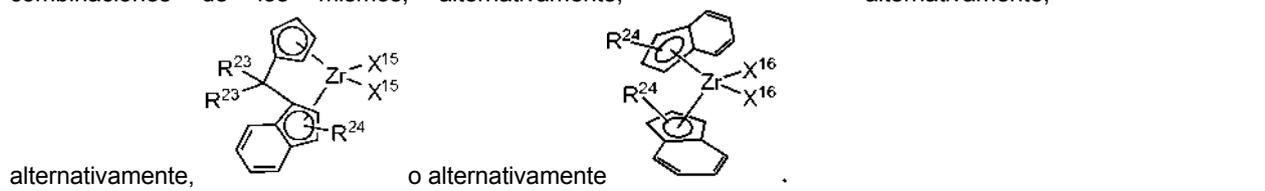
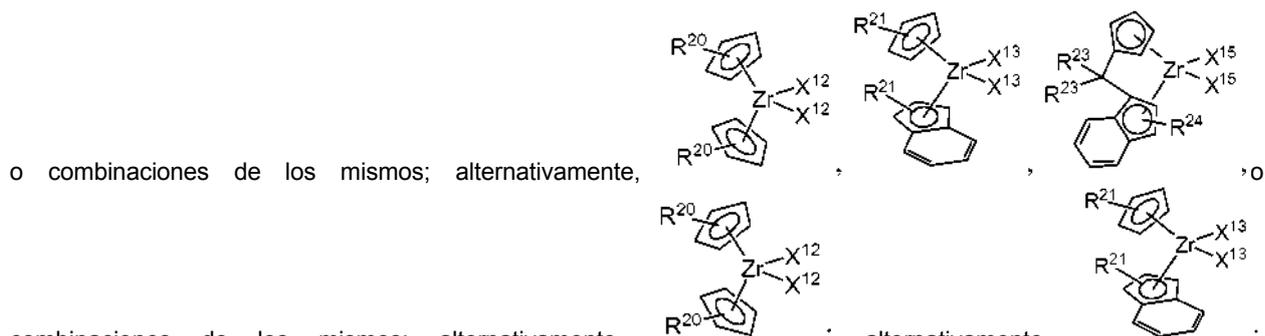


5

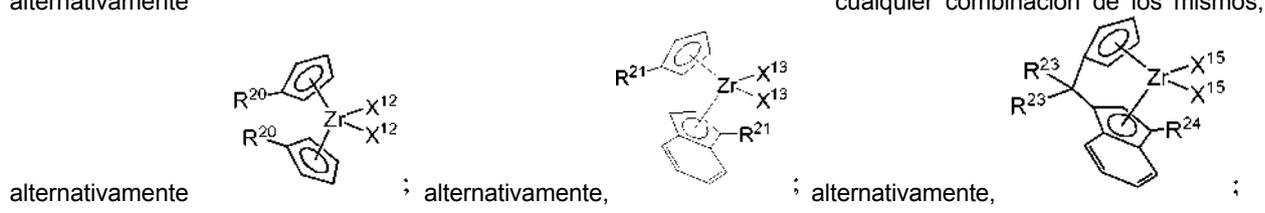
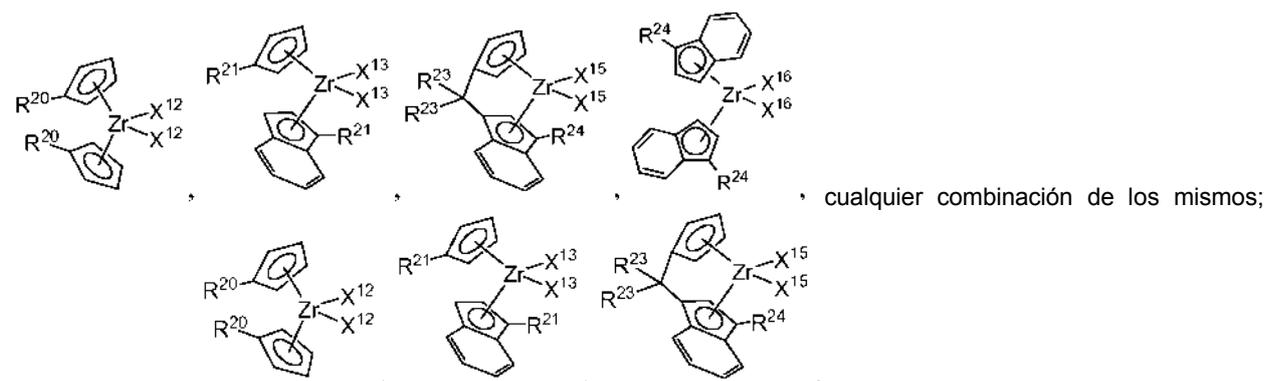
Según otro aspecto y en cualquier realización descrita en la presente memoria, el metalloceno puede comprender,



consistir esencialmente en, o consistir en:

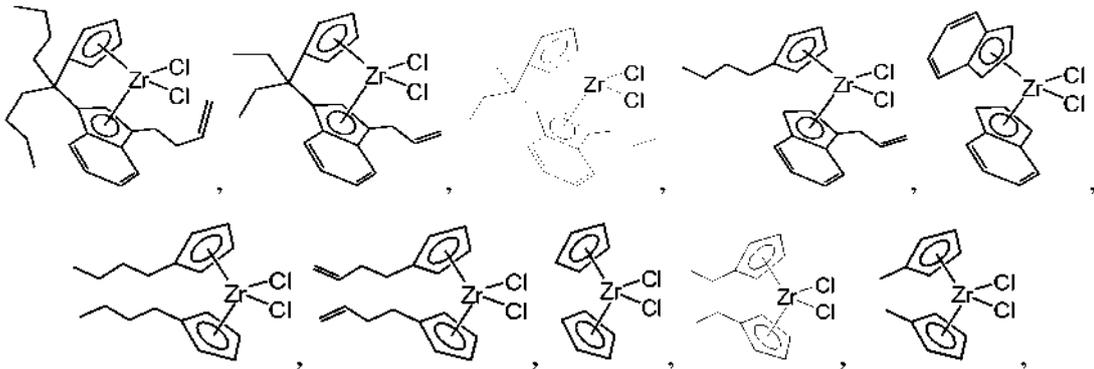


5 Según otro aspecto más y en cualquier realización descrita en la presente memoria, el metalloceno puede comprender, consistir esencialmente en, o consistir en:

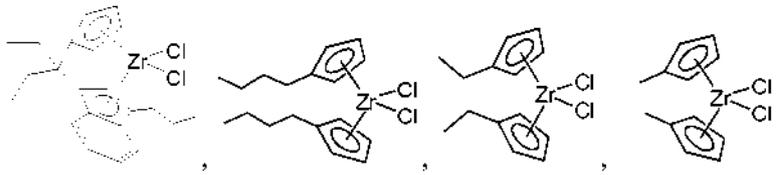


10 En estos aspectos, cada R²⁰, R²¹, R²³ y R²⁴ puede ser independientemente hidrógeno o cualquier grupo hidrocarbilo descrito en la presente memoria, y cada X¹², X¹³, X¹⁵ y X¹⁶ puede ser independientemente cualquier haluro descrito en la presente memoria. En algunas realizaciones, cada R²⁰, R²¹, R²³ y R²⁴ puede ser independientemente un hidrógeno, un grupo alquilo de C₁ a C₂₀, o un grupo alquenilo de C₁ a C₂₀, y cada X¹², X¹³, X¹⁵ y X¹⁶ puede ser independientemente F, Cl, Br o I. En otras realizaciones, cada R²⁰, R²¹ y R²³ puede ser independientemente un hidrógeno, un grupo alquilo de C₁ a C₁₀ o un grupo alquenilo de C₁ a C₁₀, y cada X¹², X¹³, y X¹⁵ puede ser independientemente Cl o Br.

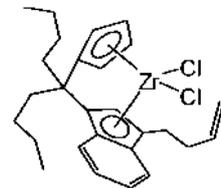
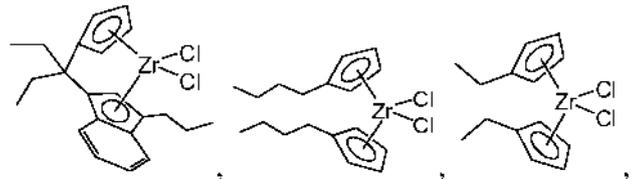
Según un aspecto adicional más y cualquier realización descrita en la presente memoria, el metalloceno puede comprender, consistir esencialmente en, o consistir en:



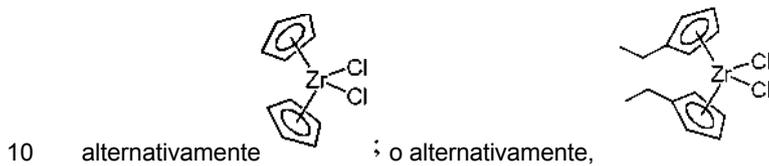
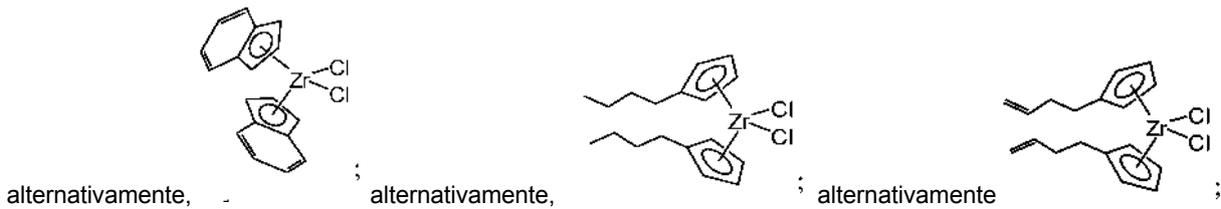
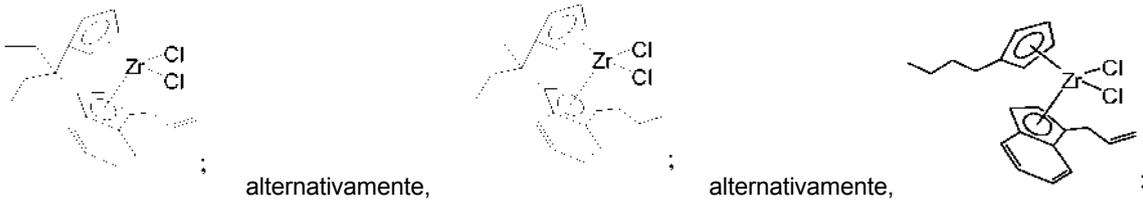
O cualquier combinación de los mismos; alternativamente



5 O cualquier combinación de los mismos; alternativamente

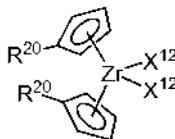


O cualquier combinación de los mismos; alternativamente ; alternativamente,

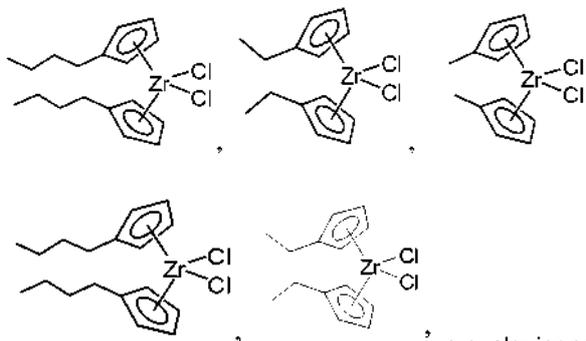


10 alternativamente ; o alternativamente,

En otro aspecto y en cualquier realización descrita en la presente memoria, el metaloceno puede comprender, consistir esencialmente en, o consistir en:



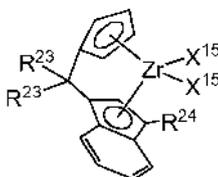
- 5 En una realización, cada R²⁰ puede ser independientemente un hidrógeno, un grupo alquilo de C₁ a C₁₀ o un grupo alquenilo de C₁ a C₁₀, y cada X¹² puede ser independientemente Cl o Br. En otras realizaciones, cada R²⁰ puede ser, independientemente, un grupo alquilo de C₁ a C₁₀ y cada X¹² puede ser independientemente Cl o Br. En una realización no limitativa, el metaloceno puede comprender, consistir esencialmente en, o consistir en:



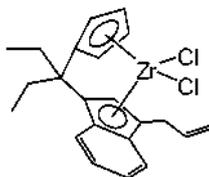
, o cualquier combinación de los mismos; alternativamente

, o cualquier combinación de las mismas.

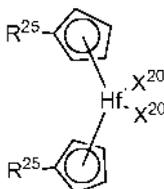
- 10 Todavía un aspecto adicional y cualquier realización descrita en la presente memoria, el metaloceno puede comprender, consistir esencialmente en, o consistir en:



- 15 En algunas realizaciones no limitantes, cada R²³ y R²⁴ puede ser independientemente hidrógeno, un grupo alquilo de C₁ a C₁₀, o un grupo alquenilo de C₁ a C₁₀, y cada X¹⁵ puede ser independientemente Cl o Br. En otras realizaciones no limitantes, cada R²³ y R²⁴ puede ser independientemente un grupo alquilo de C₁ a C₁₀ o un grupo alquenilo de C₁ a C₁₀, y cada X¹⁵ puede ser independientemente Cl o Br. En otra realización no limitante más, el metaloceno puede comprender, consistir esencialmente en, o consistir en:

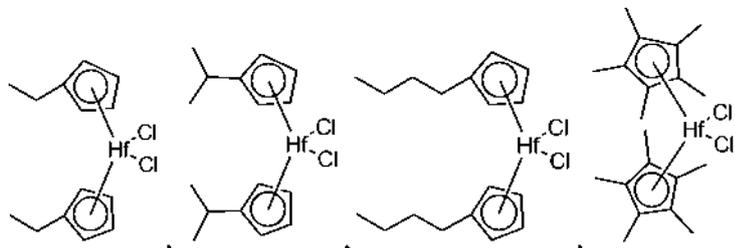


- 20 Todavía un aspecto adicional y cualquier realización descrita en la presente memoria, el metaloceno puede comprender, consistir esencialmente en, o consistir en:



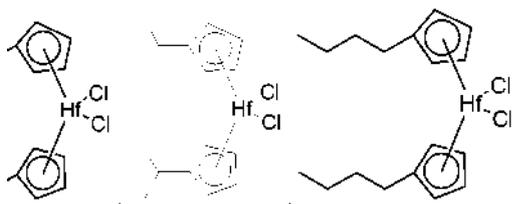
En algunas realizaciones no limitantes, cada R²⁵ puede ser independientemente hidrógeno, un grupo alquilo de C₁ a C₁₀, o un grupo alquenilo de C₁ a C₁₀, y cada X²⁰ puede ser independientemente Cl o Br. En otras realizaciones no limitantes, cada R²⁵ puede ser, independientemente, un grupo alquilo de C₁ a C₁₀ o un grupo alquenilo de C₁ a C₁₀, y

cada X^{20} puede ser, independientemente, Cl o Br. En otras realizaciones no limitantes más, cada R^{25} puede ser, independientemente, un grupo alquilo de C_1 a C_{10} , y cada X^{20} puede ser independientemente Cl o Br. En otra realización no limitante más, el metaloceno puede comprender, consistir esencialmente en, o consistir en:

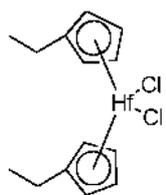


5 alternativamente

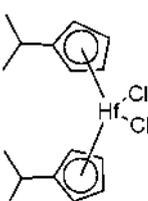
o combinaciones de los mismos;



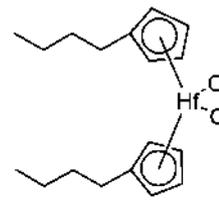
o combinaciones de los mismos; alternativamente



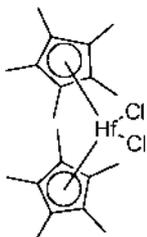
; alternativamente,



; alternativamente,



; o



alternativamente,

10 En otro aspecto y en cualquier realización descrita en la presente memoria, el metaloceno puede comprender, consistir esencialmente en, o consistir en, individualmente o en cualquier combinación de los mismos:

dicloruro de bis(ciclopentadienil)hafnio,

dicloruro de bis(ciclopentadienil)zirconio,

1,2-etanodiilbis(η^5 -1-indenil)di-n-butoxihafnio,

1,2-etanodiilbis(η^5 -1-indenil)dimetilzirconio,

15 dicloruro de 3,3-pentanodiilbis(η^5 -4,5,6,7-tetrahidro-1-indenil)hafnio,

dicloruro de metilfenilsililbis(η^5 -4,5,6,7-tetrahidro-1-indenil)zirconio,

bis(n-butilciclopentadienil)di-t-butilamido hafnio,

dicloruro de bis(n-butilciclopentadienil)zirconio,

dicloruro de bis(etilciclopentadienil)zirconio,

20 dicloruro de bis(propilciclopentadienil)zirconio,

dicloruro de dimetilsililbis(1-indenil)zirconio,

dicloruro de nonil(fenil)sililbis(1-indenil)hafnio,

- dicloruro de dimetilsililbis(η^5 -4,5,6,7-tetrahidro-1-indenil)zirconio,
 dicloruro de dimetilsililbis(2-metil-1-indenil)zirconio,
 dicloruro de 1,2-etanodiilbis(9-fluorenil)zirconio,
 cloruro de indenil dietoxi titanio(IV),
 5 dicloruro de (isopropilamidodimetilsilil)ciclopentadieniltitanio,
 dicloruro de bis(pentametilciclopentadienil)zirconio,
 dicloruro de bis(indenil)zirconio,
 dicloruro de metiloctilsilil bis(9-fluorenil)zirconio,
 trifluorometilsulfonato de bis-[1-(*N,N*-diisopropilamino)boratabenceno]hidrido zirconio,
 10 dimetilo de bis(ciclopentadienil)hafnio,
 dibencilo de bis(ciclopentadienil)zirconio,
 1,2-etanodiilbis(η^5 -1-indenil)dimetilhafnio,
 1,2-etanodiilbis(η^5 -1-indenil)dimetilzirconio,
 dimetilo de 1,3-pentanodiilbis(η^5 -4,5,6,7-tetrahidro-1-indenil)hafnio,
 15 dimetilo de metilfenilsililbis(η^5 -4,5,6,7-tetrahidro-1-indenil)zirconio,
 dimetilo de bis(1-*n*-butil-3-metil-ciclopentadienil)zirconio,
 dimetilo de bis(*n*-butilciclopentadienil)zirconio,
 dimetilsililbis(1-indenil)zirconio bis(trimetilsililmetilo),
 dimetilo de octil(fenil)sililbis(1-indenil)hafnio,
 20 dimetilo de dimetilsililbis(η^5 -4,5,6,7-tetrahidro-1-indenil)zirconio,
 dibencilo de dimetilsililbis(2-metil-1-indenil)zirconio,
 dimetilo de 1,2-etanodiilbis(9-fluorenil)zirconio,
 (indenil)trisbencil titanio(IV),
 dibencilo de (isopropilamidodimetilsilil)ciclopentadieniltitanio,
 25 dimetilo de bis(pentametilciclopentadienil)zirconio,
 dimetilo de bis(indenil)zirconio,
 dimetilo de metil(octil)sililbis(9-fluorenil)zirconio,
 dimetilo de bis(2,7-di-*terc*-butilfluorenil)-etan-1,2-diil)zirconio(IV),
 dicloruro de 2-(η^5 -ciclopentadienil)-2-(η^5 -fluoren-9-il)hex-5-eno zirconio(IV),
 30 dicloruro de 2-(η^5 -ciclopentadienil)-2-(η^5 -2,7-di-*terc*-butilfluoren-9-il)hex-5-eno zirconio(IV),
 dicloruro de zirconio (IV) 2-(η^5 -ciclopentadienil)-2-(η^5 -fluoren-9-il)hept-6-eno,
 dicloruro de 2-(η^5 -ciclopentadienil)-2-(η^5 -2,7-di-*terc*-butilfluoren-9-il)hept-6-eno zirconio(IV),
 dicloruro de 1-(η^5 -ciclopentadienil)-1-(η^5 -fluoren-9-il)-1-fenilpent-4-eno zirconio(IV),
 dicloruro de 1-(η^5 -ciclopentadienil)-1-(η^5 -2,7-di-*terc*-butilfluoren-9-il)-1-fenilpent-4-eno zirconio(IV),
 35 dicloruro de 1-(η^5 -ciclopentadienil)-1-(η^5 -fluoren-9-il)-1-fenilhex-5-eno zirconio(IV), o
 dicloruro de 1-(η^5 -ciclopentadienil)-1-(η^5 -2,7-di-*terc*-butilfluoren-9-il)-1-fenilhex-5-eno zirconio(IV).

En otro aspecto y en cualquier realización descrita en la presente memoria, el metaloceno puede comprender, consistir

esencialmente en, consistir en, individualmente o en cualquier combinación, $rac-C_2H_4(\eta^5\text{-indenil})_2ZrCl_2$, $rac-Me_2Si(\eta^5\text{-indenil})_2ZrCl_2$, $Me(\text{octil})Si(\eta^5\text{-fluorenil})_2ZrCl_2$, $rac-Me_2Si(\eta^5\text{-2-Me-4-Ph-indenil})_2ZrCl_2$, $rac-C_2H_4(\eta^5\text{-2-Me-indenil})_2ZrCl_2$, $Me(\text{Ph})Si(\eta^5\text{-fluorenil})_2ZrCl_2$, $rac-Me_2Si(\eta^5\text{-3-n-Pr-ciclopentadienil})_2ZrCl_2$, $Me_2Si(\eta^5\text{-Me}_4\text{-ciclopentadienil})_2ZrCl_2$, o $Me_2Si(\eta^5\text{-ciclopentadienil})_2ZrCl_2$.

- 5 En un aspecto adicional y, en cualquier realización descrita en la presente memoria, el metalloceno puede comprender dos ligandos de tipo η^5 -ciclopentadienilo que están conectados por el grupo enlazante que consiste en uno, dos, o tres átomos puente. En un otro aspecto, y en cualquier realización descrita en la presente memoria, el metalloceno puede comprender un ligando de tipo η^5 -ciclopentadienilo que está conectado por un puente que consiste en uno, dos, o tres átomos puente a otro ligando en el metalloceno que no es un ligando de tipo η^5 -ciclopentadienilo. Cada uno de estos
10 puentes puede sustituirse adicionalmente si se desea. El grupo puente sustituido completo o los átomos puente se describen junto con sus sustituyentes, distintos de los sustituyentes del ligando de tipo ciclopentadienilo, como el "grupo enlazante". A modo de ejemplo de esta terminología, los posibles grupos enlazantes incluyen $-CH_2CH_2-$ o $-CH(CH_3)CH(CH_3)-$, los cuales comprenden un puente C_2 . Por lo tanto, el grupo enlazante $-CH_2CH_2-$ se describe generalmente como grupo enlazante no sustituido, mientras que grupos enlazantes tales como $-CH(CH_3)CH(CH_3)-$ se describen generalmente como un grupo enlazante sustituido.
15

Óxido sólido tratado químicamente

- Un aspecto de esta descripción proporciona un método de oligomerización que comprende (o un método para producir un PAO que comprende una etapa de) poner en contacto un monómero de alfa olefina y un sistema catalítico que comprende un metalloceno. El sistema catalítico comprende un primer activador y un segundo activador. Esta
20 descripción abarca un sistema catalítico que comprende al menos un metalloceno, al menos un primer activador y al menos un segundo activador. Un activador ilustrativo que se utiliza es un óxido sólido tratado químicamente. Si bien no tiene la intención de limitarse a la teoría, se cree que el óxido sólido tratado químicamente puede servir como un soporte activador ácido. En un aspecto y en cualquier realización, el óxido sólido tratado químicamente puede usarse en combinación con un compuesto de organoaluminio o un agente activador similar o agente alquilante. El óxido sólido tratado químicamente se usa en combinación con un compuesto de organoaluminio. En otro aspecto y en cualquier
25 realización, el metalloceno puede "activarse previamente" mediante alquilación antes de su uso en el sistema catalítico.

- El sistema catalítico comprende al menos un óxido sólido tratado químicamente que comprende al menos un óxido sólido tratado con al menos un anión que retira de electrones, en donde el óxido sólido puede comprender cualquier óxido que se caracterice por un área de superficie alta, y el anión aceptor de electrones puede comprender cualquier
30 anión que aumente la acidez del óxido sólido en comparación con el óxido sólido que no se trata con al menos un anión aceptor de electrones.

El sistema catalítico comprende un óxido sólido tratado químicamente que comprende un óxido sólido tratado con un anión que retira, en donde:

- 35 el óxido sólido se selecciona de sílice, alúmina, sílice-alúmina, fosfato de aluminio, heteropolitungstato, titania, zirconia, magnesita, boria, óxido de zinc, óxidos mixtos de los mismos o mezclas de los mismos; y

el anión aceptor de electrones se selecciona de fluoruro, cloruro, bromuro, fosfato, triflato, bisulfato, sulfato, fluorofosfato, fluorosulfato o cualquier combinación de los mismos.

También se describe en la presente memoria, que el sistema catalítico puede comprender un óxido sólido tratado químicamente que comprende un óxido sólido tratado con un anión aceptor de electrones, en donde:

- 40 el óxido sólido se selecciona de sílice, alúmina, sílice-alúmina, titania, zirconia, óxidos mixtos de los mismos o mezclas de los mismos; y

el anión aceptor de electrones se selecciona de fluoruro, cloruro, bisulfato, sulfato o cualquier combinación de los mismos.

- 45 En otro aspecto y en cualquier realización de esta descripción, el óxido sólido tratado químicamente puede ser alúmina fluorada, alúmina clorada, alúmina bromada, alúmina sulfatada, sílice-alúmina fluorada, sílice-alúmina clorada, sílice-alúmina bromada, sílice-alúmina sulfatada, sílice-zirconia fluorada, sílice-zirconia clorada, sílice-zirconia bromada, sílice-zirconia sulfatada, o cualquier combinación de las mismas; alternativamente, alúmina fluorada, alúmina clorada, alúmina sulfatada, sílice-alúmina fluorada, sílice-alúmina clorada, sílice-alúmina sulfatada, sílice-zirconia fluorada, sílice-zirconia sulfatada, o cualquier combinación de las mismas; alternativamente, alúmina fluorada; alternativamente, alúmina clorada; alternativamente, alúmina bromada; alternativamente, alúmina sulfatada; alternativamente, sílice-alúmina fluorada; alternativamente, sílice-alúmina clorada; alternativamente, sílice-alúmina bromada; alternativamente, sílice-alúmina sulfatada; alternativamente, sílice-zirconia fluorada; alternativamente, sílice-zirconia clorada; alternativamente, sílice-zirconia bromada; o alternativamente, sílice-zirconia sulfatada. Además, y en otro
50 aspecto más, el óxido sólido tratado químicamente puede comprender además un metal o ion metálico seleccionado de zinc, níquel, vanadio, plata, cobre, galio, estaño, tungsteno, molibdeno, o cualquier combinación de los mismos; alternativamente, zinc, níquel, vanadio, estaño o cualquier combinación de los mismos; alternativamente, zinc; alternativamente, níquel; alternativamente, vanadio; alternativamente, plata; alternativamente, cobre;
55

alternativamente, galio; alternativamente, estaño; alternativamente, tungsteno; o alternativamente, molibdeno.

Así, el óxido sólido tratado químicamente puede comprender un producto de contacto calcinado de al menos un óxido sólido con al menos un compuesto fuente de aniones aceptores de electrones. El compuesto de óxido sólido y la fuente de anión aceptor de electrones se describen independientemente en la presente memoria y pueden utilizarse en cualquier combinación para describir adicionalmente el óxido sólido tratado químicamente que comprende el producto de contacto de al menos un compuesto de óxido sólido y al menos una fuente de anión aceptor de electrones. Es decir, el óxido sólido tratado químicamente se proporciona al poner en contacto o tratar el óxido sólido con la fuente del anión aceptor de electrones. El compuesto de óxido sólido y la fuente de anión aceptor de electrones se describen independientemente en la presente memoria y pueden utilizarse en cualquier combinación para describir adicionalmente el óxido sólido tratado químicamente que comprende el producto de contacto de al menos un compuesto de óxido sólido y al menos una fuente de anión aceptor de electrones. En un aspecto, el compuesto de óxido sólido puede comprender, consistir esencialmente en, o consistir en, un óxido inorgánico. No se requiere que el compuesto de óxido sólido se calcine antes de ponerse en contacto con la fuente del anión aceptor de electrones. El producto de contacto puede calcinarse bien durante o después de la puesta en contacto del óxido sólido con la fuente del anión aceptor de electrones. En este aspecto, el compuesto de óxido sólido puede ser calcinado o no calcinado; alternativamente, calcinado; o alternativamente, no calcinado. En otro aspecto, el soporte activador puede comprender el producto de contacto de al menos un compuesto de óxido sólido calcinado y al menos una fuente del anión aceptor de electrones.

Si bien no tiene la intención de limitarse a la teoría, el óxido sólido tratado químicamente, también denominado soporte activador, exhibe acidez mejorada en comparación con el correspondiente compuesto de óxido sólido no tratado. El óxido sólido tratado químicamente también funciona como un activador catalítico comparado con el óxido sólido no tratado correspondiente. Mientras que el óxido sólido tratado químicamente puede activar el metaloceno en ausencia de activadores adicionales, se pueden utilizar activadores adicionales en el sistema catalítico. A modo de ejemplo, puede ser útil incluir un compuesto de organoaluminio en el sistema catalítico junto con el metaloceno y el óxido sólido tratado químicamente. La función de activación del soporte activador es evidente en la actividad aumentada del sistema catalítico como un todo, comparado con un sistema catalítico que contiene el óxido sólido no tratado correspondiente.

En un aspecto, el óxido sólido tratado químicamente de esta descripción puede comprender, consistir esencialmente en, o consistir en, un material de óxido inorgánico sólido, un material de óxido mixto o una combinación de materiales de óxido inorgánico, que se trata químicamente con un componente aceptor de electrones, y opcionalmente se trata con un metal; alternativamente, un material de óxido inorgánico sólido que se trata químicamente con un componente aceptor de electrones y opcionalmente se trata con un metal; alternativamente, un material de óxido mixto que se trata químicamente con un componente aceptor de electrones y opcionalmente se trata con un metal; o alternativamente, una combinación de materiales de óxido inorgánico, que se trata químicamente con un componente de aceptor de electrones, y opcionalmente se trata con un metal. Así, el óxido sólido de esta descripción abarca materiales de óxido (por ejemplo alúmina), compuestos de "óxidos mixtos" (por ejemplo sílice-alúmina) y combinaciones y mezclas de los mismos. Los compuestos de óxidos mixtos (por ejemplo sílice-alúmina) pueden ser fases químicas únicas o múltiples con más de un metal combinado con oxígeno para formar un compuesto de óxido sólido, y están abarcados por esta descripción. El material de óxido inorgánico sólido, el material de óxido mixto, la combinación de materiales de óxido inorgánico, el componente aceptor de electrones y el metal opcional se describen de forma independiente en la presente memoria y pueden utilizarse en cualquier combinación para describir adicionalmente el óxido sólido tratado químicamente.

En un aspecto de esta descripción y en cualquier realización, el óxido sólido tratado químicamente puede comprender además un metal o un ion metálico. En una realización, el metal o el metal del ion metálico puede comprender, consistir esencialmente en, o consistir en, zinc, níquel, vanadio, titanio, plata, cobre, galio, estaño, tungsteno, molibdeno o cualquier combinación de los mismos; alternativamente, zinc, níquel, vanadio, titanio o estaño, o cualquier combinación de los mismos; alternativamente, zinc, níquel, vanadio, estaño o cualquier combinación de los mismos. En algunas realizaciones, el metal o el metal del ion metálico puede comprender, consistir esencialmente en, o consistir en, zinc; alternativamente, níquel; alternativamente, vanadio; alternativamente, titanio; alternativamente, plata; alternativamente, cobre; alternativamente, galio; alternativamente, estaño; alternativamente, tungsteno; o alternativamente, molibdeno.

En un aspecto y cualquier realización, los óxidos sólidos tratados químicamente que comprenden además un metal o ion metálico incluyen, pero no se limitan a, alúmina clorada impregnada de zinc, alúmina fluorada impregnada de titanio, alúmina fluorada impregnada de zinc, sílice-alúmina clorada impregnada de zinc, sílice-alúmina fluorada impregnada de zinc, alúmina sulfatada impregnada de zinc, aluminato de zinc clorado, aluminato de zinc fluorado, aluminato de zinc sulfatado, o cualquier combinación de los mismos; alternativamente, el óxido sólido tratado químicamente puede ser alúmina fluorada, alúmina clorada, alúmina sulfatada, sílice-alúmina fluorada, sílice-alúmina clorada, sílice-alúmina sulfatada, sílice-zirconia fluorada, sílice-zirconia sulfatada, o cualquier combinación de los mismos. En algunas realizaciones, los óxidos sólidos tratados químicamente que además comprenden un metal o un ion metálico pueden comprender, consistir esencialmente en, o consistir en, alúmina clorada impregnada de zinc; alternativamente, alúmina fluorada impregnada de titanio; alternativamente, alúmina fluorada impregnada de zinc; alternativamente, sílice-alúmina clorada impregnada de zinc; alternativamente, sílice-alúmina fluorada impregnada de

zinc; alternativamente, alúmina sulfatada impregnada de zinc; alternativamente, aluminato de zinc clorado; alternativamente, aluminato de zinc fluorado; alternativamente, o aluminato de zinc sulfatado.

En otro aspecto y cualquier realización, el óxido sólido tratado químicamente de esta descripción puede comprender un óxido sólido de porosidad relativamente alta, que exhibe un comportamiento de ácido de Lewis o ácido de Bronsted.

5 El óxido sólido se puede tratar químicamente con un componente que retira de electrones, típicamente un anión aceptor de electrones, para formar un soporte activador. Aunque no se pretende estar limitado por la siguiente afirmación, se cree que el tratamiento del óxido inorgánico con un componente que retira de electrones incrementa o aumenta la acidez del óxido. Así, en un aspecto el soporte activador presenta acidez de Lewis o Bronsted que es típicamente mayor que la fuerza ácida de Lewis o Bronsted del óxido sólido no tratado o el soporte activador tiene un mayor número de sitios ácidos que el óxido sólido no tratado, o ambos. Un método para cuantificar la acidez de los materiales de óxido sólido tratados químicamente y no tratados es comparar las actividades de oligomerización de los óxidos tratados y no tratados en reacciones catalizadas por ácido.

15 En un aspecto y en cualquier realización, el óxido sólido tratado químicamente puede comprender, consistir esencialmente en, o consistir en, un óxido inorgánico sólido que comprende oxígeno y al menos un elemento seleccionado del Grupo 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14 o 15 de la tabla periódica, o que comprende oxígeno y al menos un elemento seleccionado de los elementos lantánidos o actínidos; alternativamente, el óxido sólido tratado químicamente puede comprender un óxido inorgánico sólido que comprende oxígeno y al menos un elemento seleccionado del Grupo 4, 5, 6, 12, 13 o 14 de la tabla periódica, o que comprende oxígeno y al menos un elemento seleccionado de los elementos lantánidos. (Véase: Hawley's Condensed Chemical Dictionary, 11^a Ed., John Wiley & Sons; 1995; Cotton, FA; Wilkinson, G.; Murillo, C.A.; y Bochmann; M. Advanced Inorganic Chemistry, 6^a Ed., Wiley-Interscience, 1999). En algunas realizaciones, el óxido inorgánico puede comprender oxígeno y al menos un elemento seleccionado de Al, B, Be, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, La, Mn, Mo, Ni, Sb, Si, Sn, Sr, Th, Ti, V, W, P, Y, Zn o Zr; alternativamente, el óxido inorgánico puede comprender oxígeno y al menos un elemento seleccionado de Al, B, Si, Ti, P, Zn o Zr.

25 En una realización, el óxido sólido utilizado en el óxido sólido tratado químicamente puede incluir, pero sin limitarse a, Al_2O_3 , B_2O_3 , BeO, Bi_2O_3 , CdO, Co_3O_4 , Cr_2O_3 , CuO, Fe_2O_3 , Ga_2O_3 , La_2O_3 , Mn_2O_3 , MoO_3 , NiO, P_2O_5 , Sb_2O_5 , SiO_2 , SnO_2 , SrO, ThO_2 , TiO_2 , V_2O_5 , WO_3 , Y_2O_3 , ZnO, ZrO_2 , óxidos mixtos de los mismos y combinaciones de los mismos; alternativamente, Al_2O_3 , B_2O_3 , SiO_2 , SnO_2 , TiO_2 , V_2O_5 , WO_3 , Y_2O_3 , ZnO, ZrO_2 , incluyendo óxidos mixtos de los mismos, y combinaciones de los mismos; alternativamente, Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 y similares, incluyendo óxidos mixtos de los mismos y combinaciones de los mismos. En algunas realizaciones, el óxido sólido utilizado en el óxido sólido tratado químicamente puede comprender, consistir esencialmente en, o consistir en, Al_2O_3 ; alternativamente, B_2O_3 ; alternativamente, BeO; alternativamente, Bi_2O_3 ; alternativamente, CdO; alternativamente, Co_3O_4 ; alternativamente, Cr_2O_3 ; alternativamente, CuO; alternativamente, Fe_2O_3 ; alternativamente, Ga_2O_3 ; alternativamente, La_2O_3 ; alternativamente, Mn_2O_3 ; alternativamente, MoO_3 ; alternativamente, NiO; alternativamente, P_2O_5 ; alternativamente, Sb_2O_5 ; alternativamente, SiO_2 ; alternativamente, SnO_2 ; alternativamente, SrO; alternativamente, ThO_2 ; alternativamente, TiO_2 ; alternativamente, V_2O_5 ; alternativamente, WO_3 ; alternativamente, Y_2O_3 ; alternativamente, ZnO; o alternativamente, ZrO_2 . En una realización, los óxidos mixtos que se pueden usar en el soporte activador de la presente descripción incluyen, pero no se limitan a, sílice-alúmina, sílice-titania, sílice-zirconia, zeolitas, minerales arcillosos, alúmina-titania, alúmina-zirconia y zinc-aluminato; alternativamente, sílice-alúmina, sílice-titania, sílice-zirconia, alúmina-titania, alúmina-zirconia y zinc-aluminato; alternativamente, sílice-alúmina, sílice-titania, sílice-zirconia y alúmina-titania. En algunas realizaciones, los óxidos mixtos que pueden usarse en el soporte activador de la presente descripción pueden comprender, consistir esencialmente en, o consistir en sílice-alúmina; alternativamente, sílice-titania; alternativamente, sílice-zirconia; alternativamente, zeolitas; alternativamente, minerales arcillosos; alternativamente, alúmina-titania; alternativamente, alúmina-zirconia; alternativamente, y zinc-aluminato. En algunas realizaciones, los aluminosilicatos tales como minerales arcillosos, aluminosilicato de calcio o aluminosilicato de sodio son óxidos útiles que pueden usarse en el soporte activador de la presente descripción.

50 El material de óxido sólido se trata químicamente poniéndolo en contacto con una fuente del anión aceptor de electrones. Además, el material de óxido sólido puede tratarse químicamente con un ion metálico si se desea, y calcinarse después para formar un óxido sólido tratado químicamente que contenga metal o que esté impregnado de metal. Alternativamente, un material de óxido sólido y una fuente del anión aceptor de electrones se pueden poner en contacto y calcinar simultáneamente. El método mediante el que el óxido se pone en contacto con el componente aceptor de electrones (por ejemplo una sal o un ácido de un anión aceptor de electrones), incluye, pero sin limitarse a, gelificación, co-gelificación, impregnación de un compuesto en otro y similares. Típicamente, siguiendo cualquier método de contacto, se puede calcinar la mezcla puesta en contacto de compuesto sólido, anión aceptor de electrones e ion metálico.

60 El componente aceptor de electrones utilizado para tratar el óxido puede ser cualquier componente que aumente la acidez de Lewis o Bronsted del óxido sólido durante el tratamiento. Según un aspecto, el componente aceptor de electrones puede ser un anión aceptor de electrones derivado de una sal, un ácido u otro compuesto, (por ejemplo un compuesto orgánico volátil) que sirve como fuente o precursor de este anión. En un aspecto, los aniones que retiran electrones incluyen, pero no se limitan a, sulfato, bisulfato, fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro, fluorosulfato, fluoroborato, fosfato, fluorofosfato, trifluoroacetato, triflato, fluorozirconato, fluorotitanato, trifluoroacetato, triflato y combinaciones de los mismos; alternativamente, sulfato, bisulfato, fluoruro, cloruro, fluorosulfato, fluoroborato, fosfato,

5 fluorofosfato, trifluoroacetato, triflato, fluorozirconato, fluorotitanato y combinaciones de los mismos; alternativamente, fluoruro, cloruro, bisulfato, sulfato, combinaciones de los mismos; alternativamente, sulfato, bisulfato y combinaciones de los mismos; alternativamente, fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro y combinaciones de los mismos; alternativamente, fluorosulfato, fluoroborato, trifluoroacetato, triflato, fluorozirconato, fluorotitanato, trifluoroacetato, triflato y combinaciones de los mismos; alternativamente, fluoruro, cloruro, combinaciones de los mismos; o alternativamente, bisulfato, sulfato, combinaciones de los mismos. En algunas realizaciones, el anión aceptor de electrones puede comprender, consistir esencialmente en, o consistir en, sulfato; alternativamente, bisulfato; alternativamente, fluoruro; alternativamente, cloruro; alternativamente, bromuro; alternativamente, yoduro; alternativamente, fluorosulfato; alternativamente, fluoroborato; alternativamente, fosfato; alternativamente, fluorofosfato; alternativamente, trifluoroacetato; alternativamente, triflato; alternativamente, fluorozirconato; alternativamente, fluorotitanato; alternativamente, trifluoroacetato; o alternativamente, triflato. Además, también pueden emplearse en la presente descripción otros compuestos iónicos o no iónicos que sirven como fuentes para estos aniones que retiran electrones.

15 Cuando el componente aceptor de electrones comprende una sal de un anión aceptor de electrones, el contraión o catión de esa sal puede seleccionarse de cualquier catión que permita que la sal revierta o se descomponga al ácido durante la calcinación. Los factores que dictan la idoneidad de la sal particular para servir como una fuente para el anión aceptor de electrones incluyen, pero no se limitan a, la solubilidad de la sal en el disolvente deseado, la ausencia de reactividad adversa del catión, los efectos de emparejamiento de iones entre el catión y el anión, las propiedades higroscópicas conferidas a la sal por el catión y similares, y la estabilidad térmica del anión. En un aspecto, los cationes adecuados en la sal del anión aceptor de electrones incluyen, pero no se limitan a, amonio, trialkil amonio, tetraalkil amonio, tetraalkil fosfonio, H⁺ y [H(OEt₂)₂]⁺; alternativamente, amonio; alternativamente, trialkilamónio; alternativamente, tetraalkil amonio; alternativamente, tetraalkil fosfonio; alternativamente, H⁺; o alternativamente, [H(OEt₂)₂]⁺

25 Además, se pueden usar combinaciones de uno o más aniones aceptores de electrones diferentes, en proporciones variadas, para adaptar la acidez específica del soporte activador hasta el nivel deseado. Las combinaciones de componentes que retiran electrones pueden ponerse en contacto con el material óxido simultáneamente o individualmente, y en cualquier orden que ofrezca la acidez deseada del óxido sólido tratado químicamente. Por ejemplo, un aspecto de esta descripción es el empleo de dos o más compuestos fuente del anión aceptor de electrones en dos o más etapas de poner en contacto separadas. En un aspecto no limitante de dicho proceso mediante el que se prepara un óxido sólido tratado químicamente puede ser como sigue: un compuesto de óxido sólido seleccionado, o una combinación de óxidos sólidos, se pone en contacto con un primer compuesto fuente del anión aceptor de electrones para formar una primera mezcla, esta primera mezcla se calina después, la primera mezcla calcinada se pone en contacto después con un segundo compuesto fuente del anión aceptor de electrones para formar una segunda mezcla, seguido de calcinar dicha segunda mezcla para formar un compuesto de óxido sólido tratado. En dicho proceso, el primer y el segundo compuesto fuente del anión aceptor de electrones son típicamente compuestos diferentes, aunque puede ser el mismo compuesto.

Según otro aspecto de la descripción, el soporte activador de óxido sólido (óxido sólido tratado químicamente) se puede producir por un proceso que comprenda:

- 1) poner en contacto un compuesto de óxido sólido con al menos un compuesto fuente del anión aceptor de electrones para formar una primera mezcla; y
- 2) calcinar la primera mezcla para formar el soporte activador de óxido sólido.

En otro aspecto de esta descripción, el soporte activador de óxido sólido (óxido sólido tratado químicamente) se puede producir por un proceso que comprenda:

- 1) poner en contacto al menos un compuesto de óxido sólido con un primer compuesto fuente del anión aceptor de electrones para formar una primera mezcla;
- 2) calcinar la primera mezcla para producir una primera mezcla calcinada;
- 3) poner en contacto la primera mezcla calcinada con un segundo compuesto fuente del anión aceptor de electrones para formar una segunda mezcla; y
- 4) calcinar la segunda mezcla para formar el soporte activador de óxido sólido.

El soporte activador de óxido sólido a veces se puede denominar simplemente como un compuesto de óxido sólido tratado.

En otro aspecto de esta descripción, el óxido sólido tratado químicamente puede producirse o formarse poniendo en contacto al menos un óxido sólido con al menos un compuesto fuente del anión aceptor de electrones, en donde el al menos un compuesto de óxido sólido se calina antes, durante, o después de ponerse en contacto con la fuente del anión aceptor de electrones, y en donde hay una ausencia sustancial de aluminóxanos y organoboratos. En una realización, el óxido sólido tratado químicamente puede producirse o formarse poniendo en contacto al menos un óxido sólido con al menos un compuesto fuente del anión aceptor de electrones, en donde el al menos un compuesto

de óxido sólido se calcina antes de poner en contacto la fuente del anión aceptor de electrones, y en donde hay una ausencia sustancial de aluminóxanos y organoboratos; o alternativamente, al poner en contacto al menos un óxido sólido con al menos un compuesto fuente del anión aceptor de electrones, en donde el al menos un compuesto de óxido sólido se calcina durante el contacto con la fuente del anión aceptor de electrones, y en donde hay una ausencia sustancial de aluminóxanos y organoboratos; o alternativamente, poniendo en contacto al menos un óxido sólido con al menos un compuesto fuente del anión aceptor de electrones, en donde el al menos un compuesto de óxido sólido se calcina después de ponerse en contacto con la fuente del anión aceptor de electrones, y en donde hay una ausencia sustancial de aluminóxanos y organoboratos

En un aspecto de esta descripción, una vez que el óxido sólido ha sido tratado y secado, puede calcinarse posteriormente. La calcinación del óxido sólido tratado se realiza generalmente en una atmósfera ambiente; o alternativamente, en una atmósfera ambiente seca. El óxido sólido se puede calcinar a una temperatura de 200 °C a 900 °C; o alternativamente, de 300 °C a 800 °C; o alternativamente, de 400 °C a 700 °C; o alternativamente, de 350 °C a 550 °C. El período de tiempo en el que el óxido sólido se mantiene a la temperatura de calcinación puede ser de 1 minuto a 100 horas; o alternativamente, de 1 hora a 50 horas; o alternativamente, de 3 horas a 20 horas; o alternativamente, de 1 a 10 horas.

Además, puede usarse cualquier tipo de atmósfera adecuada durante la calcinación. Generalmente, la calcinación se lleva a cabo en una atmósfera oxidante, tal como aire. Alternativamente, puede usarse una atmósfera inerte, tal como nitrógeno o argón, o una atmósfera reductora, tal como hidrógeno o monóxido de carbono. En una realización, la atmósfera utilizada para la calcinación puede comprender, o consistir esencialmente en aire, nitrógeno, argón, hidrógeno o monóxido de carbono, o cualquier combinación de los mismos; o alternativamente, nitrógeno, argón, hidrógeno, monóxido de carbono, o cualquier combinación de los mismos; o alternativamente, aire; o alternativamente, nitrógeno; o alternativamente, argón; o alternativamente, hidrógeno; o alternativamente, monóxido de carbono.

En otro aspecto y en cualquier realización de la descripción, el componente de óxido sólido usado para preparar el óxido sólido tratado químicamente puede tener un volumen de poro mayor que 0,1 cc/g. En otro aspecto, el componente de óxido sólido puede tener un volumen de poro mayor que 0,5 cc/g; o alternativamente, mayor que 1,0 cc/g. En otro aspecto más, el componente de óxido sólido puede tener un área superficial de 100 a 1000 m²/g. En otro aspecto, el componente de óxido sólido puede tener un área superficial de 200 a 800 m²/g; o alternativamente, de 250 a 600 m²/g.

El material de óxido sólido puede tratarse con una fuente de ion haluro, ion sulfato o una combinación de los mismos, y tratarse opcionalmente con un ion metálico, y después calcinarse para proporcionar el óxido sólido tratado químicamente en la forma de un sólido particulado. En un aspecto, el material de óxido sólido se trata con una fuente de sulfato (denominada un "agente sulfatante"), una fuente de ion bromuro (denominada un "agente bromante"), una fuente de ion cloruro (denominada un "agente clorante"), una fuente de ion fluoruro (denominada un "agente fluorante") o cualquier combinación de los mismos, y calcinarse para proporcionar el activador de óxido sólido. En otro aspecto, los soportes activadores ácidos útiles pueden comprender, consistir esencialmente en, o consistir en, alúmina yodada, alúmina bromada, alúmina clorada, alúmina fluorada, alúmina sulfatada, alúmina fosfatada, sílice-alúmina yodada, sílice-alúmina bromada, sílice-alúmina clorada, sílice-alúmina fluorada, sílice-alúmina sulfatada, sílice-alúmina fosfatada, sílice-zirconia yodada, sílice-zirconia bromada, sílice-zirconia clorada, sílice-zirconia fluorada, sílice-zirconia sulfatada, sílice-zirconia fosfatada, arcilla pilareada (por ejemplo, una montmorillonita pilareada) tratada con yoduro, bromuro, cloruro, fluoruro, sulfato o fosfato, un aluminofosfato (por ejemplo, un tamiz molecular) tratado con yoduro, bromuro, cloruro, fluoruro, sulfato o fosfato, o cualquier combinación de estos soportes activadores ácidos. Además, cualquiera de los soportes activadores puede tratarse opcionalmente con un ion metálico, como se proporciona en la presente memoria.

Alternativamente, los soportes activadores ácidos útiles pueden comprender, consistir esencialmente en, o consistir en, alúmina clorada, alúmina fluorada, alúmina sulfatada, alúmina fosfatada, sílice-alúmina clorada, sílice-alúmina fluorada, sílice-alúmina sulfatada, sílice-zirconio clorado, sílice-zirconia fluorada, sílice-zirconia sulfatada, un aluminofosfato tratado con sulfato, fluoruro o cloruro, o cualquier combinación de estos soportes activadores ácidos. Además, el óxido sólido puede tratarse con más de un anión aceptor de electrones, por ejemplo, el soporte activador ácido puede ser o puede comprender, consistir esencialmente en, o consistir en, un aluminofosfato o aluminosilicato tratado con sulfato y fluoruro, sílice-alúmina tratada con fluoruro y cloruro; o alúmina tratada con fosfato y fluoruro.

Alternativamente y en otro aspecto, los soportes activadores ácidos útiles pueden comprender, consistir esencialmente en, o consistir en, alúmina fluorada, alúmina sulfatada, sílice-alúmina fluorada, sílice-alúmina sulfatada, sílice-zirconia fluorada, sílice-zirconia sulfatada o alúmina fosfatada, o cualquier combinación de estos soportes activadores ácidos. En otro aspecto más, los soportes activadores ácidos útiles pueden comprender, consistir esencialmente en, o consistir en, alúmina yodada; o alternativamente, alúmina bromada; o alternativamente, alúmina clorada; o alternativamente, alúmina fluorada; o alternativamente, alúmina sulfatada; o alternativamente, alúmina fosfatada; o alternativamente, sílice-alúmina yodada; o alternativamente, sílice-alúmina bromada; o alternativamente, sílice-alúmina clorada; o alternativamente, sílice-alúmina fluorada; o alternativamente, sílice-alúmina sulfatada; o alternativamente, sílice-alúmina fosfatada; o alternativamente, sílice-zirconia yodada; o alternativamente, bromuro de sílice-zirconia; o alternativamente, sílice clorada-zirconia; o alternativamente, sílice fluorada-zirconia; o alternativamente, sílice-zirconia sulfatada; o alternativamente, sílice-zirconia fosfatada; o alternativamente, una arcilla pilareada (por ejemplo, una montmorillonita pilareada);

alternativamente, una arcilla pilareada yodada; alternativamente, una arcilla pilareada bromada; alternativamente, una arcilla pilareada clorada; alternativamente, una arcilla pilareada fluorada; alternativamente, una arcilla pilareada sulfatada; alternativamente, una arcilla pilareada fosfatada; alternativamente, un aluminofosfato yodado; alternativamente, un aluminofosfato bromado; alternativamente, un aluminofosfato clorado; alternativamente, un aluminofosfato fluorado; alternativamente, un aluminofosfato sulfatado; alternativamente, un aluminofosfato fosfatado; o cualquier combinación de estos soportes activadores ácidos. De nuevo, cualquiera de los soportes activadores descritos en la presente memoria puede tratarse opcionalmente con un ion metálico.

En un aspecto de esta descripción, el óxido sólido tratado químicamente puede comprender, consistir esencialmente en, o consistir en, un óxido sólido fluorado en forma de un sólido particulado, donde una fuente de ion fluoruro se añade al óxido sólido por tratamiento con un agente fluorante El ion cloruro puede añadirse al óxido formando una suspensión de sólidos del óxido en un disolvente adecuado. En una realización, el disolvente puede ser alcohol, agua o una combinación de los mismos; alternativamente, alcohol; o alternativamente, agua. En una realización, los alcoholes adecuados pueden tener de uno a tres alcoholes de carbono debido a su volatilidad y baja tensión superficial. En otro aspecto de la presente descripción el óxido sólido puede tratarse con un agente fluorante durante la etapa de calcinación. Puede usarse cualquier agente fluorante capaz servir como una fuente y ponerse en contacto completamente con el óxido sólido durante la etapa de calcinación. En una realización no limitante, los agentes fluorantes que se pueden usar en esta descripción incluyen, pero no se limitan a, ácido fluorhídrico (HF), fluoruro de amonio (NH_4F), bifluoruro de amonio (NH_4HF_2), tetrafluoroborato de amonio (NH_4BF_4), silicofluoruro de amonio (hexafluorosilicato) ($(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$), hexafluorofosfato de amonio (NH_4PF_6) y combinaciones de los mismos; alternativamente, ácido fluorhídrico (HF), fluoruro de amonio (NH_4F), bifluoruro de amonio (NH_4HF_2), tetrafluoroborato de amonio (NH_4BF_4) y combinaciones de los mismos. En otras realizaciones no limitantes, los agentes fluorantes pueden comprender, consistir esencialmente en, o consistir en ácido fluorhídrico (HF); alternativamente, fluoruro de amonio (NH_4F); alternativamente, bifluoruro de amonio (NH_4HF_2); alternativamente, tetrafluoroborato de amonio (NH_4BF_4); alternativamente, silicofluoruro de amonio (hexafluorosilicato) ($(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$); o alternativamente, hexafluorofosfato de amonio (NH_4PF_6). Por ejemplo, puede usarse bifluoruro de amonio (NH_4HF_2) como el agente fluorante, debido a su facilidad de uso y disponibilidad.

En otro aspecto de la presente descripción, el óxido sólido puede tratarse con un agente fluorante durante la etapa de calcinación. Puede usarse cualquier agente fluorante capaz de ponerse en contacto completamente con el óxido sólido durante la etapa de calcinación. Por ejemplo, además de los agentes fluorantes descritos previamente, pueden usarse agentes fluorantes orgánicos volátiles. Agentes fluorantes orgánicos volátiles útiles en este aspecto de la descripción incluyen, pero no se limitan, freones, perfluorohexano, perfluorobenceno, fluorometano, trifluoroetanol combinaciones de los mismos. En algunas realizaciones, el agente fluorante volátil puede comprender, consistir esencialmente en, o consistir en, un freón; alternativamente, perfluorohexano; alternativamente, perfluorobenceno; alternativamente, fluorometano; o alternativamente, trifluoroetanol. El fluoruro de hidrógeno gaseoso o el flúor en sí también se pueden usar con el óxido sólido que es fluorado durante la calcinación. Un método conveniente para poner en contacto el óxido sólido con el agente fluorante es vaporizar un agente fluorante en una corriente de gas usada para fluidizar el óxido sólido durante la calcinación.

De manera similar, en otro aspecto de esta descripción, el óxido sólido tratado químicamente puede comprender, consistir esencialmente en, o consistir en, un óxido sólido clorado en forma de un sólido particulado, donde se añade una fuente de ion cloruro al óxido sólido por tratamiento con un agente de clorante. El ion cloruro puede añadirse al óxido formando una suspensión del óxido sólido en un disolvente adecuado. En una realización, el disolvente puede ser alcohol, agua o una combinación de los mismos; alternativamente, alcohol; o alternativamente, agua. En una realización, los alcoholes adecuados pueden tener de uno a tres alcoholes de carbono debido a su volatilidad y baja tensión superficial. En otro aspecto de la presente descripción, el óxido sólido puede tratarse con un agente clorante durante la etapa de calcinación. Puede usarse cualquier agente clorante capaz de servir como una fuente de cloruro y ponerse en contacto completamente con el óxido sólido durante la etapa de calcinación. En una realización no limitante, pueden usarse agentes clorantes orgánicos volátiles. En algunas realizaciones, los agentes de cloración orgánicos volátiles incluyen, pero no se limitan a, freones que contienen cloruro, perclorobenceno, clorometano, diclorometano, tricloroetano, tetracloroetileno, cloroformo, tetracloruro de carbono, tricloroetanol o cualquier combinación de los mismos. En algunas realizaciones, los agentes clorantes orgánicos volátiles pueden comprender, consistir esencialmente en, o consistir en, freones que contienen cloruro; alternativamente, perclorobenceno; alternativamente, clorometano; alternativamente, diclorometano; alternativamente, cloroformo; alternativamente, tetracloruro de carbono; o alternativamente, tricloroetanol. También se puede usar cloruro de hidrógeno gaseoso o cloro en sí mismo con el óxido sólido durante la calcinación. Un método conveniente para poner en contacto el óxido con el agente clorante es vaporizar un agente clorante en una corriente de gas usada para fluidizar el óxido sólido durante la calcinación.

En todavía otro aspecto, el óxido sólido tratado químicamente puede comprender, consistir esencialmente en, o consistir en, un óxido sólido bromado en forma de un sólido particulado, donde se añade una fuente de ion bromuro al óxido sólido mediante tratamiento con un agente bromante El ion bromuro puede añadirse al óxido formando una suspensión del óxido sólido en un disolvente adecuado. En una realización, el disolvente bromante puede ser alcohol, agua o una combinación de los mismos; alternativamente, alcohol; o alternativamente, agua. En una realización, los alcoholes adecuados pueden tener de uno a tres alcoholes de carbono debido a su volatilidad y baja tensión superficial. En otro aspecto de la presente descripción, el óxido sólido puede tratarse con un agente bromante durante la etapa

de calcinación. Se puede usar cualquier agente bromante capaz de servir como fuente de bromuro y ponerse en contacto completamente con el óxido sólido durante la etapa de calcinación. En una realización no limitante, se pueden usar agentes de bromuro orgánicos volátiles. En algunas realizaciones, los agentes de cloración orgánicos volátiles incluyen, pero no se limitan a, freones que contienen bromuro, bromometano, dibromometano, tribromoetano, tetrabromoetileno, bromoformo, tetrabromuro de carbono, tribromoetanol o cualquier combinación de los mismos. En algunas realizaciones, los agentes de cloración orgánicos volátiles pueden comprender, consistir esencialmente en, o consistir en freones que contienen bromuro; alternativamente, bromometano; alternativamente, dibromometano; alternativamente, bromoformo; alternativamente, tetrabromuro de carbono; o alternativamente, tribromoetanol. El bromuro de hidrógeno gaseoso o el bromo en sí también se pueden usar con el óxido sólido durante la calcinación. Un método conveniente para poner en contacto el óxido con el agente bromante es vaporizar un agente bromante en una corriente de gas usada para fluidizar el óxido sólido durante la calcinación.

En un aspecto, la cantidad de ion fluoruro, ion cloruro o ion bromuro presente antes de la calcinación del óxido sólido es generalmente del 2 al 50% en peso, donde los porcentajes en peso se basan en el peso del óxido sólido, antes de la calcinación. En otro aspecto, la cantidad de ion fluoruro o cloruro presente antes de calcinar el óxido sólido es del 3 al 25% en peso; alternativamente, del 4 al 20% en peso. Una vez impregnado con haluro, el óxido sólido halurado se puede secar por cualquier método conocido en la técnica, que incluye, pero no se limita a, filtración por succión seguida de evaporación, secado a vacío, secado por pulverización y similares. En una realización, la etapa de calcinación puede iniciarse sin secar el óxido sólido impregnado.

En un aspecto, la sílice-alúmina, o una combinación de los mismos se puede utilizar como material de óxido sólido. La sílice-alúmina usada para preparar la sílice-alúmina tratada generalmente puede tener un volumen de poro mayor que 0,5 cc/g. En un aspecto, el volumen de poro puede ser mayor que 0,8 cc/g; alternativamente, mayor que 1 cc/g. Además, la sílice-alúmina puede tener un área superficial mayor que 100 m²/g. En un aspecto, el área superficial es mayor que 250 m²/g; alternativamente, mayor que 350 m²/g. Generalmente, la sílice-alúmina tiene un contenido de alúmina del 5 al 95%. En un aspecto, el contenido de sílice-alúmina puede ser del 5 al 50%; alternativamente, del 8% al 30% de alúmina en peso. En otros aspectos más, el componente de óxido sólido puede comprender alúmina sin sílice o sílice sin alúmina.

En otro aspecto, el óxido sólido tratado químicamente puede comprender, consistir esencialmente en, o consistir en, un óxido sólido sulfatado en forma de un sólido particulado, donde se añade una fuente de iones sulfato al óxido sólido por tratamiento con un agente sulfactante. El óxido sólido sulfatado puede comprender sulfato y un componente de óxido sólido, cualquier componente de óxido sólido descrito (por ejemplo, alúmina o sílice-alúmina), en forma de un sólido particulado. El óxido sólido sulfatado puede tratarse adicionalmente con un ion metálico si se desea, de modo que el óxido sólido sulfatado calcinado puede comprender un metal. En un aspecto, el óxido sólido sulfatado puede comprender sulfato y alúmina; alternativamente, el óxido sólido sulfatado puede comprender sulfato y sílice-alúmina. En un aspecto de esta descripción, la alúmina sulfatada se forma mediante un proceso en donde la alúmina o alúmina de sílice se trata con una fuente de sulfato. Se puede utilizar cualquier fuente de sulfato capaz de ponerse en contacto completamente con el óxido sólido. En una realización, la fuente de sulfato puede incluir, pero no se limita a, ácido sulfúrico o una sal que contiene sulfato (por ejemplo, sulfato de amonio). En un aspecto, este proceso puede realizarse formando una suspensión del óxido sólido en un disolvente adecuado. En una realización, el disolvente puede ser alcohol, agua o una combinación de los mismos; alternativamente, alcohol; o alternativamente, agua. En una realización, los alcoholes adecuados pueden tener de uno a tres alcoholes de carbono debido a su volatilidad y baja tensión superficial.

En un aspecto y en cualquier realización de la descripción, la cantidad de ion sulfato presente antes de la calcinación es generalmente de 0,5 partes en peso a 100 partes en peso de ion sulfato a 100 partes en peso de óxido sólido. En otro aspecto, la cantidad de ion sulfato presente antes de la calcinación es generalmente de 1 parte en peso a 50 partes en peso de ion sulfato a 100 partes en peso de óxido sólido; alternativamente, de 5 partes en peso a 30 partes en peso de ion sulfato a 100 partes en peso de óxido sólido. Una vez impregnado con sulfato, el óxido sulfatado puede secarse por cualquier método conocido en la técnica, que incluye, pero no se limita a, filtración con succión seguido de evaporación, secado a vacío, secado por pulverización, y similares. En una realización, la etapa de calcinación puede iniciarse sin secar el óxido sólido impregnado.

En todavía otro aspecto, el óxido sólido tratado químicamente puede comprender, consistir esencialmente en, o consistir en, un óxido sólido fosfatado en forma de un sólido particulado, donde se añade una fuente de ion fosfato al óxido sólido mediante tratamiento con un agente fosfatante. El óxido sólido fosfatado puede comprender fosfato y cualquier componente de óxido sólido descrito (por ejemplo, alúmina o sílice-alúmina), en forma de un sólido particulado. El óxido sólido fosfatado puede tratarse adicionalmente con un ion metálico si se desea, de modo que el óxido sólido fosfatado calcinado pueda comprender un metal. En un aspecto, el óxido sólido fosfatado puede comprender fosfato y alúmina; alternativamente fosfato y sílice-alúmina. En un aspecto de esta descripción, la alúmina fosfatada se forma mediante un proceso en donde la alúmina o sílice-alúmina se trata con una fuente de fosfato. Se puede utilizar cualquier fuente de fosfato capaz de ponerse en contacto completamente con el óxido sólido. En una realización, la fuente de fosfato puede incluir, pero no se limita a, ácido fosfórico, ácido fosforoso o una sal que contiene fosfato (por ejemplo, fosfato de amonio). En un aspecto, este proceso puede realizarse formando una suspensión del óxido sólido en un disolvente adecuado. En una realización, el disolvente puede ser alcohol, agua o una combinación de los mismos; alternativamente, alcohol; o alternativamente, agua. En una realización, los alcoholes adecuados

pueden tener de uno a tres alcoholes de carbono debido a su volatilidad y baja tensión superficial.

En un aspecto y en cualquier realización de la descripción, la cantidad de ion fosfato presente antes de la calcinación es generalmente de 0,5 partes en peso a 100 partes en peso de ion fosfato a 100 partes en peso de óxido sólido. En otro aspecto, la cantidad de ion fosfato presente antes de la calcinación es generalmente de 1 parte en peso a 50 partes en peso de ion fosfato a 100 partes en peso de óxido sólido; alternativamente, de 5 partes en peso a 30 partes en peso de ion fosfato a 100 partes en peso de óxido sólido. Una vez impregnado con sulfato, el óxido sólido de fosfato se puede secar por cualquier método conocido en la técnica, que incluye, pero no se limita a, filtración por succión seguida de evaporación, secado a vacío, secado por pulverización y similares. En una realización, la etapa de calcinación puede iniciarse sin secar el óxido sólido impregnado.

Además de tratarse con un componente aceptor de electrones (por ejemplo, iones de haluro o sulfato), el óxido inorgánico sólido de esta descripción puede tratarse opcionalmente con una fuente de metal. En una realización, la fuente de metal puede ser una sal metálica o un compuesto que contiene metal. En un aspecto de la descripción, la sal metálica del compuesto que contiene metal puede añadirse o impregnarse sobre el óxido sólido en forma de disolución y convertirse en el metal soportado tras la calcinación. En consecuencia, el metal impregnado sobre el óxido inorgánico sólido puede comprender, consistir esencialmente en, o consistir en, zinc, titanio, níquel, vanadio, plata, cobre, galio, estaño, tungsteno, molibdeno o una combinación de los mismos; alternativamente, zinc, titanio, níquel, vanadio, plata, cobre, estaño, o cualquier combinación de los mismos; alternativamente, zinc, níquel, vanadio, estaño o cualquier combinación de los mismos. En una realización, el metal impregnado sobre el óxido inorgánico sólido puede comprender, consistir esencialmente en, o consistir en, zinc; alternativamente, titanio; alternativamente, níquel; alternativamente, vanadio; alternativamente, plata; alternativamente, cobre; alternativamente, galio; alternativamente, estaño; alternativamente, tungsteno; o alternativamente, molibdeno. En algunas realizaciones, el zinc se puede usar para impregnar el óxido sólido porque proporciona una buena actividad catalítica y un bajo coste. El óxido sólido puede tratarse con sales metálicas o compuestos que contienen metales antes, después o al mismo tiempo que el óxido sólido se trata con el anión aceptor de electrones; alternativamente, antes de que el óxido sólido se trate con el anión aceptor de electrones; alternativamente, después de que el óxido sólido se trate con el anión aceptor de electrones; o alternativamente, al mismo tiempo que el óxido sólido se trata con el anión aceptor de electrones.

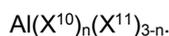
Además, puede usarse cualquier método para impregnar el material de óxido sólido con un metal. El método mediante el que el óxido se pone en contacto con una fuente de metal (por ejemplo una sal metálica o compuesto que contiene metal), incluye, pero no se limita a, gelificación, co-gelificación, e impregnación de un compuesto en otro. Después de cualquier método de puesta en contacto, la mezcla puesta en contacto de óxido sólido, anión aceptor de electrones y el ion metálico se calcina típicamente. Alternativamente, un óxido sólido, una fuente del anión aceptor de electrones y la sal metálica o el compuesto que contiene metal se ponen en contacto y se calcinan simultáneamente.

En un aspecto, el metaloceno o la combinación de metalocenos pueden ponerse en contacto previamente con un monómero de alfa olefina y/o un compuesto de organoaluminio durante un primer periodo de tiempo antes de poner en contacto esta mezcla con el óxido sólido tratado químicamente. Una vez que la mezcla puesta en contacto previamente del metaloceno, el monómero de alfa olefina y/o el compuesto de organoaluminio se pone en contacto con el óxido sólido tratado químicamente, la composición que comprende además el óxido sólido tratado químicamente se denomina mezcla "puesta en contacto posteriormente". La mezcla puesta en contacto posteriormente puede dejarse permanecer en contacto adicional durante un segundo periodo de tiempo antes de cargarla en el reactor en el que se efectuará el proceso de oligomerización.

Se han descrito varios óxidos sólidos tratados químicamente y varios procesos para preparar óxidos sólidos tratados químicamente que pueden emplearse en esta descripción. Las siguientes patentes de EE. UU. y solicitudes de patente de EE. UU. publicadas proporcionan dicha descripción: 6,107,230, 6,165,929, 6,294,494, 6,300,271, 6,316,553, 6,355,594, 6,376,415, 6,391,816, 6,395,666, 6,524,987, 6,548,441, 6,750,302, 6,831,141, 6,936,667, 6,992,032, 7,601,665, 7,026,494, 7,148,298, 7,470,758, 7,517,939, 7,576,163, 7,294,599, 7,629,284, 7,501,372, 7,041,617, 7,226,886, 7,199,073, 7,312,283, 7,619,047, y 2010/0076167, entre otras patentes.

Compuestos de organoaluminio

Un aspecto de esta descripción proporciona un método de oligomerización que comprende (o un método para producir un PAO que comprende una etapa de) poner en contacto un monómero de alfa olefina y un sistema catalítico que comprende un metaloceno. El sistema catalítico comprende un primer activador y un segundo activador. El primer activador comprende un óxido sólido tratado químicamente con un anión aceptor de electrones. Según la invención, el sistema catalítico comprende, en combinación con el óxido sólido tratado químicamente y cualquier otro(s) activador(es), al menos un compuesto de organoaluminio. El sistema catalítico puede comprender, consistir esencialmente en, o consistir en un metaloceno, un primer activador que comprende un óxido sólido tratado químicamente y un segundo activador que comprende un compuesto de organoaluminio. En un aspecto, los compuestos de organoaluminio que se pueden usar en el sistema catalítico de esta descripción incluyen, pero no se limitan a, compuestos que tienen la fórmula:



- Cada X^{10} es independientemente un grupo hidrocarbilo de C_1 a C_{20} ; alternativamente, un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{10} ; alternativamente, un grupo arilo C_6 a C_{20} ; alternativamente, un grupo arilo C_6 a C_{10} ; alternativamente, un grupo alquilo C_1 a C_{20} o un grupo alquilo C_1 a C_{10} ; o alternativamente, un grupo alquilo C_1 a C_5 . Cada X^{11} es independientemente un haluro, un hidruro o un grupo hidrocarbóxido de C_1 a C_{20} (también denominado grupo hidrocarboxi); alternativamente, un haluro, un hidruro o un grupo hidrocarbóxido de C_1 a C_{10} ; alternativamente, un haluro, un hidruro, o un grupo arilóxido de C_6 a C_{20} (también denominado como un aróxido o grupo aroxi); alternativamente, un haluro, un hidruro, o un grupo arilóxido de C_6 a C_{10} ; alternativamente, un haluro, un hidruro, o un grupo alcóxido de C_1 a C_{20} (también denominado como un grupo alcoxi); alternativamente, un haluro, un hidruro o un grupo alcóxido de C_1 a C_{10} ; alternativamente, un haluro, un hidruro, o un grupo alcóxido de C_1 a C_5 ; alternativamente, un haluro; alternativamente, un hidruro; alternativamente, un grupo hidrocarbóxido de C_1 a C_{20} ; alternativamente, un grupo hidrocarbóxido de C_1 a C_{10} ; alternativamente, un grupo arilóxido de C_6 a C_{20} ; alternativamente, un grupo arilóxido de C_6 a C_{10} ; alternativamente, un grupo alcóxido de C_1 a C_{20} ; alternativamente, un grupo alcóxido de C_1 a C_{10} ; alternativamente, un grupo alcóxido de C_1 a C_5 . n es un número (entero o de lo contrario) del 1 al 3, inclusive; alternativamente, aproximadamente 1,5, alternativamente, o alternativamente, 3.
- En una realización, cada grupo o grupos alquilo del compuesto de organoaluminio que tiene la fórmula $Al(X^{10})_n(X^{11})_{3-n}$ puede ser independientemente un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo, un grupo butilo, un grupo pentilo, un grupo hexilo, un grupo heptilo o un grupo octilo; alternativamente, un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo butilo, un grupo hexilo o un grupo octilo. En algunas realizaciones, cada grupo o grupos alquilo del compuesto de organoaluminio que tiene la fórmula $Al(X^{10})_n(X^{11})_{3-n}$ puede ser independientemente un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo n-propilo, un n-grupo butilo, un grupo isobutilo, un grupo n-hexilo o un grupo n-octilo; alternativamente, un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo n-butilo o un grupo iso-butilo; alternativamente, un grupo metilo; alternativamente, un grupo etilo; alternativamente, un grupo n-propilo; alternativamente, un grupo n-butilo; alternativamente, un grupo isobutilo; alternativamente, un grupo n-hexilo; o alternativamente, un grupo n-octilo. En una realización, cada grupo arilo del compuesto de organoaluminio que tiene la fórmula $Al(X^{10})_n(X^{11})_{3-n}$ puede ser independientemente un grupo fenilo o un grupo fenilo sustituido; alternativamente, un grupo fenilo; o alternativamente, un grupo fenilo sustituido.
- En una realización, cada haluro del compuesto de organoaluminio que tiene la fórmula $Al(X^{10})_n(X^{11})_{3-n}$ puede ser independientemente un fluoruro, cloruro, bromuro o yoduro. En algunas realizaciones, cada haluro del compuesto de organoaluminio que tiene la fórmula $Al(X^{10})_n(X^{11})_{3-n}$ puede ser independientemente un fluoruro; alternativamente, cloruro; alternativamente, bromuro; o alternativamente, yoduro.
- En una realización, cada alcóxido del compuesto de organoaluminio que tiene la fórmula $Al(X^{10})_n(X^{11})_{3-n}$ puede ser independientemente un grupo metoxi, un grupo etoxi, un grupo propoxi, un grupo butoxi, un grupo pentoxi, un grupo hexoxi, un grupo heptoxi o un grupo octoxi; alternativamente, un grupo metoxi, un grupo etoxi, un grupo butoxi, un grupo hexoxi o un grupo octoxi. En algunas realizaciones, el grupo alcoxi puede ser independientemente un grupo metoxi, un grupo etoxi, un grupo n-propoxi, un grupo n-butoxi, un grupo iso-butoxi, un grupo n-hexoxi o un grupo n-octoxi; alternativamente, un grupo metoxi, un grupo etoxi, un grupo n-butoxi o un grupo iso-butoxi; alternativamente, un grupo metoxi; alternativamente, un grupo etoxi; alternativamente, un grupo n-propoxi; alternativamente, un grupo n-butoxi; alternativamente, un grupo iso-butoxi; alternativamente, un grupo n-hexoxi; o alternativamente, un grupo n-octoxi. En una realización, cada arilóxido del compuesto de organoaluminio que tiene la fórmula $Al(X^{10})_n(X^{11})_{3-n}$ puede ser independientemente un fenóxido o un fenóxido sustituido; alternativamente, un fenóxido; o alternativamente, un fenóxido sustituido.
- En una realización, el compuesto de organoaluminio que puede utilizarse en cualquier aspecto o realización de esta descripción puede comprender, consistir esencialmente en, o consistir en, trialquilaluminio, un haluro de dialquilaluminio, un dihaluro de alquilaluminio, un alcóxido de dialquilaluminio, un dialcóxido de alquilaluminio, un dialquilaluminio hidruro, un dihidruro de alquilaluminio y combinaciones de los mismos. En otras realizaciones, el compuesto de organoaluminio que puede utilizarse en cualquier aspecto o realización de esta descripción puede comprender, consistir esencialmente en, o consistir en, trialquilaluminio, un haluro de dialquilaluminio, un dihaluro de alquilaluminio y combinaciones de los mismos; alternativamente, un trialquilaluminio; alternativamente, un haluro de dialquilaluminio; alternativamente, un dihaluro de alquilaluminio; alternativamente, un alcóxido de dialquilaluminio; alternativamente, un dialcóxido de alquilaluminio; alternativamente, un hidruro de dialquilaluminio; o alternativamente, un dihidruro de alquilaluminio. En otras realizaciones más, el compuesto de organoaluminio que puede utilizarse en cualquier aspecto o realización de esta descripción puede comprender, consistir esencialmente en, o consistir en, trialquilaluminio, un haluro de alquilaluminio, o una combinación de los mismos; alternativamente, un trialquilaluminio; o alternativamente, un haluro de alquilaluminio.
- En una realización no limitante, los compuestos de trialquilaluminio útiles pueden incluir trimetilaluminio, trietilaluminio, tripropilaluminio, tributilaluminio, trihexilaluminio, trioctilaluminio o mezclas de los mismos. En algunas realizaciones no limitantes, los compuestos de trialquilaluminio útiles pueden incluir trimetilaluminio, trietilaluminio, tripropilaluminio, tri-n-butilaluminio, tri-isobutilaluminio, trihexilaluminio, tri-n-octilaluminio, o mezclas de los mismos; alternativamente, trietilaluminio, tri-n-butilaluminio, tri-isobutilaluminio, tri-n-hexilaluminio, tri-n-octilaluminio, o mezclas de los mismos; alternativamente, trietilaluminio, tri-n-butilaluminio, tri-n-hexilaluminio, tri-n-octilaluminio, o mezclas de los mismos. En otras realizaciones no limitantes, los compuestos de trialquilaluminio útiles pueden ser trimetilaluminio; alternativamente, trietilaluminio; alternativamente, tripropilaluminio; alternativamente, tri-n-butilaluminio; alternativamente, tri-isobutilaluminio; alternativamente, trihexilaluminio; o alternativamente, tri-n-octilaluminio.

En una realización no limitante, los haluros de alquilaluminio útiles pueden incluir cloruro de dietilaluminio, bromuro de dietilaluminio, dicloruro de etilaluminio, sesquicloruro de etilaluminio y mezclas de los mismos. En algunas realizaciones no limitantes, los haluros de alquilaluminio útiles pueden incluir cloruro de dietilaluminio, dicloruro de etilaluminio, sesquicloruro de etilaluminio y mezclas de los mismos. En otras realizaciones no limitantes, los haluros de alquilaluminio útiles pueden ser cloruro de dietilaluminio; alternativamente, bromuro de dietilaluminio; alternativamente, dicloruro de etilaluminio; o alternativamente, sesquicloruro de etilaluminio.

En un aspecto, la presente descripción proporciona para poner en contacto previamente el metaloceno con al menos un compuesto de organoaluminio y un monómero olefínico para formar una mezcla puesta en contacto previamente, antes de poner en contacto esta mezcla puesta en contacto previamente con el soporte activador de óxido sólido para formar el catalizador activo. Cuando se prepara el sistema catalítico de esta manera, típicamente, aunque no necesariamente, una porción del compuesto de organoaluminio puede añadirse a la mezcla puesta en contacto previamente y otra porción del compuesto de organoaluminio puede añadirse a la mezcla puesta en contacto posteriormente preparada cuando la mezcla puesta en contacto previamente puede ponerse en contacto con el activador de óxido sólido. Sin embargo, el compuesto de organoaluminio completo puede usarse para preparar el sistema catalítico en la etapa bien de puesta en contacto previa o de puesta en contacto posterior. Alternativamente, todos los componentes del sistema catalítico pueden ponerse en contacto en una sola etapa.

Además, puede usarse más de un compuesto de organoaluminio en la etapa bien de puesta en contacto previa o de puesta en contacto posterior. Cuando se añade un compuesto de organoaluminio en múltiples etapas, las cantidades de compuesto de organoaluminio descritas en la presente memoria incluyen la cantidad total de compuesto de organoaluminio usada en las mezclas, tanto de puesta en contacto previamente como de puesta en contacto posteriormente, y cualquier compuesto de organoaluminio adicional añadido al reactor de oligomerización. Por lo tanto, las cantidades totales de compuestos de organoaluminio se describen sin tener en cuenta si se usa un solo compuesto de organoaluminio o más de un compuesto de organoaluminio. En otro aspecto, el trietilaluminio (TEA) o el triisobutilaluminio son compuestos de organoaluminio típicos utilizados en esta descripción. En algunas realizaciones, el compuesto de organoaluminio puede ser trietilaluminio; o alternativamente, triisobutilaluminio.

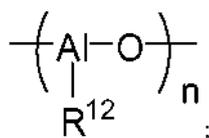
En un aspecto y en cualquier realización descrita en la presente memoria en donde el sistema catalítico utiliza un compuesto de organoaluminio, la relación molar de aluminio del compuesto de organoaluminio con el metal del metaloceno (Al:metal del metaloceno) puede ser mayor que 0,1:1; alternativamente, mayor que 1:1; o alternativamente, mayor que 10:1; o alternativamente, mayor que 50:1. En algunas realizaciones en donde el sistema catalítico utiliza un compuesto de organoaluminio, la relación molar de aluminio del compuesto de organoaluminio al metal del metaloceno (Al:metal del metaloceno) puede variar de 0,1:1 a 100000:1; alternativamente, variar de 1:1 a 10000:1; alternativamente, intervalo de 10:1 a 1000:1; o alternativamente, variar de 50:1 a 500:1. Cuando el metaloceno contiene un metal específico (por ejemplo, Zr), la relación molar puede establecerse como una relación molar Al:metal específico (por ejemplo, relación molar Al:Zr).

En otro aspecto y en cualquier realización descrita en la presente memoria en donde el sistema catalítico utiliza un compuesto de organoaluminio, la relación molar de los enlaces carbono-aluminio del compuesto de organoaluminio con el metal del metaloceno (enlaces Al-C:metal del metaloceno) puede ser mayor que 0,1:1; alternativamente, mayor que 1:1; o alternativamente, mayor que 10:1; o alternativamente, mayor que 50:1. En algunas realizaciones en donde el sistema catalítico utiliza un compuesto de organoaluminio, la relación molar de los enlaces de aluminio-carbono o el compuesto de organoaluminio al metal del metaloceno (enlaces Al-C:metal del metaloceno) puede variar de 0,1:1 a 100000:1; alternativamente, variar de 1:1 a 10000:1; alternativamente, variar de 10:1 a 1000:1; o alternativamente, variar de 50:1 a 500:1. Cuando el metaloceno contiene un metal específico (por ejemplo, Zr), la relación puede expresarse como una relación enlaces Al-C:metal específico (por ejemplo, relación molar enlaces Al-C:Zr).

Aluminóxanos

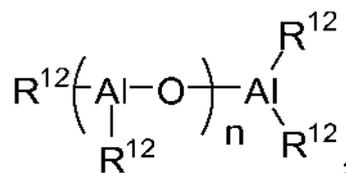
En un aspecto, esta descripción abarca un sistema catalítico que comprende al menos un metaloceno y al menos un activador. Los aluminóxanos se denominan alternativamente poli(óxidos de hidrocarbilo aluminio), organoaluminóxanos o aluminóxanos. Los aluminóxanos se describen en la presente memoria y pueden utilizarse sin limitación en combinación con el óxido sólido tratado químicamente; o alternativamente, con un óxido sólido tratado químicamente y otro activador. También se describe en la presente memoria un sistema catalítico que puede comprender, consistir esencialmente en, o consistir en un metaloceno, un primer activador que comprende un óxido sólido tratado químicamente y un segundo activador que comprende un aluminóxano.

Los compuestos de aluminóxano incluyen, pero no se limitan a, compuestos oligoméricos. Los compuestos de aluminóxano oligoméricos pueden comprender estructuras lineales, estructuras cíclicas o de jaula, o mezclas de los tres. Los aluminóxanos oligoméricos, ya sean compuestos oligoméricos o poliméricos, tienen la fórmula de unidad repetitiva:



en donde:

R¹² es un grupo alquilo lineal o ramificado. Los aluminoxanos lineales que tiene la fórmula:



5 en donde:

R¹² es un grupo alquilo lineal o ramificado que también se abarca en esta descripción. Los grupos alquilo para compuestos de organoaluminio de fórmula Al(X¹⁰)_n(X¹¹)_{3-n} se han descrito de forma independiente en la presente memoria y estos grupos alquilo se pueden utilizar, sin limitación, para describir adicionalmente los aluminoxanos que tienen la Fórmula I. Generalmente, n de los aluminoxanos puede ser, o puede tener un promedio, mayor que 1; o
10 alternativamente, mayor que 2. En una realización, n puede variar, o tener un promedio con el intervalo, de 2 a 15; o alternativamente, de 3 a 10.

Además, los aluminoxanos también pueden tener estructuras de jaula de la fórmula R¹_{5m+a}R^b_{m-a}Al_{4m}O_{3m}, en donde m es 3 o 4 y a es = n_{Al(3)}}-n_{O(2)}}+n_{O(4)}}; en donde n_{Al(3)}} es el número de tres átomos de aluminio coordinados, n_{O(2)}} es el número de dos átomos de oxígeno coordinados, n_{O(4)}} es el número de 4 átomos de oxígeno coordinados, R¹ representa un grupo alquilo terminal y R^b representa un grupo alquilo puente; en donde R es un alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 10 átomos de carbono. Los grupos alquilo para compuestos de organoaluminio de fórmula Al(X¹⁰)_n(X¹¹)_{3-n} se han descrito de forma independiente en la presente memoria y estos grupos alquilo se pueden utilizar, sin limitación, para describir adicionalmente los aluminoxanos que tienen la estructura de jaula de la fórmula R¹_{5m+a}R^b_{m-a}Al_{4m}O_{3m}.
15

Los aluminoxanos pueden incluir metilaluminoxano (MAO), ethylaluminoxane, metilaluminoxano modificado (MMAO), n-propilaluminoxano, iso-propilaluminoxano, n-butilaluminoxano, sec-butilaluminoxano, iso-butilaluminoxano, aluminoxano t-butilo, 1-pentilaluminoxano, 2-pentilaluminoxano, 3-pentilaluminoxano, iso-pentilaluminoxano, neopentilaluminoxano o mezclas de los mismos; En algunas realizaciones no limitantes, los aluminoxanos útiles pueden incluir metil-aluminoxano (MAO), metilaluminoxano modificado (MMAO), isobutil aluminoxano, t-butil aluminoxano o mezclas de los mismos. En otras realizaciones no limitantes, los aluminoxanos útiles pueden ser metilaluminoxano (MAO); alternativamente, etilaluminoxano; alternativamente, metilaluminoxano modificado (MMAO); alternativamente, n-propilaluminoxano; alternativamente, iso-propilaluminoxano; alternativamente, n-butilaluminoxano; alternativamente, sec-butilaluminoxano; alternativamente, iso-butilaluminoxano; alternativamente, t-butil aluminoxano; alternativamente, 1-pentilaluminoxano; alternativamente, 2-pentilaluminoxano; alternativamente, 3-pentilaluminoxano; alternativamente, iso-pentilaluminoxano; o alternativamente, neopentilaluminoxano.
20
25
30

Si bien la presente descripción abarca los organoaluminoxanos con diferentes tipos de grupos "R" tales como R¹², el metil aluminoxano (MAO), el etil aluminoxano o el isobutil aluminoxano también se pueden utilizar como activadores de aluminoxano utilizados en los sistemas catalíticos de esta descripción. Estos aluminoxanos se preparan a partir de trimetilaluminio, trietilaluminio o triisobutilaluminio, respectivamente, y algunas veces se denominan como poli(óxido de metil aluminio), poli(óxido de etil aluminio) y poli(óxido de isobutil aluminio), respectivamente. También está en el alcance de la descripción usar un aluminoxano en combinación con un trialquilaluminio, tal como se describe en la patente de EE. UU. N.º 4,794,096.
35

La presente descripción contempla muchos valores de n en las fórmulas de aluminoxano (-Al(R¹²)O-)_n y R¹²(-Al(R¹²)O-)_nAl(R¹²)₂, y preferiblemente n es al menos aproximadamente de 3. Sin embargo, dependiendo de cómo se puede preparar, almacenar y utilizar el organoaluminoxano, el valor de n puede ser variable dentro de una muestra única de aluminoxano, y dichas combinaciones de organoaluminoxanos están abarcadas por los métodos y composiciones de la presentes descripción.
40

Al preparar el sistema catalítico que incluye un aluminoxano, la relación molar del aluminio en el aluminoxano al metal del metaloceno (Al:metal del metaloceno) en el sistema catalítico puede ser mayor que 0,1:1; alternativamente, mayor que 1:1; o alternativamente, mayor que 10:1; o alternativamente, mayor que 50:1. En una realización, la relación molar del aluminio en el aluminoxano al metal del metaloceno (Al:metal del metaloceno) en el sistema catalítico puede variar
45

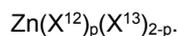
de 0,1:1 a 100000:1; alternativamente, variar de 1:1 a 10000:1; alternativamente, variar de 10:1 a 1000:1; o alternativamente, variar de 50:1 a 500:1. Cuando el metaloceno contiene un metal específico (por ejemplo, Zr), la relación puede expresarse como una relación Al:metal específico (por ejemplo, relación molar Al:Zr). En un aspecto, la cantidad de aluminóxano añadido a una zona de oligomerización puede estar en una cantidad dentro de un intervalo de 0,01 mg/L a 1000 mg/L; alternativamente, de 0,1 mg/L a 100 mg/L; o alternativamente, o de 1 mg/L a 50 mg/L.

Los organoaluminóxanos se pueden preparar mediante diversos procedimientos que son bien conocidos en la técnica. Se describen ejemplos de preparaciones de organoaluminóxano en las patentes de EE. UU. N.º 3,242,099 y 4,808,561. Un ejemplo de cómo se puede preparar un aluminóxano es el siguiente. El agua que se disuelve en un disolvente orgánico inerte puede reaccionar con un compuesto de alquilaluminio, tal como AlR_3 para formar el compuesto de organoaluminóxano deseado. Aunque no se pretende la vinculación a la siguiente afirmación, se cree que este método de síntesis puede proporcionar una mezcla de especies de aluminóxano $(\text{R-Al-O})_n$ tanto lineales como cíclicas, ambas abarcadas por esta descripción. Alternativamente, se pueden preparar compuestos de organoaluminóxano haciendo reaccionar un compuesto de alquilaluminio, tal como AlR_3 , con una sal hidratada, tal como sulfato de cobre hidratado, en un disolvente orgánico inerte.

Los otros componentes catalíticos típicamente se pueden poner en contacto con el aluminóxano en un disolvente que es sustancialmente inerte a los agentes reaccionantes, a los intermedios y se pueden usar los productos de la etapa de activación. El sistema catalítico formado de esta manera puede recogerse mediante métodos conocidos por los expertos en la técnica, que incluyen pero no se limitan a filtración, o el sistema catalítico puede introducirse en el reactor de oligomerización sin aislarse.

Compuestos de organozinc

Como se describe, un aspecto de esta descripción proporciona un método de oligomerización que comprende (o un método para producir un PAO que comprende una etapa de) poner en contacto un monómero de alfa olefina y un sistema catalítico que comprende un metaloceno. El sistema catalítico comprende un primer activador y un segundo activador. El sistema catalítico comprende un primer activador que comprende un óxido sólido tratado químicamente con un anión aceptor de electrones. En un aspecto adicional de cualquier realización proporcionada aquí, el sistema catalítico puede comprender, en combinación con el óxido sólido tratado químicamente y cualquier otro(s) activador(es), al menos un compuesto de organozinc. En algunas realizaciones, el sistema catalítico puede comprender, consistir esencialmente en, o consistir en un metaloceno, un primer activador que comprende un óxido sólido tratado químicamente y un segundo activador que comprende un compuesto de organozinc. En un aspecto, los compuestos de organozinc que se pueden usar en el sistema catalítico de esta descripción incluyen, pero no se limitan a, compuestos que tienen la fórmula:



Cada X^{12} es independientemente un grupo hidrocarbilo de C_1 a C_{20} ; alternativamente, un grupo hidrocarbilo de C_1 a C_{10} ; alternativamente, un grupo arilo de C_6 a C_{20} ; alternativamente, un grupo arilo de C_6 a C_{10} ; alternativamente, un grupo alquilo de C_1 a C_{20} o un grupo alquilo de C_1 a C_{10} ; o alternativamente, un grupo alquilo de C_1 a C_5 . En una realización, cada X^{13} puede ser independientemente un haluro, un hidruro o un grupo hidrocarbóxido de C_1 a C_{20} ; alternativamente, un haluro, un hidruro o un grupo hidrocarbóxido de C_1 a C_{10} ; alternativamente, un haluro, un hidruro, o un grupo arilóxido de C_6 a C_{20} ; alternativamente, un haluro, un hidruro, o un grupo arilóxido de C_6 a C_{10} ; alternativamente, un haluro, un hidruro, o un grupo alcóxido de C_1 a C_{20} ; alternativamente, un haluro, un hidruro o un grupo alcóxido de C_1 a C_{10} ; alternativamente, un haluro, un hidruro, o un grupo alcóxido de C_1 a C_5 ; alternativamente, un haluro; alternativamente, un hidruro; alternativamente, un grupo hidrocarbóxido de C_1 a C_{20} ; alternativamente, un grupo hidrocarbóxido de C_1 a C_{10} ; alternativamente, un grupo arilóxido de C_6 a C_{20} ; alternativamente, un grupo arilóxido de C_6 a C_{10} ; alternativamente, un grupo alcóxido de C_1 a C_{20} ; alternativamente, un grupo alcóxido de C_1 a C_{10} ; alternativamente, un grupo alcóxido de C_1 a C_5 . En una realización, p puede ser un número (entero o de lo contrario) de 1 a 2, inclusive; alternativamente, 1; o alternativamente, 2. Los grupos alquilo, grupos arilo, grupos alcóxido, grupos arilóxido y haluros se han descrito independientemente en la presente memoria como grupo potencial para X^{10} y X^{11} del compuesto de organoaluminio que tiene la fórmula $\text{Al}(\text{X}^{10})_n(\text{X}^{11})_{3-n}$ y estos grupos alquilo, grupos arilo, grupos alcóxido, grupos arilóxido y haluros pueden utilizarse sin limitación para describir los compuestos de organozinc que tienen la fórmula $\text{Zn}(\text{X}^{12})_p(\text{X}^{13})_{2-p}$ que pueden usarse en los aspectos y realizaciones descritos en esta descripción.

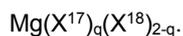
En otro aspecto y en cualquier realización de esta descripción, los compuestos de organozinc útiles pueden comprender, consistir esencialmente en, o consisten en, dimetilzinc, dietilzinc, dipropilzinc, dibutilzinc, dineopentilzinc, di(trimetilsililmetil)zinc, cualquier combinación de los mismos; alternativamente, dimetilzinc; alternativamente, dietilzinc; alternativamente, dipropilzinc; alternativamente, dibutilzinc; alternativamente, dineopentilzinc; o alternativamente, di(trimetilsililmetil)zinc.

En un aspecto y en cualquier realización descrita en la presente memoria en donde el sistema catalítico utiliza un compuesto de organozinc, la relación molar del compuesto de organozinc al metal del metaloceno (Zn:metal del metaloceno) puede ser mayor que 0,1:1; alternativamente, mayor que 1:1; o alternativamente, mayor que 10:1; o alternativamente, mayor que 50:1. En algunas realizaciones en donde el sistema catalítico utiliza un compuesto de organozinc, la relación molar del compuesto de organozinc al metal del metaloceno (Zn:metal del metaloceno) puede

variar de 0,1:1 a 10000:1; alternativamente, variar de 1:1 a 1000:1; alternativamente, variar 10:1 a 1000:1; o alternativamente, variar de 50:1 a 500:1. Cuando el metaloceno contiene un metal específico (por ejemplo, Zr), la relación puede expresarse como una relación Zn:metal específico (por ejemplo, relación molar Zn:Zr).

Compuestos de organomagnesio

- 5 En un aspecto adicional de cualquier realización proporcionada aquí, el sistema catalítico puede comprender, al menos un compuesto de organomagnesio. En un aspecto, los compuestos de organomagnesio que se pueden usar en el sistema catalítico de esta descripción incluyen, pero no se limitan a, compuestos que tienen la fórmula.



- 10 En una realización, cada X^{17} puede ser independientemente un grupo hidrocarbilo de C_1 a C_{20} ; alternativamente, un grupo hidrocarbilo de C_1 a C_{10} ; alternativamente, un grupo arilo de C_6 a C_{20} ; alternativamente, un grupo arilo de C_6 a C_{10} ; alternativamente, un grupo alquilo de C_1 a C_{20} o un grupo alquilo de C_1 a C_{10} ; o alternativamente, un grupo alquilo de C_1 a C_5 . En una realización, cada X^{18} puede ser independientemente un haluro, un hidruro o un grupo hidrocarbóxido de C_1 a C_{20} ; alternativamente, un haluro, un hidruro o un grupo hidrocarbóxido de C_1 a C_{10} ; alternativamente, un haluro, un hidruro, o un grupo arilóxido de C_6 a C_{20} ; alternativamente, un haluro, un hidruro, o un grupo arilóxido de C_6 a C_{10} ; alternativamente, un haluro, un hidruro, o un grupo alcóxido de C_1 a C_{20} ; alternativamente, un haluro, un hidruro o un grupo alcóxido de C_1 a C_{10} ; alternativamente, un haluro, un hidruro, o, o un grupo alcóxido de C_1 a C_5 ; alternativamente, un haluro; alternativamente, un hidruro; alternativamente, un grupo hidrocarbóxido de C_1 a C_{20} ; alternativamente, un grupo hidrocarbóxido de C_1 a C_{10} ; alternativamente, un grupo arilóxido de C_6 a C_{20} ; alternativamente, un grupo arilóxido de C_6 a C_{10} ; alternativamente, un grupo alcóxido de C_1 a C_{20} ; alternativamente, un grupo alcóxido de C_1 a C_{10} ; alternativamente, un grupo alcóxido de C_1 a C_5 . En una realización, q puede ser un número (entero o de lo contrario) de 1 a 2, inclusive; alternativamente, 1; o alternativamente, 2. Los grupos alquilo, grupos arilo, grupos alcóxido, grupos arilóxido y haluros se han descrito de forma independiente en la presente memoria como grupo potencial para X^{10} y X^{11} del compuesto de organoaluminio que tiene la fórmula $\text{Al}(\text{X}^{10})_n(\text{X}^{11})_{3-n}$; estos grupos alquilo, grupos arilo, grupos alcóxido, grupos arilóxido y haluros pueden utilizarse sin limitación para describir los compuestos de organomagnesio que tienen la fórmula $\text{Mg}(\text{X}^{17})_q(\text{X}^{18})_{2-q}$ que pueden usarse en los aspectos y realizaciones descritos en esta descripción. Como ejemplo, el compuesto de organomagnesio puede incluir o puede seleccionarse de compuestos de dihidrocarbilo magnesio, reactivos de Grignard y compuestos similares tales como compuestos de alquilo alcoximagnesio.

- 30 En otro aspecto y en cualquier realización de esta descripción, los compuestos de organomagnesio útiles pueden comprender, consistir esencialmente en, o consistir en, dimetilmagnesio, dietilmagnesio, dipropilmagnesio, dibutilmagnesio, dineopentilmagnesio, di(trimetilsililmetil)magnesio, cloruro de metilmagnesio, cloruro de etilmagnesio, cloruro de propilmagnesio, cloruro de butilmagnesio, cloruro de neopentilmagnesio, cloruro de trimetilsililmetilmagnesio, bromuro de metilmagnesio, bromuro de etilmagnesio, bromuro de propilmagnesio, bromuro de butilmagnesio, bromuro de neopentilmagnesio, bromuro de trimetilsililmetilmagnesio, yoduro de metilmagnesio, yoduro de etilmagnesio, yoduro de propilmagnesio, yoduro de butilmagnesio, yoduro de neopentilmagnesio, yoduro de trimetilsililmetilmagnesio, etóxido de metilmagnesio, etóxido de etilmagnesio, etóxido de propilmagnesio, etóxido de butilmagnesio, etóxido de neopentilmagnesio, etóxido de trimetilsililmetilmagnesio, propóxido de metilmagnesio, propóxido de etilmagnesio, propóxido de propilmagnesio, propóxido de butilmagnesio, propóxido de neopentilmagnesio, propóxido de trimetilsililmetilmagnesio, fenóxido de metilmagnesio, fenóxido de etilmagnesio, fenóxido de propilmagnesio, fenóxido de butilmagnesio, fenóxido de neopentilmagnesio, cualquier combinación de los mismos; alternativamente, dimetilmagnesio; alternativamente, dietilmagnesio; alternativamente, dipropilmagnesio; alternativamente, dibutilmagnesio; alternativamente, dineopentilmagnesio; alternativamente, di(trimetilsililmetil)magnesio; alternativamente, cloruro de metilmagnesio; alternativamente, cloruro de etilmagnesio; alternativamente, cloruro de propilmagnesio; alternativamente, cloruro de butilmagnesio; alternativamente, cloruro de neopentilmagnesio; alternativamente, cloruro de trimetilsililmetilmagnesio; alternativamente, bromuro de metilmagnesio; alternativamente, bromuro de etilmagnesio; alternativamente, bromuro de propilmagnesio; alternativamente, bromuro de butilmagnesio; alternativamente, bromuro de neopentilmagnesio; alternativamente, bromuro de trimetilsililmetilmagnesio; alternativamente, yoduro de metilmagnesio; alternativamente, yoduro de etilmagnesio; alternativamente, yoduro de propilmagnesio; alternativamente, yoduro de butilmagnesio; alternativamente, yoduro de neopentilmagnesio; alternativamente, yoduro de trimetilsililmetilmagnesio; alternativamente, etóxido de metilmagnesio; alternativamente, etóxido de etilmagnesio; alternativamente, etilóxido de propilmagnesio; alternativamente, etilóxido de butilmagnesio; alternativamente, etilóxido de neopentilmagnesio; alternativamente, etilóxido de trimetilsililmetilmagnesio; alternativamente, propóxido de metilmagnesio; alternativamente, propóxido de etilmagnesio; alternativamente, propóxido de propilmagnesio; alternativamente, propóxido de butilmagnesio; alternativamente, propóxido de neopentilmagnesio; alternativamente, propóxido de trimetilsililmetilmagnesio; alternativamente, fenóxido de metilmagnesio; alternativamente, fenóxido de etilmagnesio; alternativamente, fenóxido de propilmagnesio; alternativamente, fenóxido de butilmagnesio; alternativamente, fenóxido de neopentilmagnesio; o alternativamente, fenóxido de trimetilsililmetilmagnesio.

- 60 En un aspecto y en cualquier realización descrita en la presente memoria en donde el sistema catalítico utiliza un compuesto de organomagnesio, la relación molar del compuesto de organomagnesio al metal del metaloceno (Mg:metal del metaloceno) puede ser mayor que 0,1:1; alternativamente, mayor que 1:1; o alternativamente, mayor

que 10:1; o alternativamente, mayor que 50:1. En algunas realizaciones en donde el sistema catalítico utiliza un compuesto de organomagnesio, la relación molar del compuesto de organomagnesio al metal del metaloceno (Mg:metal del metaloceno) puede variar de 0,1:1 a 100000:1; alternativamente, variar de 1:1 a 10000:1; alternativamente, variar de 10:1 a 1000:1; o alternativamente, variar de 50:1 a 500:1. Cuando el metaloceno contiene un metal específico (por ejemplo, Zr), la relación puede expresarse como una relación Mg:metal específico (por ejemplo, relación molar Mg:Zr).

Compuestos de organolitio

En un aspecto, los compuestos de organolitio que se pueden usar en el sistema catalítico de esta descripción incluyen, pero no se limitan a, compuestos que tienen la fórmula:



En una realización, cada X^{19} puede ser independientemente un grupo hidrocarbilo de C_1 a C_{20} ; alternativamente, un grupo hidrocarbilo de C_1 a C_{10} ; alternativamente, un grupo arilo de C_6 a C_{20} ; alternativamente, un grupo arilo de C_6 a C_{10} ; alternativamente, un grupo alquilo de C_1 a C_{20} o un grupo alquilo de C_1 a C_{10} ; o alternativamente, un grupo alquilo de C_1 a C_5 ; o alternativamente, un hidruro. Los grupos alquilo y grupos arilo se han descrito de forma independiente en la presente memoria como grupo potencial para X^{10} y X^{11} del compuesto de organoaluminio que tiene la fórmula $\text{Al}(X^{10})_n(X^{11})_{3-n}$ y estos grupos alquilo y grupos arilo se pueden utilizar sin limitación para describir los compuestos de organolitio que tienen la fórmula $\text{Li}(X^{19})$ que se pueden usar en los aspectos y realizaciones descritos en esta descripción.

En otro aspecto y en cualquier realización de esta descripción, un compuesto de organolitio útil puede comprender, consistir esencialmente en, o consistir en, metilitio, etilitio, propilitio, n-butilitio, sec-butilitio, t-butilitio, neopentilitio, trimetilsililmetil litio, fenilitio, polilitio, fenilitio, xililitio, bencilitio, (dimetilfenil)metilitio, alilitio, o combinaciones de los mismos. En una realización, el compuesto de organolitio puede comprender, consistir esencialmente en, o consistir en, metilitio, etil litio, propil litio, n-butil litio, sec-butil litio, t-butil litio, o cualquier combinación de los mismos; alternativamente, fenilitio, tolilitio, xililitio, o cualquier combinación de los mismos. En algunas realizaciones, el compuesto de organolitio puede comprender, consistir esencialmente en, o consistir en, metilitio; alternativamente, etilitio; alternativamente, propilitio; alternativamente, n-butilitio; alternativamente, sec-butilitio; alternativamente, t-butilitio; alternativamente, neopentilitio; alternativamente, trimetilsililmetililitio; alternativamente, fenilitio; alternativamente, tolilitio; alternativamente, xililitio; alternativamente, bencilitio; alternativamente, (dimetilfenil)metilitio; o alternativamente, alilitio.

En un aspecto y en cualquier realización descrita en la presente memoria en donde el sistema catalítico utiliza un compuesto de organolitio, la relación molar del compuesto de organolitio con respecto al metal del metaloceno (Li:metal del metaloceno) puede ser mayor que 0,1:1; alternativamente, mayor que 1:1; o alternativamente, mayor que 10:1; o alternativamente, mayor que 50:1. En algunas realizaciones en donde el sistema catalítico utiliza un compuesto de organolitio, la relación molar del compuesto de organolitio con respecto al metal del metaloceno (Li:metal del metaloceno) puede variar de 0,1:1 a 100000:1; alternativamente, variar de 1:1 a 10000:1; alternativamente, variar de 10:1 a 1000:1; o alternativamente, variar de 50:1 a 500:1. Cuando el metaloceno contiene un metal específico (por ejemplo, Zr), la relación puede expresarse como una relación Li:metal específico (por ejemplo, relación molar Li:Zr).

Compuestos de organoboro

En un aspecto, los compuestos de organoboro que pueden usarse en el sistema catalítico de esta descripción son variados. En un aspecto, el compuesto de organoboro puede comprender compuestos de boro neutros, sales de borato o combinaciones de los mismos; alternativamente, compuesto de organoboro neutros; o alternativamente, sales de borato. En un aspecto, los compuestos de organoboro de esta descripción pueden comprender un compuesto de fluoroorganoboro, un compuesto de fluoroorganoborato, o una combinación de los mismos; alternativamente, un compuesto de fluoroorganoboro; o alternativamente, un compuesto de fluoroorganoborato. Se puede utilizar cualquier compuesto de fluoroorganoboro o fluoroorganoborato conocido en la técnica. El término compuesto de fluoroorganoboro tiene su significado habitual para referirse a compuestos neutros de la forma BY_3 . El término compuesto de fluoroorganoborato también tiene su significado habitual para referirse a las sales monoaniónicas de un compuesto de fluoroorganoboro de la forma $[\text{catión}]^+[\text{BY}_4]^-$, donde Y representa un grupo orgánico fluorado. Por conveniencia, los compuestos de fluoroorganoboro y fluoroorganoborato se denominan típicamente colectivamente por compuestos de organoboro, o por cualquier nombre según lo requiera el contexto.

En una realización, los compuestos de fluoroorganoborato que se pueden usar como activadores en la presente descripción incluyen, pero no se limitan a, arilboratos fluorados tales como, *N,N*- dimetilaniolinio tetraquis(pentafluorofenil)-borato, trifenilcarbenio tetraquis(pentafluorofenil)borato, tetraquis(pentafluorofenil)borato de litio, *N,N*-dimetilaniolinio tetraquis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato, trifenilcarbenio tetraquis[3,5-bis(trifluorometil)-fenil] borato y mezclas de los mismos; alternativamente, *N,N*- dimetilaniolinio tetraquis(pentafluorofenil)borato; alternativamente, trifenilcarbenio tetraquis(pentafluorofenil)borato; alternativamente, tetraquis-(pentafluorofenil)borato de litio; alternativamente, *N,N*- dimetilaniolinio tetraquis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato; o alternativamente, trifenilcarbenio tetraquis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato. Ejemplos de compuestos de fluoroorganoboro que pueden

usarse como activadores en la presente descripción incluyen, pero no se limitan a, tris(pentafluorofenil)boro, tris[3,5-bis(trifluorometil)fenil]boro, y mezclas de los mismos.

5 Aunque no se pretende limitar a la siguiente teoría, estos estos compuestos de fluoroorganoborato y fluoroorganoboro, y compuestos relacionados, se piensa que forman aniones "débilmente coordinantes" cuando se combinan con compuestos organometálicos, como se describe en la patente de EE. UU. 5,919,983.

10 Generalmente, puede usarse cualquier cantidad de compuesto de organoboro en esta descripción. En un aspecto y en cualquier realización descrita en la presente memoria, la relación molar del compuesto organoboro al metaloceno puede ser de 0001:1 a 100000:1. Alternativamente y en cualquier realización, la relación molar del compuesto organoboro al metaloceno puede ser de 0,01:1 a 10000:1; alternativamente, de 0,1:1 a 100:1; alternativamente, de 0,5:1 a 10:1; o alternativamente, de 0,2:1 a 5:1. Típicamente, la cantidad del compuesto de fluoroorganoboro o fluoroorganoborato usado como un activador para los metalocenos puede estar en un intervalo de 0,5 moles a 10 moles de compuesto de organoboro por moles total de compuestos de metaloceno empleados. En un aspecto, la cantidad de compuesto de fluoroorganoboro o fluoroorganoborato usado como activador para el metaloceno está en un intervalo de 0,8 moles a 5 moles de compuesto de organoboro por moles totales de compuesto de metaloceno.

15 Compuestos iónicos ionizantes

En un aspecto adicional de cualquier realización proporcionada aquí, el sistema catalítico puede comprender, al menos un compuesto iónico ionizante. Ejemplos de compuestos iónicos ionizantes se describen en las patentes de EE.UU. N.º 5,576,259 y 5,807,938.

20 Un compuesto iónico ionizante es un compuesto iónico que puede funcionar para mejorar la actividad del sistema catalítico. Aunque no está limitado por la teoría, se cree que el compuesto iónico ionizante puede ser capaz de reaccionar con el compuesto de metaloceno y convertirlo en un compuesto de metaloceno catiónico o un compuesto de metaloceno que puede ser un catión incipiente. De nuevo, aunque no se pretende limitar a la teoría, se cree que el compuesto iónico ionizante puede funcionar como un compuesto ionizante extrayendo al menos parcialmente un ligando aniónico, posiblemente un ligando del Grupo II (no η^5 -alcadienilo), de los metalocenos. Sin embargo, el compuesto iónico ionizante es un activador independientemente de si ioniza los metalocenos, extrae un ligando del Grupo II de manera que forme un par iónico, debilita el enlace del ligando del Grupo II y el metal en el metaloceno, simplemente coordina a un ligando del Grupo II, o cualquier otro mecanismo por el cual pueda ocurrir la activación.

25 Además, no es necesario que el compuesto iónico ionizante active el compuesto de metaloceno solo. La función de activación del compuesto iónico ionizante puede ser evidente en la actividad mejorada de la composición catalítica como un todo, comparado con una composición catalítica que no comprende cualquier compuesto iónico ionizante. Tampoco es necesario que el compuesto iónico ionizante active diferentes metalocenos en la misma medida.

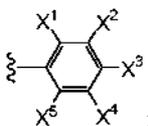
30 En un aspecto y en cualquier realización descrita en la presente memoria, el compuesto iónico ionizante puede tener la fórmula:



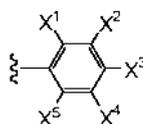
35 En una realización, Q puede ser $[NR^A R^B R^C R^D]^+$, $[CR^E R^F R^G]^+$, $[C_7H_7]^+$, Li^+ , Na^+ o K^+ ; alternativamente, $[NR^A R^B R^C R^D]^+$; alternativamente, $[CR^E R^F R^G]^+$; alternativamente, $[C_7H_7]^+$; alternativamente, Li^+ , Na^+ o K^+ ; alternativamente, Li^+ ; alternativamente, Na^+ ; o alternativamente, K^+ . En una realización, R^A , R^B y R^C pueden ser cada uno independientemente hidrógeno y un grupo hidrocarbilo de C_1 a C_{20} ; alternativamente, hidrógeno y un grupo hidrocarbilo de C_1 a C_{10} ; alternativamente, hidrógeno y un grupo hidrocarbilo de C_1 a C_5 ; alternativamente, hidrógeno y un grupo arilo de C_6 a C_{20} ; alternativamente, hidrógeno y un grupo arilo de C_6 a C_{15} ; alternativamente, hidrógeno y un grupo arilo de C_6 a C_{10} ; Alternativamente, el hidrógeno y un grupo alquilo de C_1 a C_{20} ; Alternativamente, el hidrógeno y un grupo alquilo de C_1 a C_{10} ; o alternativamente, hidrógeno y un grupo alquilo de C_1 a C_5 ; alternativamente, hidrógeno; alternativamente, un grupo hidrocarbilo de C_1 a C_{20} ; alternativamente, un grupo hidrocarbilo de C_1 a C_{10} ; alternativamente, un grupo hidrocarbilo de C_1 a C_5 ; alternativamente, un grupo arilo de C_6 a C_{20} ; alternativamente, un grupo arilo de C_6 a C_{15} ; alternativamente, un grupo arilo de C_6 a C_{10} ; alternativamente, un grupo alquilo C_1 a C_{20} ; alternativamente, un grupo alquilo de C_1 a C_{10} ; o alternativamente, un grupo alquilo de C_1 a C_5 . En una realización, R^D se selecciona de hidrógeno, un haluro y un grupo hidrocarbilo de C_1 a C_{20} ; alternativamente, hidrógeno, un haluro y un grupo hidrocarbilo de C_1 a C_{10} ; alternativamente, hidrógeno, un haluro y un grupo hidrocarbilo de C_1 a C_5 ; alternativamente, hidrógeno, un haluro, y un grupo arilo de C_6 a C_{20} ; alternativamente, hidrógeno, un haluro, y un grupo arilo de C_6 a C_{15} ; alternativamente, hidrógeno, un haluro, y un grupo arilo de C_6 a C_{10} ; alternativamente, hidrógeno, un haluro, y un grupo alquilo de C_1 a C_{20} ; alternativamente, hidrógeno, un haluro, y un grupo alquilo de C_1 a C_{10} ; o alternativamente, hidrógeno, un haluro, y un alquilo de C_1 a C_5 ; alternativamente, hidrógeno; alternativamente, un haluro; alternativamente, y un grupo hidrocarbilo de C_1 a C_{20} ; alternativamente, un grupo hidrocarbilo de C_1 a C_{10} ; alternativamente, un grupo hidrocarbilo de C_1 a C_5 ; alternativamente, un grupo arilo de C_6 a C_{20} ; alternativamente, un grupo arilo de C_6 a C_{15} ; alternativamente, un grupo arilo de C_6 a C_{10} ; alternativamente, un grupo alquilo de C_1 a C_{20} ; alternativamente, un grupo alquilo de C_1 a C_{10} ; o alternativamente, un grupo alquilo de C_1 a C_5 . En una realización, R^E , R^F y R^G se seleccionan cada uno independientemente de hidrógeno, un haluro y un grupo hidrocarbilo de C_1 a C_{20} ; alternativamente, hidrógeno, un haluro y un grupo hidrocarbilo de C_1 a C_{10} ; alternativamente, hidrógeno, un haluro

5 y un grupo hidrocarbilo de C₁ a C₅; alternativamente, hidrógeno, un haluro, y un grupo arilo de C₆ a C₂₀; alternativamente, hidrógeno, un haluro, y un grupo arilo de C₆ a C₁₅; o alternativamente, hidrógeno, un haluro, y un grupo arilo de C₆ a C₁₀; alternativamente, hidrógeno; alternativamente, un haluro; alternativamente, un grupo hidrocarbilo de C₁ a C₂₀; alternativamente, un grupo hidrocarbilo de C₁ a C₁₀; alternativamente, un grupo hidrocarbilo de C₁ a C₅; alternativamente, un grupo arilo de C₆ a C₂₀; alternativamente, un grupo arilo de C₆ a C₁₅; o alternativamente, un grupo arilo de C₆ a C₁₀. Los grupos alquilo, grupos arilo y haluros se han descrito independientemente en la presente memoria como grupo potencial para X¹⁰ y X¹¹ del compuesto de organoaluminio que tiene la fórmula Al(X¹⁰)_n(X¹¹)_{3-n} y estos grupos alquilo, grupos arilo y los haluros se pueden utilizar sin limitación para describir el compuesto iónico ionizante que tiene la fórmula [NR^AR^BR^CR^D]⁺ o [CR^ER^FR^G]⁺ que se puede usar en los aspectos y realizaciones descritos en esta descripción.

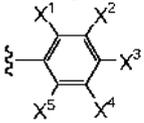
10 En algunas realizaciones, Q puede ser un trialquilamonio o un dialquilarilamonio (por ejemplo, dimetil anilinio); alternativamente, trifenilcarbenio o trifenilcarbenio sustituido; alternativamente, tropilio o un tropilio sustituido; alternativamente, un trialquilamonio; alternativamente, un dialquilarilamonio (por ejemplo, dimetil anilinio) alternativamente, un trifenilcarbenio; o alternativamente, tropilio. En otras realizaciones, Q puede ser tri(n-butil)amonio, N,N-dimetilanilinio, trifenilcarbenio, tropilio, litio, sodio y potasio; alternativamente, tri(n-butil)amonio y N,N-dimetilanilinio; alternativamente, trifenilcarbenio, tropilio; o alternativamente, litio, sodio y potasio. En una realización, M⁴ puede ser B o Al; alternativamente, B; o alternativamente, Al. En una realización, Z puede ser haluro o



o alternativamente, haluro; o alternativamente,



20 En una realización, X¹, X², X³, X⁴ y X⁵ pueden ser independientemente hidrógeno, un haluro, un grupo hidrocarbilo de C₁ a C₂₀, o un grupo hidrocarbóxico de C₁ a C₂₀ (también mencionado en la presente memoria como un grupo hidrocarbóxico); alternativamente, hidrógeno, un haluro, un grupo hidrocarbilo de C₁ a C₁₀, o un grupo hidrocarbóxico de C₁ a C₁₀; alternativamente, hidrógeno, un haluro, un grupo arilo de C₆ a C₂₀, o un grupo arilóxico de C₆ a C₂₀; alternativamente, hidrógeno, un haluro, un grupo arilo de C₆ a C₁₀, o un grupo arilóxico de C₆ a C₁₀; alternativamente, hidrógeno, un haluro, un grupo alquilo de C₁ a C₂₀, o un grupo alcóxico de C₁ a C₂₀ (también denominado en la presente memoria como un grupo alcoxi); alternativamente, hidrógeno, un haluro, un grupo alquilo de C₁ a C₁₀, o un grupo alcóxico de C₁ a C₁₀; o alternativamente, hidrógeno, un haluro, un grupo alquilo de C₁ a C₅, o un grupo alcóxico de C₁ a C₅. Los grupos alquilo, grupos arilo, grupos alcóxico, grupos arilóxico y haluros se han descrito independientemente en la presente memoria grupo potencial para X¹⁰ y X¹¹ del compuesto de organoaluminio que tiene la fórmula Al(X¹⁰)_n(X¹¹)_{3-n} y estos grupos alquilo, grupos arilo, grupos alcóxico, grupos arilóxico y haluros pueden utilizarse sin

30 limitación como X¹, X², X³, X⁴ y X⁵. En algunas realizaciones,  puede ser fenilo, p-tolilo, m-tolilo, 2,4-dimetilfenilo, 3,5-dimetilfenilo, pentafluorfenilo y 3,5-bis(trifluorometil)fenilo; alternativamente, fenilo; alternativamente, p-tolilo; alternativamente, m-tolilo; alternativamente, 2,4-dimetilfenilo; alternativamente, 3,5-dimetilfenilo; alternativamente, pentafluorfenilo; o alternativamente, 3,5-bis(trifluorometil)fenilo.

35 Ejemplos de compuestos iónicos ionizantes incluyen, pero no se limitan a, los siguientes compuestos: tetraquis(p-tolil)borato de tri(n-butil)amonio, tetraquis(m-tolil)borato de tri(n-butil)amonio, tri(n tetraquis(2,4-dimetilfenil)borato de butil)amonio, tetraquis(3,5-dimetilfenil)borato de tri(n-butil)amonio, tetraquis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato de tri(n-butil)amonio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de tri(n-butil)amonio, tetraquis(p-tolil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetraquis(m-tolil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetraquis(2,4-dimetilfenil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetraquis(3,5-dimetilfenil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetraquis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato de N,N-dimetilanilinio, o tetraquis(pentafluorofenilo)borato de N,N-dimetilanilinio; alternativamente, tetraquis(p-tolil)borato de trifenilcarbenio, tetraquis(m-tolil)borato de trifenilcarbenio, tetraquis(2,4-dimetilfenil)borato de trifenilcarbenio, tetraquis(3,5-dimetilfenil)borato de trifenilcarbenio, tetraquis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato de trifenilcarbenio, o tetraquis(pentafluorofenil)borato de trifenilcarbenio; alternativamente, tetraquis(p-tolil)borato de tropilio, tetraquis(m-tolil)borato de tropilio, tetraquis(2,4-dimetilfenil)borato de tropilio, tetraquis(3,5-dimetilfenil)borato de tropilio, tetraquis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato de tropilio, o tetraquis(pentafluorofenil)borato de tropilio; alternativamente, tetraquis(pentafluorofenil)borato de litio, tetraquis(fenil)borato de litio, tetraquis(p-tolil)borato de litio, tetraquis(m-tolil)borato de litio, tetraquis(2,4-dimetilfenil)borato de litio, tetraquis(3,5-dimetilfenil)borato de litio, o tetrafluoroborato de litio; alternativamente, tetraquis(pentafluorofenil)borato de sodio, tetraquis(fenil)borato de sodio, tetraquis(p-tolil)borato de sodio, tetraquis(m-tolil)borato de sodio, tetraquis(2,4-dimetilfenil)borato de sodio, tetraquis(3,5-dimetilfenil)borato de sodio, o tetrafluoroborato de sodio; alternativamente, tetraquis(pentafluorofenil)borato de potasio, tetraquis(fenil)borato de potasio, tetraquis(p-tolil)borato de potasio, tetraquis(m-tolil)borato de potasio, tetraquis(2,4-dimetilfenil)borato de potasio, tetraquis(3,5-dimetilfenil)borato de potasio, o tetrafluoroborato de potasio; alternativamente, tetraquis(p-tolil)aluminato de tri(n-butil)amonio, tetraquis(m-tolil)aluminato de tri(n-butil)amonio, tetraquis(2,4-dimetilfenil)aluminato de tri(n-butil)amonio, tetraquis(3,5-dimetilfenil)aluminato de tri(n-butil)amonio,

5 tetraquis(pentafluorofenilo)aluminato de tri(n-butil)amonio, tetraquis(p-tolil)aluminato de *N,N*-dimetilaniilinio, tetraquis(m-tolil)aluminato de *N,N*-dimetilaniilinio, tetraquis(2,4-dimetilfenil)aluminato de *N,N*-dimetilaniilinio, tetraquis(3,5-dimetilfenil)aluminato de *N,N*-dimetilaniilinio o tetraquis(pentafluorofenil)aluminato de *N,N*-dimetilaniilinio; alternativamente, tetraquis(p-tolil)aluminato de trifenilcarbenio, tetraquis(m-tolil)aluminato de trifenilcarbenio, tetraquis(2,4-dimetilfenil)aluminato de trifenilcarbenio, tetraquis(3,5-dimetilfenil)aluminato de trifenilcarbenio, o tetraquis(pentafluorofenil)aluminato de trifenilcarbenio; alternativamente, tetraquis(p-tolil)aluminato de tropilio, tetraquis(m-tolil)aluminato de tropilio, tetraquis(2,4-dimetilfenil)aluminato de tropilio, tetraquis(3,5-dimetilfenil)aluminato de tropilio, o tetraquis(pentafluorofenil)aluminato de tropilio; alternativamente, tetraquis(pentafluorofenil)aluminato de litio, tetraquis(fenil)aluminato de litio, tetraquis(p-tolil)aluminato de litio, tetraquis(m-tolil)aluminato de litio, tetraquis(2,4-dimetilfenil)aluminato de litio, tetraquis(3,5-dimetilfenil)aluminato de litio, o tetrafluoroaluminato de litio; alternativamente, tetraquis(pentafluorofenil)aluminato de sodio, tetraquis(fenil)aluminato de sodio, tetraquis(p-tolil)aluminato de sodio, tetraquis(m-tolil)aluminato de sodio, tetraquis(2,4-dimetilfenil)aluminato de sodio, tetraquis(3,5-dimetilfenil)aluminato de sodio, o tetrafluoroaluminato de sodio; o alternativamente, tetraquis(pentafluorofenil)aluminato de potasio, tetraquis(fenil)aluminato de potasio, tetraquis(p-tolil)aluminato de potasio, tetraquis(m-tolil)aluminato de potasio, tetraquis(2,4-dimetilfenil)aluminato de potasio, tetraquis(3,5-dimetilfenil)aluminato de potasio, tetrafluoroaluminato de potasio. En algunas realizaciones, el compuesto iónico ionizante puede ser tetraquis(3,5-dimetilfenil)borato de tri(n-butil)amonio, tetraquis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato de tri(n-butil)amonio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de tri(n-butil)amonio, tetraquis(p-tolil)borato de *N,N*-dimetilaniilinio, tetraquis(m-tolil)borato de *N,N*-dimetilaniilinio, tetraquis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato de *N,N*-dimetilaniilinio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de *N,N*-dimetilaniilinio, tetraquis(p-tolil)borato de trifenilcarbenio, tetraquis(m-tolil)borato de trifenilcarbenio, tetraquis(2,4-dimetilfenil)borato de trifenilcarbenio, tetraquis(3,5-dimetilfenil)borato de trifenilcarbenio, tetraquis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato de trifenilcarbenio, tetraquis(p-tolil)aluminato de litio, tetraquis(m-tolil)aluminato de litio, tetraquis(2,4-dimetilfenil)aluminato de litio o tetraquis(3,5-dimetilfenilo)aluminato de litio.

25 Alternativamente y en algunas realizaciones, el compuesto iónico ionizante puede ser tetraquis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato de tri(n-butil)amonio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de tri(n-butil)amonio, tetraquis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato de *N,N*-dimetilaniilinio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de *N,N*-dimetilaniilinio, tetraquis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato de litio, tetraquis(p-tolil)aluminato de litio, o tetraquis(m-tolil)aluminato de litio; alternativamente, tetraquis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato de tri(n-butil)amonio alternativamente, tetraquis(pentafluorofenil)borato de tri(n-butil)amonio; alternativamente, tetraquis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato de *N,N*-dimetilaniilinio; alternativamente, tetraquis(pentafluorofenil)borato de *N,N*-dimetilaniilinio; alternativamente, tetraquis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato de trifenilcarbenio; alternativamente, tetraquis(p-tolil)aluminato de litio; o alternativamente, tetraquis(m-tolil)aluminato de litio. En otras realizaciones, el compuesto ionizante puede ser una combinación de cualquier compuesto ionizante mencionado en la presente memoria. Sin embargo, el compuesto iónico ionizante no está limitado al mismo en la presente descripción.

En un aspecto y en cualquier realización descrita en la presente memoria, la relación molar del compuesto iónico ionizante al metaloceno puede ser de 0,001:1 a 10000:1. Alternativamente y en cualquier aspecto o realización, la relación molar del compuesto iónico ionizante al metaloceno puede ser de 0,01:1 a 10000:1; alternativamente, de 01:1 a 100:1; alternativamente, de 0,5:1 a 10:1; o alternativamente, de 0,2:1 a 5:1.

40 Preparación del sistema catalítico

En una realización, el sistema catalítico puede comprender, consistir esencialmente en, o consistir en, un metaloceno, un primer activador y un segundo activador. Los activadores se proporcionan en la presente memoria y pueden utilizarse sin limitación como cualquier activador de un sistema catalítico descrito en la presente memoria. En un aspecto y en cualquier realización descrita en la presente memoria, el sistema catalítico puede comprender, consistir esencialmente en, consistir en, un metaloceno, un primer activador que comprende (o consiste esencialmente en, o consiste en) al menos un óxido sólido tratado químicamente, y un segundo activador que comprende (o consiste esencialmente en, o consiste en) un compuesto de organoaluminio. Otros activadores tales como al menos un compuesto de organoaluminio se usan en el sistema catalítico. En otro aspecto, esta descripción abarca métodos para fabricar el sistema catalítico. Generalmente, el sistema catalítico se puede obtener con los componentes del sistema catalítico en contacto en cualquier secuencia u orden.

En otro aspecto y en cualquier realización de esta descripción, el compuesto de metaloceno se puede poner en contacto previamente opcionalmente con un monómero olefínico, no necesariamente el monómero de alfa olefina a oligomerizar, y un compuesto de organoaluminio durante un primer período de tiempo antes de poner en contacto esta mezcla puesta en contacto previamente con el óxido sólido tratado químicamente. En un aspecto, el primer período de tiempo para poner en contacto, el tiempo de puesta en contacto previa, entre el compuesto o compuestos de metaloceno, el monómero olefínico y el compuesto de organoaluminio varía típicamente de tiempo de 0,1 hora a 24 horas; alternativamente, de 0.1 a 1 hora; o alternativamente, de 10 minutos a 30 minutos.

En otro aspecto más de esta descripción, una vez que la mezcla puesta en contacto previamente del primer, segundo o ambos compuestos de metaloceno, monómero olefínico y compuesto de organoaluminio puede ponerse en contacto con el óxido sólido tratado químicamente. La composición que comprende además el óxido sólido tratado químicamente se denomina mezcla puesta en contacto posteriormente. La mezcla puesta en contacto posteriormente

se puede dejar opcionalmente que permanezca en contacto durante un segundo periodo de tiempo, el tiempo de contacto posterior, antes de que se inicie el proceso de polimerización. En un aspecto, los tiempos de contacto posterior entre la mezcla puesta en contacto previamente y el óxido sólido tratado químicamente pueden variar de 0,1 horas a 24 horas. En otro aspecto, el tiempo de contacto posterior pueden ser de 0,1 horas a 1 hora.

- 5 La etapa de puesta en contacto previa, la etapa de puesta en contacto posterior, o ambas, pueden incrementar la productividad de la oligomerización comparado con el mismo sistema catalítico que se prepara sin puesta en contacto previa o puesta en contacto posterior. Sin embargo, no se requieren ni una etapa de puesta en contacto previa ni una etapa de puesta en contacto posterior para esta descripción.

- 10 Un compuesto de organoaluminio se utiliza en combinación con un óxido sólido tratado químicamente, la mezcla puesta en contacto posteriormente puede calentarse a una temperatura y durante duración suficiente como para permitir la adsorción, impregnación, o interacción de la mezcla puesta en contacto previamente y el óxido sólido tratado químicamente, de manera que una porción de los componentes de la mezcla puesta en contacto previamente se inmovilice, adsorba, o deposite en él. Por ejemplo, la mezcla puesta en contacto posteriormente se puede calentar entre -17,78 °C y 65,55 °C (0 °F y 150 °F); o alternativamente, entre 4,44 °C y 35 °C (40 °F y 95 °F).

- 15 Se utiliza un compuesto de organoaluminio como segundo activador. La relación molar de aluminio del activador de organoaluminio con respecto al metal del metaloceno puede ser una relación molar específica (a veces indicada como Al:metal del metaloceno). En un aspecto, la relación molar de aluminio en el compuesto de organoaluminio con respecto a los moles totales de metal en los compuestos de metaloceno, es decir, la cantidad total de moles de metal de todos los compuestos de metaloceno combinados si se emplea más de un metaloceno, puede ser mayor que 0,1:1; alternativamente, mayor que 1:1; o alternativamente, mayor que 10:1; o alternativamente, mayor que 50:1. En algunas realizaciones, la relación molar de aluminio en el compuesto de organoaluminio con respecto a los moles totales de metal en los compuestos de metaloceno puede variar de 0,1:1 a 100000:1; alternativamente, variar de 1:1 a 10000:1; alternativamente, variar de 10:1 a 1000:1; o alternativamente, variar de 50:1 a 500:1. Cuando el metaloceno contiene un metal específico (por ejemplo, Zr), la relación molar puede establecerse como la relación molar de aluminio del activador de organoaluminio a la relación de metal específico (por ejemplo, la relación molar Al:Zr cuando se utilizan metalocenos de zirconio). Estas relaciones molares reflejan la relación de moles de aluminio del activador de organoaluminio con respecto a los moles totales de metal en el(los) compuesto(s) de metaloceno en la mezcla puesta en contacto previamente y la mezcla puesta en contacto posteriormente combinadas.

- 30 Cuando se usa una etapa de puesta en contacto previa, generalmente, la relación molar de monómero olefínico a moles totales de metaloceno combinados en la mezcla puesta en contacto previamente puede ser de 1:10 a 100000:1; o alternativamente, de 10:1 a 1000:1.

- 35 En otro aspecto de esta descripción, cuando se utiliza un compuesto de organoaluminio en combinación con un óxido sólido tratado químicamente, la relación en peso del óxido sólido tratado químicamente al compuesto de organoaluminio puede variar de 1:5 a 1000:1. En otro aspecto, la relación en peso del óxido sólido tratado químicamente al compuesto de organoaluminio puede ser de 1:3 a 100:1, y en otro aspecto más, de 1:1 a 50:1.

- 40 En un aspecto adicional de esta descripción, la relación en peso del óxido sólido tratado químicamente al total de compuestos de metaloceno empleados puede ser menor que 1000000:1; alternativamente, menor que 100000:1; alternativamente, menor que 10000:1; o alternativamente, menor que 5000:1. En algunas realizaciones, la relación en peso del óxido sólido tratado químicamente al total de compuestos de metaloceno empleados puede variar de 1:1 a 100000:1; alternativamente, variar de 10:1 a 10000:1; alternativamente, variar de 50:1 a 5000:1; o alternativamente, variar de 100:1 a 1000:1.

- 45 Un aspecto de esta descripción puede ser que cuando se utiliza un óxido sólido tratado químicamente, no se requiere un aluminóxano para formar el sistema catalítico descrito en la presente memoria, una característica que permite menores costes de producción de oligómeros. Por lo tanto, en un aspecto, un método de oligomerización que comprende (o un método para producir un PAO que comprende una etapa de) poner en contacto un monómero de alfa olefina y un sistema catalítico, puede utilizar un sistema catalítico que esté sustancialmente desprovisto de aluminóxano añadido. En un aspecto y en cualquier realización de la presente descripción, el sistema catalítico puede utilizar un compuesto de trialkilaluminio, un óxido sólido tratado químicamente en ausencia sustancial de un aluminóxano añadido.

- 50 Además, cuando se utiliza un óxido sólido tratado químicamente, puede no ser necesario incluir compuestos de borato caros o $MgCl_2$ en el sistema catalítico. Sin embargo, los aluminóxanos, los compuestos de organoboro, los compuestos iónicos ionizantes, los compuestos de organozinc, el $MgCl_2$ o cualquier combinación de los mismos se pueden usar en el sistema catalítico si se desea. Además, en un aspecto, los activadores tales como aluminóxanos, compuestos de organoboro, compuestos iónicos ionizantes, compuestos de organozinc o cualquier combinación de los mismos se pueden usar como activadores con el metaloceno, ya sea en presencia o en ausencia del óxido sólido tratado químicamente; o alternativamente, ya sea en presencia o en ausencia de los compuestos de organoaluminio.

En un aspecto, la actividad del sistema catalítico descrito en la presente memoria puede ser mayor o igual a (\geq) 10 gramos de oligómeros de olefina/gramo de metaloceno; alternativamente, mayor o igual a 100 gramos de oligómero

de olefina/gramo de metaloceno; alternativamente, mayor que o igual a 1000 gramos de oligómero de olefina/gramo de metaloceno; alternativamente, mayor o igual a 5000 gramos de oligómero de olefina/gramo de metaloceno; alternativamente, mayor o igual a 10000 gramos de oligómero de olefina/gramo de metaloceno; alternativamente, mayor o igual a 25000 gramos de oligómero de olefina/gramo de metaloceno; alternativamente, mayor o igual a 50000
 5 gramos de oligómero de olefina/gramo de metaloceno; alternativamente, mayor o igual a 75000 gramos de oligómero de olefina/gramo de metaloceno; o alternativamente, mayor o igual a 100000 gramos de oligómero de olefina/gramo de metaloceno. En una realización, la actividad del sistema catalítico descrito en la presente memoria puede variar de 1000 gramos de oligómero de olefina/gramo de metaloceno a 1000000,000 de oligómero de olefina/gramo de metaloceno alternativamente, puede variar de 5000 gramos de oligómero de olefina/gramo de metaloceno a
 10 7500000000 gramos de oligómero de olefina/gramo de metaloceno; alternativamente, variar de 10000 gramos de oligómero de olefina/gramo de metaloceno a 5000000000 gramos de oligómero de olefina/gramo de metaloceno; alternativamente, variar de 25000 gramos de oligómero de olefina/gramo de metaloceno a 250000,000 gramos de oligómero de olefina/gramo de metaloceno; alternativamente, variar de 50000 gramos de oligómero de olefina/gramo de metaloceno a 100000,000 gramos de oligómero de olefina/gramo de metaloceno; alternativamente, variar de 75000
 15 gramos de oligómero de olefina/gramo de metaloceno a 5000000000 gramos de oligómero de olefina/gramo de metaloceno; o alternativamente, variar de 100000 gramos de oligómero de olefina/gramo de metaloceno a 1000000000 gramos de oligómero de olefina/gramo de metaloceno.

En un aspecto, la actividad catalítica del catalizador de esta descripción típicamente puede ser mayor o igual a (\geq) 0,1 gramos de oligómeros de olefina por gramo de óxido sólido tratado químicamente por hora (abreviado g oligómero/g CTSO·h). La actividad catalítica se mide bajo las condiciones de oligomerización de las olefinas empleadas. Cualquier reactor usado en estas mediciones no debe tener prácticamente ninguna indicación de incrustación en las paredes, recubrimiento u otras formas de ensuciamiento al realizar estas mediciones. En otro aspecto, el catalizador de esta descripción puede caracterizarse por una actividad mayor o igual a 0,5 g de oligómero/g de CTSO·h; alternativamente, mayor o igual a 0,7 g de oligómero/g de CTSO·h; alternativamente, mayor o igual a 1 g de oligómero/g de CTSO·h; alternativamente, mayor o igual a 1,5 g de oligómero/g de CTSO·h; alternativamente, mayor o igual a 2 g de oligómero/g de CTSO·h; alternativamente, mayor o igual a 2,5 g de oligómero/g de CTSO·h; alternativamente, mayor o igual a 5 g de oligómero/g de CTSO·h; alternativamente, mayor o igual a 10 g de oligómero/g de CTSO·h; alternativamente, mayor o igual a 20 g de oligómero/g de CTSO·h; alternativamente, mayor o igual a 50 g de oligómero/g de CTSO·h; alternativamente, mayor o igual a 100 g de oligómero/g de CTSO·h; alternativamente, mayor o igual a 200 g de oligómero/g de CTSO·h; alternativamente, mayor o igual a 500 g de oligómero/g de CTSO·h; o
 20 alternativamente, mayor que o igual a 1000 g de oligómero/g de CTSO·h; cuando se mide bajo las condiciones establecidas. En otro aspecto, los sistemas catalíticos de esta descripción pueden caracterizarse por una actividad de 0,1 g de oligómero/g de CTSO·h a 5000 g de oligómero/g de CTSO·h; alternativamente, de 0,25 g de oligómero/g de CTSO·h a 2500 g de oligómero/g de CTSO·h; alternativamente, de 0,5 g de oligómero/g de CTSO·h a 1,000 g de oligómero/g de CTSO·h; alternativamente, de 0,75 g de oligómero/g de CTSO·h a 750 g de oligómero/g de CTSO·h; alternativamente, de 1 g de oligómero/g de CTSO·h a 500 g de oligómero/g de CTSO·h; o alternativamente, de 5 g de oligómero/g de CTSO·h a 250 g de oligómero/g de CTSO·h; cuando se mide bajo las condiciones establecidas.

El proceso de oligomerización

La oligomerización de olefinas según esta descripción se puede llevar a cabo de cualquier manera conocida en la técnica adecuada para el(los) monómero(s) de alfa olefina específico(s) empleado(s) en el proceso de oligomerización. Por ejemplo, los procesos de oligomerización pueden incluir, pero no se limitan a, oligomerizaciones en suspensión, oligomerizaciones en disolución y similares, incluyendo combinaciones de varios reactores de los mismos. Por ejemplo, se puede utilizar un reactor de agitación para un proceso por lotes, o la reacción se puede llevar a cabo continuamente en un reactor de bucle o en un reactor de agitación continuo. Los procesos de oligomerización en suspensión (también conocidos como el proceso de forma de partículas) son bien conocidos en la técnica y se describen, por ejemplo, en la patente de EE. UU. N.º 3,248,179. Otros métodos de oligomerización de la presente descripción para procesos de suspensión son los que emplean un reactor de bucle del tipo descrito en la patente de EE. UU. N.º 3,248,179, y los utilizados en una pluralidad de reactores de agitación en serie, en paralelo o combinaciones de los mismos, en donde las condiciones de reacción son diferentes en los diferentes reactores.

El proceso de oligomerización de alfa olefina según esta descripción implica poner en contacto al menos un monómero de alfa olefina con un sistema catalítico para formar un producto oligomérico. El efluente del reactor de oligomerización que está contenido en el reactor después del proceso de oligomerización, que contiene el producto oligomérico y típicamente algún monómero residual (junto con otros componentes, por ejemplo, sistema catalítico o componentes del sistema catalítico), puede someterse a un proceso de separación para eliminar algunos de los componentes más volátiles del efluente del reactor de oligomerización, para proporcionar un producto oligomérico pesado. El producto oligomérico pesado se puede someter a hidrogenación para formar una polialfaolefina (PAO). En algunas realizaciones no limitantes, el efluente del reactor puede tratarse con un agente para desactivar el sistema (un agente de desactivación) antes de realizar la separación. En una realización no limitante, el agente de desactivación puede comprender, consistir esencialmente en, o consistir en, agua, un alcohol o cualquier combinación de los mismos; alternativamente, agua; o alternativamente, un alcohol.

En la presente memoria se proporcionan algunas condiciones de oligomerización adecuadas y/o deseables, componentes catalíticos, orden de puesta en contacto, monómeros, y se describen adicionalmente algunas

características de caracterización del producto oligomérico, el producto oligomérico pesado y el PAO. No se pretende que estos ejemplos sean limitantes, sino más bien ilustrativos de cómo se pueden hacer las selecciones de los posibles componentes del catalizador y las condiciones de reacción, y cómo se pueden caracterizar las propiedades de los productos resultantes.

- 5 En un aspecto, la presente descripción se refiere a un método de oligomerización que comprende: a) poner en contacto un monómero de alfa olefina y un sistema catalítico, comprendiendo el sistema catalítico metaloceno, y b) formar un producto oligomérico en condiciones de oligomerización. En otro aspecto, la presente descripción se refiere a un método de oligomerización que comprende: a) poner en contacto un monómero de alfa olefina y un sistema catalítico, comprendiendo el sistema catalítico un metaloceno, b) formar un producto oligomérico en condiciones de oligomerización, y c) separar un efluente del reactor de oligomerización que comprende el producto oligomérico para proporcionar un producto oligomérico pesado. En un aspecto adicional, la presente descripción se refiere a un método de oligomerización que comprende: a) poner en contacto un monómero de alfa olefina y un sistema catalítico, comprendiendo el sistema catalítico un metaloceno, b) formar un producto oligomérico en condiciones de oligomerización, c) separar un efluente del reactor de oligomerización que comprende el producto oligomérico para proporcionar un producto oligomérico pesado y d) hidrogenar el producto oligomérico pesado para proporcionar una polialfaolefina. En otro aspecto más, la presente descripción se refiere al método para producir una polialfaolefina que comprende: a) poner en contacto un monómero alfa olefínico y un sistema catalítico, comprendiendo el sistema catalítico un metaloceno, b) formar un producto oligomérico en condiciones de oligomerización, c) separar un oligomerización efluente del reactor que comprende el producto oligomérico para proporcionar un producto oligomérico pesado, y d) hidrogenar el producto oligomérico pesado para proporcionar una polialfaolefina. Generalmente, el monómero de alfa olefina, el sistema catalítico, los componentes del sistema catalítico (por ejemplo, metaloceno, activadores y otros componentes), disolventes (si se utilizan), el producto oligomérico, las condiciones de oligomerización, el efluente del reactor, el producto oligomérico pesado, las condiciones de hidrogenación, y/o la polialfaolefina son elementos independientes de los métodos de oligomerización y/o el método de producción de una polialfaolefina descrita en esta descripción. Estas características se describen de forma independiente en la presente memoria y los métodos de oligomerización y/o los métodos de producción de una polialfaolefina pueden describirse usando cualquier combinación del monómero de alfa olefina descrita en la presente memoria, el sistema catalítico descrito en la presente memoria, los componentes del sistema catalítico (por ejemplo, metaloceno, activadores y otros componentes) descritos en la presente memoria, disolventes (si se utilizan), el producto oligomérico descrito en la presente memoria, las condiciones de oligomerización descritas en la presente memoria, el efluente del reactor descrito en la presente memoria, el producto oligomérico pesado descrito en la presente memoria, las condiciones de hidrogenación descritas en la presente memoria, y/o la polialfaolefina descrita en la presente memoria. En una realización, el producto oligomérico puede recuperarse. En algunas realizaciones, el producto oligomérico pesado puede recuperarse. En otras realizaciones, el producto oligomérico pesado hidrogenado puede recuperarse. En otras realizaciones más, la polialfaolefina puede recuperarse.

En una realización no limitante, el monómero de alfa olefina utilizado en el(los) método(s) de oligomerización para producir una polialfaolefina puede(n) comprender, consistir esencialmente en, una olefina alfa normal de C₆ a C₁₆; alternativamente, comprender o consistir esencialmente en, una olefina alfa normal C₆, una olefina alfa normal C₈, una olefina alfa normal C₁₀, una olefina alfa normal C₁₂, una olefina alfa normal C₁₄, o cualquier combinación de las mismas; o alternativamente, una olefina alfa normal C₈, una olefina alfa normal C₁₀, una olefina alfa normal C₁₂, o cualquier combinación de las mismas. En algunas realizaciones no limitantes, el monómero de alfa olefina utilizado en el(los) método(s) de oligomerización o método(s) de producir una polialfaolefina puede comprender, o consistir esencialmente en, una olefina alfa normal C₆; alternativamente, una olefina alfa normal C₈; alternativamente, una olefina alfa normal C₁₀; alternativamente, una olefina alfa normal C₁₂; alternativamente, una olefina alfa normal C₁₄. Otros monómeros de alfa olefina se describen en la presente memoria y pueden utilizarse, sin limitación, dentro de los métodos descritos.

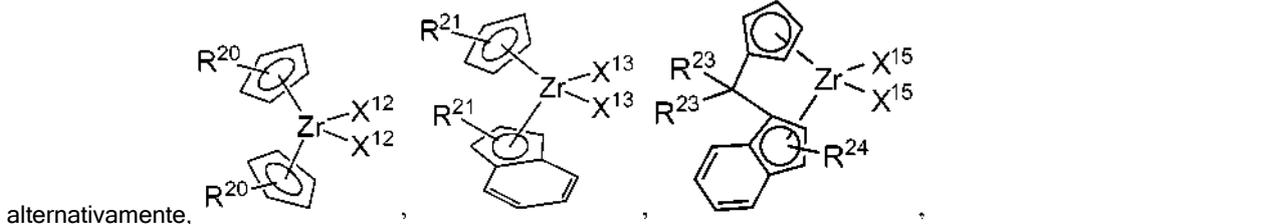
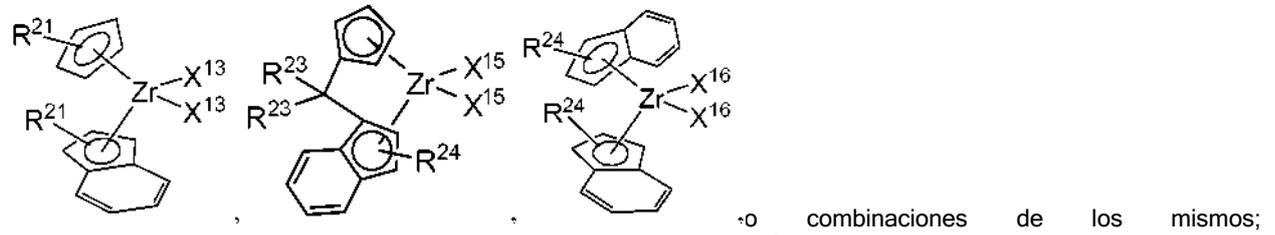
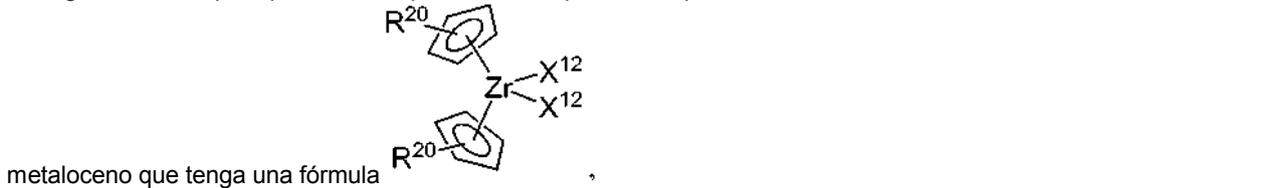
En una realización no limitante, el sistema catalítico utilizado en el(los) método(s) para producir una polialfaolefina puede comprender, consistir esencialmente en, o consistir en, un metaloceno y un activador; alternativamente, un metaloceno, un primer activador y un segundo activador. Generalmente, el metaloceno y los activadores son elementos independientes del sistema catalítico. Estas características del sistema catalítico se describen independientemente en la presente memoria y se pueden utilizar en cualquier combinación para describir el sistema catalítico. Estas combinaciones independientes, a su vez, se pueden utilizar en cualquier método(s) de oligomerización de olefinas descrito(s) en la presente memoria y/o método(s) de producción de una polialfaolefina descrita en la presente memoria. Según un aspecto adicional, el sistema catalítico puede comprender, consistir esencialmente en, o consistir en, un metaloceno, un primer activador que comprende un óxido sólido tratado químicamente y un segundo activador. En otro aspecto, el sistema catalítico utilizado en el(los) método(s) de oligomerización para producir una polialfaolefina puede comprender, consistir esencialmente en, o consistir en, un metaloceno, un primer activador que comprende un óxido sólido tratado químicamente, y un segundo activador que comprende un compuesto de organoaluminio. Otros sistemas catalíticos, y/o componentes del sistema catalítico, se describen en la presente memoria y pueden utilizarse, sin limitación, dentro de los métodos descritos.

En una realización no limitante, el primer activador de óxido sólido tratado químicamente que puede utilizarse en el sistema catalítico utilizado en el(los) método(s) de oligomerización o en el(los) método(s) para producir una polialfaolefina puede comprender, consistir esencialmente o consistir en, alúmina fluorada, alúmina clorada, alúmina sulfatada, sílice-alúmina fluorada, o cualquier combinación de las mismas. En una realización no limitante, el primer

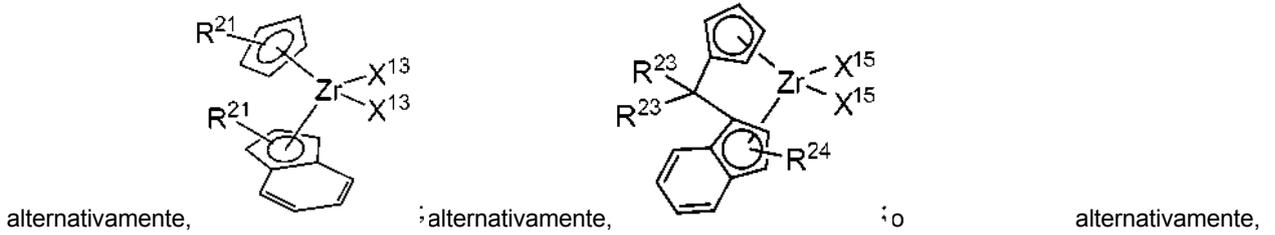
5 activador de óxido sólido tratado químicamente que puede utilizarse en el sistema catalítico utilizado en el(los) método(s) oligomerización o en el(los) método(s) para producir una polialfaolefina puede comprender, consistir esencialmente o consistir en, alúmina fluorada, alúmina clorada, alúmina sulfatada, sílice-alúmina fluorada y cualquier combinación de las mismas; alternativamente, alúmina fluorada; alternativamente, alúmina clorada; alternativamente, alúmina sulfatada; alternativamente, sílice-alúmina fluorada. Otros óxidos sólidos tratados químicamente se describen en la presente memoria y pueden utilizarse, sin limitación, dentro de los métodos descritos.

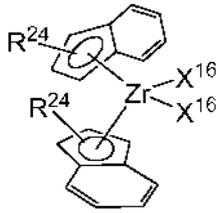
10 En una realización no limitante, el segundo activador del compuesto de organoaluminio que se puede utilizar en el sistema catalítico utilizado en el(los) método(s) de oligomerización para producir una polialfaolefina puede comprender, consistir esencialmente o consistir en un compuesto de organoaluminio que tiene la fórmula $Al(X^{10})_n(X^{11})_{3-n}$; o alternativamente, comprende, consiste esencialmente en, o consisten en un aluminoxano. En algunas realizaciones no limitantes, cada X^{10} del compuesto de organoaluminio que tiene la fórmula $Al(X^{10})_n(X^{11})_{3-n}$ puede ser independientemente un hidrocarbilo de C_1 a C_{20} . En otras realizaciones no limitantes, cada X^{11} del compuesto de organoaluminio que tiene la fórmula $Al(X^{10})_n(X^{11})_{3-n}$ puede ser independientemente un haluro, un hidruro o un hidrocarbóxido de C_1 a C_{20} . En algunas realizaciones no limitantes, n del compuesto de organoaluminio que tiene la fórmula $Al(X^{10})_n(X^{11})_{3-n}$ puede ser un número de 1 a 3. En otras realizaciones no limitantes, el segundo activador del compuesto de organoaluminio que se puede utilizar en el sistema catalítico utilizado en el(los) método(s) de oligomerización para producir una polialfaolefina comprende, consiste esencialmente o consiste en un triálquilaluminio; alternativamente, triisobutilaluminio. Otros compuestos de organoaluminio se describen en la presente memoria y se pueden utilizar, sin limitación, dentro de los métodos descritos.

20 En una realización no limitante, el metalloceno que se puede utilizar en el sistema catalítico utilizado en el(los) métodos de oligomerización para producir una polialfaolefina puede comprender, consistir esencialmente en, o consistir en, un

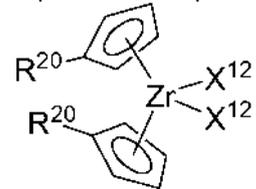


25 o combinaciones de los mismos; alternativamente

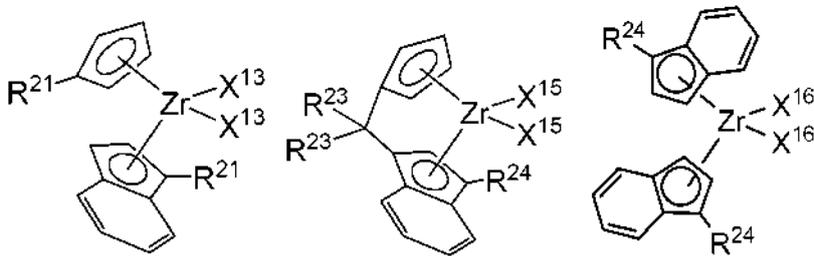




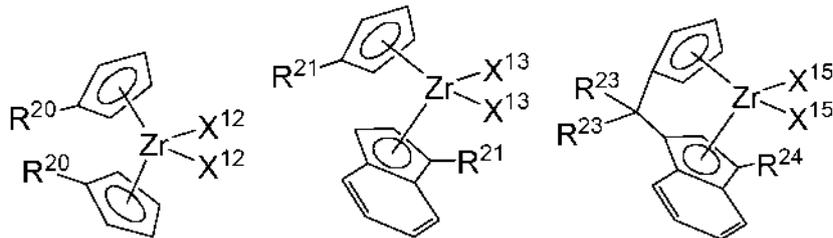
. En otra realización no limitante, el metalloceno que se puede utilizar en el sistema catalítico utilizado en el(los) método(s) de oligomerización o método(s) para producir una polialfaolefina puede comprender,



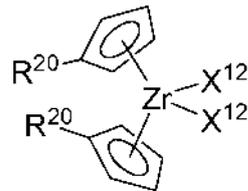
consistir esencialmente en, o consistir en, un metalloceno que tenga una fórmula



, cualquier combinación de los mismos;

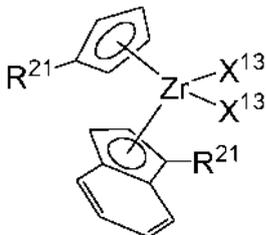


5 alternativamente,

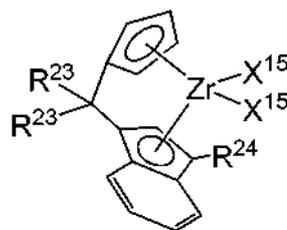


O cualquier combinación de los mismos; alternativamente,

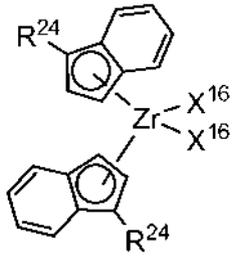
; alternativamente,



; alternativamente,

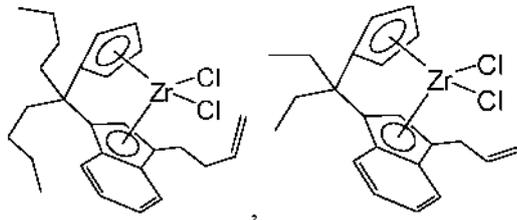


;

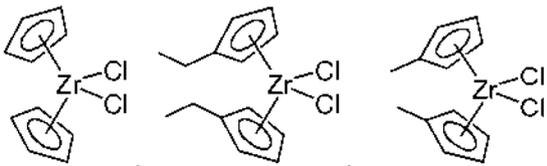
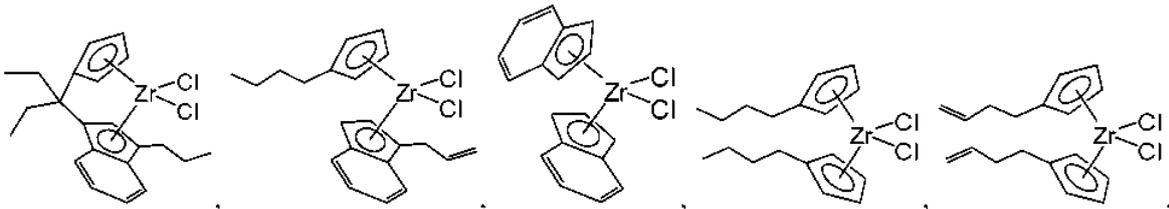


o alternativamente, . En algunas realizaciones no limitantes, cada R²⁰, R²¹, R²³ y R²⁴ pueden ser independientemente hidrógeno, un grupo alquilo de C₁ a C₂₀ o un grupo alquenilo de C₁ a C₂₀; alternativamente, un hidrógeno; alternativamente, un grupo alquilo de C₁ a C₂₀; o alternativamente, un grupo alquenilo de C₁ a C₂₀. En algunas realizaciones no limitantes, cada X¹², X¹³, X¹⁵ y X¹⁶ pueden ser independientemente F, Cl, Br o I; alternativamente, Cl o Br; alternativamente, F; alternativamente, Cl; alternativamente, o alternativamente, I. En algunas realizaciones no limitantes, el metalloceno que se puede utilizar en el sistema catalítico utilizado en el(los) método(s) de oligomerización o en el(los) método(s) de producir una polialfaolefina puede comprender, consistir esencialmente

5

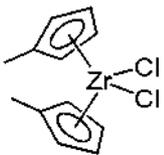
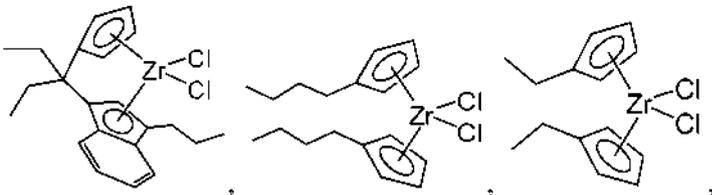


o consistir en, un metalloceno que tiene una fórmula

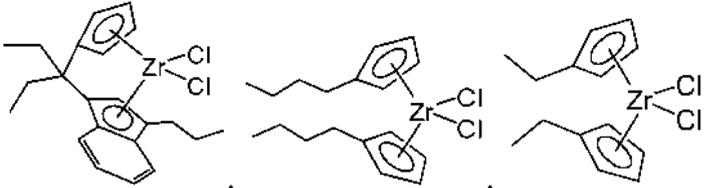


10

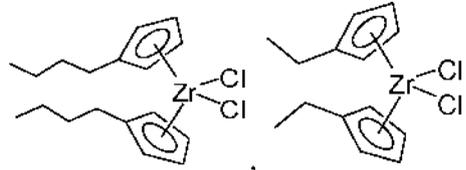
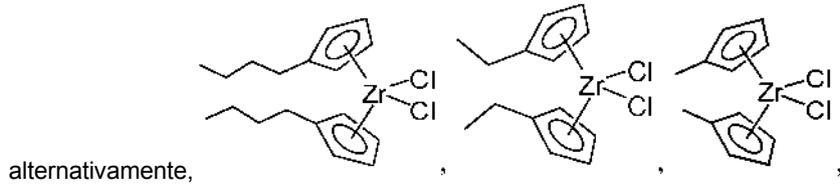
cualquier combinación de los mismos; alternativamente,



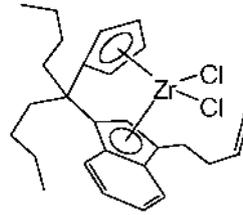
cualquier combinación de los mismos; alternativamente,



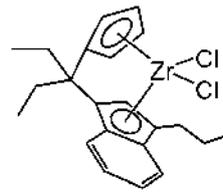
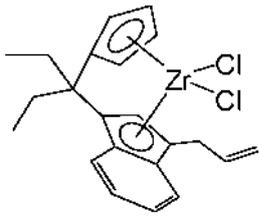
cualquier combinación de los mismos;



cualquier combinación de los mismos; alternativamente,

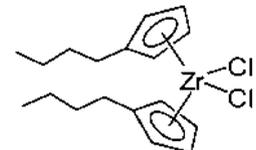
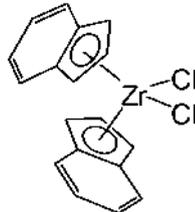
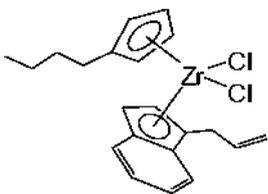


cualquier combinación de los mismos; alternativamente, ; alternativamente,



alternativamente,

alternativamente,

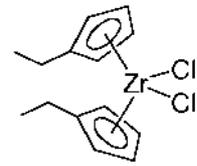
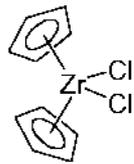
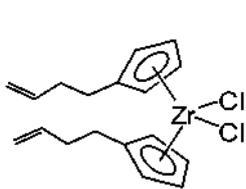


5

alternativamente,

alternativamente,

;

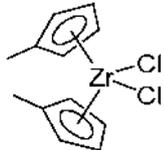


alternativamente,

; alternativamente,

alternativamente,

;



alternativamente,

Según la invención, el sistema catalítico utiliza un metaloceno, un primer activador y un segundo activador, el(los) método(s) o método(s) de oligomerización para producir una polialfaolefina pueden ponerse en contacto con el monómero de alfa olefina en cualquier orden. En algunas realizaciones no limitantes, el monómero de alfa olefina y el sistema catalítico mediante las etapas de (1) poner en contacto el monómero de alfa olefina y el segundo activador para formar una primera mezcla, (2) poner en contacto la primera mezcla con el primer activador para formar una segunda mezcla y (3) poner en contacto la segunda mezcla con el metaloceno. En otras realizaciones no limitantes, el monómero de alfa olefina y el sistema catalítico pueden ponerse en contacto mediante las etapas de (1) poner en contacto el monómero de alfa olefina y el segundo activador para formar una mezcla, y (2) poner en contacto simultáneamente el primer activador y el metaloceno con la mezcla. En otras realizaciones no limitantes, el monómero de alfa olefina y el sistema catalítico pueden ponerse en contacto mediante las etapas de poner en contacto

10

15

simultáneamente el monómero de alfa olefina, el metaloceno, el primer activador y el segundo activador.

5 En una realización no limitante, el(los) método(s) de oligomerización o método(s) para producir una polialfaolefina puede(n) utilizar una relación molar de monómero de alfa olefina a metaloceno mayor que 100:1; alternativamente, mayor que 1000:1; alternativamente, mayor que 10000:1; o alternativamente, mayor que 50000:1. En otra realización no limitante, el(los) método(s) de oligomerización o método(s) para producir una polialfaolefina pueden utilizar una relación molar de monómero de alfa olefina a metaloceno que varía de 100:1 a 1000000000; alternativamente, 1000:1 a 100000,000; alternativamente, de 10000:1 a 10000000; o alternativamente, de 50000:1 a 5000000. Otras relaciones de monómero de alfa olefina a metaloceno se describen en la presente memoria y pueden utilizarse, sin limitación, dentro de los métodos descritos.

10 En una realización no limitante, el(los) método(s) de oligomerización o método(s) para producir una polialfaolefina pueden utilizar una relación en peso de óxido sólido a metal tratado químicamente en el metaloceno (por ejemplo, Zr en un metaloceno de zirconio) de menos de 1000000:1; alternativamente, menos de 100000:1; alternativamente, menos de 10000:1; o alternativamente, menos de 5000:1. En otra realización no limitante, el(los) método(s) de oligomerización o método(s) para producir una polialfaolefina pueden utilizar una relación en peso de óxido sólido a metal tratado químicamente en el metaloceno (por ejemplo, Zr en un metaloceno de zirconio) que varía de 1:1 a 100000:1; alternativamente, de 10:1 a 10000:1; alternativamente, de 50:1 a 5000:1; o alternativamente, de 100:1 a 1000:1. Otras relaciones de óxido sólido tratado químicamente a metaloceno se describen en la presente memoria y pueden utilizarse, sin limitación, dentro de los métodos descritos.

20 En una realización no limitante, el(los) método(s) de oligomerización o método(s) para producir una polialfaolefina pueden utilizar una relación molar de aluminio en el segundo activador a metal en el metaloceno (por ejemplo, Zr en un metaloceno de zirconio) mayor que 0,1:1; alternativamente, mayor que 1:1; alternativamente, mayor que 10:1; o alternativamente, mayor que 50:1. En una realización no limitante, el(los) método(s) de oligomerización o método(s) para producir una polialfaolefina pueden utilizar una relación molar de aluminio en el segundo activador a metal en el metaloceno (por ejemplo, Zr en un metaloceno de zirconio) que varía de 0,1:1 a 100000:1; alternativamente, de 1:1 a 10000:1; alternativamente, de 10:1 a 1000:1; o alternativamente, de 50:1 a 500:1. En la presente memoria se describen otras relaciones de aluminio a metal en el metaloceno y se pueden utilizar, sin limitación, dentro de los métodos descritos.

30 En una realización no limitante, el(los) método(s) de oligomerización o método(s) para producir una polialfaolefina pueden utilizar una relación molar de enlaces aluminio y alquilo en el segundo activador al metal del metaloceno (por ejemplo, Zr en un metaloceno de zirconio) de mayor que 0,1:1; alternativamente, mayor que 0,2:1; alternativamente, mayor que 1:1; alternativamente, mayor que 5:1; alternativamente, mayor que 10:1; alternativamente, mayor que 50:1; alternativamente, mayor que 100:1; alternativamente, mayor que 150:1; o alternativamente, mayor que 200:1. En una realización no limitante, el(los) método(s) de oligomerización o método(s) para producir una polialfaolefina pueden utilizar una relación molar de enlaces aluminio y alquilo en el segundo activador al metal del metaloceno (por ejemplo, Zr en un metaloceno de zirconio) que varía de 0,1:1 a 300000:1; alternativamente, de 1:1 a 100000:1; alternativamente, de 10:1 a 10000:1; alternativamente, de 20:1 a 5000:1; o alternativamente, de 50:1 a 1000:1. Otras relaciones de enlaces de aluminio y alquilo a metal en el metaloceno se describen en la presente memoria y se pueden utilizar, sin limitación, dentro de los métodos descritos.

40 En una realización no limitante, las condiciones de oligomerización utilizadas en el(los) método(s) de oligomerización o método(s) para producir una polialfaolefina cuando se forma el producto oligomérico puede(n) comprender una temperatura de oligomerización de 50 °C a 165 °C; alternativamente, de 55 °C a 160 °C; alternativamente, de 60 °C a 155 °C; alternativamente, de 65 °C a 150 °C; o alternativamente, de 70 °C a 145 °C; o alternativamente, de 75 °C a 140 °C. En una realización no limitante, las condiciones de oligomerización utilizadas en el(los) método(s) de oligomerización o método(s) para producir una polialfaolefina cuando se forma el producto oligomérico puede(n) comprender una temperatura de oligomerización de 70 °C a 90 °C; alternativamente, de 90 °C a 120 °C; o alternativamente, de 110 °C a 140 °C.

50 En una realización no limitante, las condiciones de oligomerización utilizadas en el(los) método(s) de oligomerización o método(s) para producir una polialfaolefina cuando se forma el producto oligomérico puede(n) incluir realizar la oligomerización en una atmósfera inerte. En algunas realizaciones no limitantes, una atmósfera inerte es una atmósfera sustancialmente libre de oxígeno; alternativamente, sustancialmente libre de agua cuando comienza la reacción; o alternativamente, sustancialmente libre de oxígeno y sustancialmente libre de agua cuando comienza la reacción. En una realización, la cantidad de agua puede ser menor que 100 ppm; alternativamente, menor que 75 ppm; alternativamente, menor que 50 ppm; alternativamente, menor que 30 ppm; alternativamente, menor que 25 ppm; alternativamente, menor que 20 ppm; alternativamente, menor que 15 ppm; alternativamente, menor que 10 ppm; alternativamente, menor que 5 ppm; alternativamente, menor que 3 ppm; alternativamente, menor que 2 ppm; alternativamente, menor que 1 ppm; o alternativamente, menor que 0,5 ppm. En una realización, la cantidad de O₂ puede ser menor que 100 ppm; alternativamente, menor que 75 ppm; alternativamente, menor que 50 ppm; alternativamente, menor que 30 ppm; alternativamente, menor que 25 ppm; alternativamente, menor que 20 ppm; alternativamente, menor que 15 ppm; alternativamente, menor que 10 ppm; alternativamente, menor que 5 ppm; alternativamente, menor que 3 ppm; alternativamente, menor que 2 ppm; alternativamente, menor que 1 ppm; o alternativamente, menor que 0,5 ppm. En algunas realizaciones, la atmósfera inerte puede ser nitrógeno seco; o

alternativamente, argón seco.

5 En una realización no limitante, las condiciones de oligomerización utilizadas en el(los) método(s) de oligomerización o método(s) para producir una polialfaolefina cuando se forma el producto oligomérico puede(n) comprender realizar la oligomerización en ausencia sustancial de etileno. En algunas realizaciones no limitantes, las condiciones de oligomerización para formar el producto oligomérico pueden comprender realizar la oligomerización con una presión parcial de etileno menor que 68,95 kPa (10 psig); alternativamente, menor que 48,26 kPa (7 psig); alternativamente, menor que 34,47 kPa (5 psig); alternativamente, menor que 27,58 kPa (4 psig); alternativamente, menor que 20,68 kPa (3 psig); alternativamente, menor que 13,79 (2 psig); o alternativamente, menor que 6,89 kPa (1 psig).

10 En una realización no limitante, las condiciones de oligomerización utilizadas en el(los) método(s) de oligomerización o método(s) para producir una polialfaolefina cuando se forma el producto oligomérico puede(n) comprender realizar la oligomerización en ausencia sustancial de hidrógeno. En algunas realizaciones no limitantes, las condiciones de oligomerización para formar el producto oligomérico pueden comprender realizar la oligomerización con una presión parcial de hidrógeno de menor que 68,95 kPa (10 psig); alternativamente, menor que 48,26 kPa (7 psig); alternativamente, menor que 34,47 kPa (5 psig); alternativamente, menor que 27,58 kPa (4 psig); alternativamente, menor que 20,68 kPa (3 psig); alternativamente, menor que 13,79 (2 psig); o alternativamente, menor que 6,89 kPa (1 psig).

20 En una realización no limitante, las condiciones de oligomerización utilizadas en el(los) método(s) de oligomerización o método(s) para producir una polialfaolefina cuando se forma el producto oligomérico puede(n) comprender realizar la oligomerización con una presión parcial de hidrógeno. La presión parcial de hidrógeno en la reacción de oligomerización puede ser cualquier presión de hidrógeno que no afecte negativamente a la reacción de oligomerización. Si bien no tiene la intención de estar limitado por la teoría, el hidrógeno se puede usar en el proceso de oligomerización para controlar el peso molecular del oligómero. En algunas realizaciones no limitantes, las condiciones de oligomerización para formar el producto oligomérico pueden comprender realizar la oligomerización con una presión parcial de hidrógeno mayor o igual a 34,47 kPa (5 psig); alternativamente, mayor o igual a 68,95 kPa (10 psig); alternativamente, mayor o igual a 344,74 kPa (50 psig); alternativamente, mayor o igual a 689,47 kPa (100 psig); alternativamente, mayor o igual a 1378,95 kPa (200 psig); alternativamente, mayor o igual a 2068,43 kPa (300 psig); alternativamente, mayor o igual a 2757,90 kPa (400 psig); alternativamente, mayor o igual a 3447,38 kPa (500 psig); alternativamente, mayor o igual a 5171,07 kPa (750 psig); alternativamente, mayor o igual a 6894,76 kPa (1000 psig); alternativamente, mayor o igual a 8618,45 kPa (1250 psig); o alternativamente, mayor o igual a 10342,14 kPa (1500 psig). En otras realizaciones no limitantes, las condiciones de oligomerización utilizadas en el(los) método(s) de oligomerización o método(s) para producir una polialfaolefina cuando se forma el producto oligomérico puede(n) comprender realizar la oligomerización con una presión parcial de hidrógeno de 0 kPa a 13789,51 kPa (0 psig a 2000 psig); alternativamente, de 6,89 kPa a 10342,14 kPa (1 psig a 1500 psig); alternativamente, de 34,47 kPa a 8618,45 kPa (5 psig a 1250 psig); alternativamente, de 68,95 kPa a 6894,76 kPa (10 psig a 1000 psig); alternativamente, de 344,74 kPa a 5171,07 kPa (50 psig a 750 psig); alternativamente, de 689,47 kPa a 3447,38 kPa (100 psig a 500 psig); alternativamente, de 1034,12 kPa a 2757,90 kPa (150 psig a 400 psig); o alternativamente, de 1378,95 kPa a 2068,43 kPa (200 psig a 300 psig).

40 Según un aspecto adicional de esta descripción, existen diversas propiedades del producto oligomérico que se pueden lograr usando el método de oligomerización descrito en la presente memoria. En una realización no limitante, el(los) método(s) de oligomerización o método(s) para producir una polialfaolefina se puede(n) caracterizar por al menos el 80% en peso del monómero de alfa olefina que se ha convertido en el producto oligomérico; alternativamente, al menos el 85% en peso del monómero de alfa olefina se ha convertido en el producto oligomérico; o alternativamente, al menos el 90% en peso del monómero de alfa olefina se ha convertido en el producto oligomérico. En una realización, el producto oligomérico puede comprender dímero, trímero y oligómeros superiores. En una realización no limitante, el(los) método(s) de oligomerización o método(s) para producir una polialfaolefina pueden caracterizarse porque el producto oligomérico puede comprender al menos el 70% en peso de oligómeros superiores; alternativamente, al menos el 75% en peso de oligómeros superiores; alternativamente, al menos el 77,5% en peso de oligómeros superiores; alternativamente, al menos el 80% en peso de oligómeros superiores; alternativamente, al menos el 82,5% en peso de oligómeros superiores; alternativamente, al menos el 84% en peso de oligómeros superiores; o alternativamente, al menos el 85% en peso de oligómeros superiores.

55 Como se describe en la presente memoria y según cualquier realización, el método de oligomerización puede formar un efluente del reactor de oligomerización que comprende el producto oligomérico, en el que el método comprende además separar el efluente del reactor de oligomerización para proporcionar un producto oligomérico pesado. En este aspecto, al menos una porción del monómero, el dímero o el trímero de alfa olefina, se puede eliminar del efluente del reactor de oligomerización para formar el producto oligomérico pesado. En una realización no limitativa, el(los) método(s) de oligomerización o método(s) para producir una polialfaolefina pueden caracterizarse por tener un producto oligomérico pesado que comprende menos del 0,6% en peso de monómero de alfa olefina; alternativamente, menos del 0,5% en peso de monómero de alfa olefina; alternativamente, menos del 0,4% en peso de monómero de alfa olefina; alternativamente, menos del 0,3% en peso de monómero de alfa olefina; alternativamente, menos del 0,2% en peso de monómero de alfa olefina; o alternativamente, menos del 0,1% en peso de monómero de alfa olefina. En una realización no limitante, el(los) método(s) de oligomerización o método(s) para producir una polialfaolefina pueden caracterizarse por tener un producto oligomérico pesado que comprende menos del 2% en peso de dímeros;

alternativamente, menos del 1,75% en peso de dímeros; alternativamente, menos del 1,5% en peso de dímeros; alternativamente, menos del 1,25% en peso de dímeros; alternativamente, menos del 1% en peso de dímeros; alternativamente, menos del 0,9% en peso de dímeros; alternativamente, menos del 0,8% en peso de dímeros; alternativamente, menos del 0,7% en peso de dímeros; alternativamente, menos del 0,6% en peso de dímeros; alternativamente, menos del 0,5% en peso de dímeros; alternativamente, menos del 0,4% en peso de dímeros; o alternativamente, menos del 0,3% en peso de dímeros. En una realización no limitante, el(los) método(s) de oligomerización o método(s) para producir una polialfaolefina puede(n) caracterizarse por tener un producto oligomérico pesado que comprende menos del 10% en peso de trímeros; alternativamente, menos del 7,5% en peso de trímeros; alternativamente, menos del 5% en peso de trímeros; alternativamente, menos del 3% en peso de trímeros; alternativamente, menos del 2% en peso de trímeros; alternativamente, menos del 1,75% en peso de trímeros; alternativamente, menos del 1,5% en peso de trímeros; alternativamente, menos del 1,25% en peso de trímeros; alternativamente, menos del 1% en peso de trímeros; alternativamente, menos del 0,9% en peso de trímeros; alternativamente, menos del 0,8% en peso de trímeros; alternativamente, menos del 0,7% en peso de trímeros; alternativamente, menos del 0,6% en peso de trímeros; o alternativamente, menos del 0,5% en peso de trímeros. En una realización no limitante, el(los) método(s) de oligomerización o método(s) para producir una polialfaolefina pueden caracterizarse por tener un producto oligomérico pesado que comprende al menos el 85% en peso de oligómeros superiores; alternativamente, al menos el 86% en peso de oligómeros superiores; alternativamente, al menos el 87% en peso de oligómeros superiores; alternativamente, al menos el 88% en peso de oligómeros superiores; alternativamente, al menos el 89% en peso de oligómeros superiores; alternativamente, al menos el 90% en peso de oligómeros superiores; alternativamente, al menos el 91% en peso de oligómeros superiores; alternativamente, al menos el 92% en peso de oligómeros superiores; alternativamente, al menos el 93% en peso de oligómeros superiores; alternativamente, al menos el 94% en peso de oligómeros superiores; o alternativamente, al menos el 94% en peso de oligómeros superiores. Otros contenidos de monómeros, contenidos de dímeros y contenidos de oligómeros superiores se describen en la presente memoria y pueden utilizarse, sin limitación, dentro de los métodos descritos.

En un aspecto, la separación utilizada para eliminar al menos una porción del monómero, dímero y/o trímero de un efluente del reactor de oligomerización para formar un producto oligomérico pesado puede ser cualquier separación capaz de separar al menos una porción del monómero, dímero, y/o trímero del efluente del reactor. En una realización no limitante, la separación puede ser una destilación. En alguna realización, la separación puede ser una evaporación de película limpia. En algunas realizaciones no limitantes, la destilación o la evaporación de la película limpia se puede realizar a una presión menor que 101,32 kPa (760 torr); alternativamente, menor que 80,00 kPa (600 torr); alternativamente, menor que 53,33 kPa (400 torr); alternativamente, menor que 26,67 kPa (200 torr); alternativamente, menor que 13,33 kPa (100 torr); alternativamente, menor que 10,00 kPa (75 torr); alternativamente, menor que 6,67 kPa (50 torr); alternativamente, menor que 5,33 kPa (40 torr); alternativamente, menor que 4,00 kPa (30 torr); alternativamente, menor que 2,67 kPa (20 torr); alternativamente, menor que 1,33 kPa (10 torr); alternativamente, menor que 0,67 kPa (5 torr); o alternativamente, menor que 0,13 kPa (1 torr). En una realización no limitante, la destilación o la evaporación de la película limpia se puede realizar rociando gas y gas inerte a través del equipo de destilación o evaporador de película limpia. En un aspecto, el gas de burbujeo puede ser un gas inerte. El gas de burbujeo puede ser nitrógeno, helio, argón o combinaciones de los mismos; alternativamente, nitrógeno; alternativamente, helio, o alternativamente argón.

Como se describe en la presente memoria y según cualquier realización, el(los) método(s) para producir una polialfaolefina puede(n) producir una polialfaolefina que tiene una cantidad deseable de monómero de alfa olefina hidrogenado, dímero hidrogenado, trímero hidrogenado y/u oligómeros superiores hidrogenados. En una realización no limitante, el(los) método(s) de oligomerización o método(s) para producir una polialfaolefina puede(n) caracterizarse por tener un producto oligomérico pesado que comprende menos del 0,6% en peso de monómero de alfa olefina hidrogenado; alternativamente, menos del 0,5% en peso de monómero de alfa olefina hidrogenado; alternativamente, menos del 0,4% en peso de monómero de alfa olefina hidrogenado; alternativamente, menos del 0,3% en peso de monómero de alfa olefina hidrogenado; alternativamente, menos del 0,2% en peso de monómero de alfa olefina hidrogenado; o alternativamente, menos del 0,1% en peso de monómero de alfa olefina hidrogenado. En una realización no limitante, el(los) método(s) de oligomerización o método(s) para producir una polialfaolefina puede(n) caracterizarse por tener un producto oligomérico pesado que comprende menos del 2% en peso de dímeros hidrogenados; alternativamente, menos del 1,75% en peso de dímeros hidrogenados; alternativamente, menos del 1,5% en peso de dímeros hidrogenados; alternativamente, menos del 1,25% en peso de dímeros hidrogenados; alternativamente, menos del 1% en peso de dímeros hidrogenados; alternativamente, menos del 0,9% en peso de dímeros hidrogenados; alternativamente, menos del 0,8% en peso de dímeros hidrogenados; alternativamente, menos del 0,7% en peso de dímeros hidrogenados; alternativamente, menos del 0,6% en peso de dímeros hidrogenados; alternativamente, menos del 0,5% en peso de dímeros hidrogenados; alternativamente, menos del 0,4% en peso de dímeros hidrogenados; o alternativamente, menos del 0,3% en peso de dímeros hidrogenados. En una realización no limitativa, el(los) método(s) de oligomerización o método(s) para producir una polialfaolefina puede(n) caracterizarse por tener un producto oligomérico pesado que comprende menos del 10% en peso de trímeros hidrogenados; alternativamente, menos del 7,5% en peso de trímeros hidrogenados; alternativamente, menos del 5% en peso de trímeros hidrogenados; alternativamente, menos del 3% en peso de trímeros hidrogenados; 2% en peso de trímeros hidrogenados; alternativamente, menos del 1,75% en peso de trímeros hidrogenados; alternativamente, menos del

1,5% en peso de trímeros hidrogenados; alternativamente, menos del 1,25% en peso de trímeros hidrogenados; alternativamente, menos del 1% en peso de trímeros hidrogenados; alternativamente, menos del 0,9% en peso de trímeros hidrogenados; alternativamente, menos del 0,8% en peso de trímeros hidrogenados; alternativamente, menos del 0,7% en peso de trímeros hidrogenados; alternativamente, menos del 0,6% en peso de trímeros hidrogenados; alternativamente, menos del 0,5% en peso de trímeros hidrogenados; alternativamente, menos del 0,4% en peso de trímeros hidrogenados; o alternativamente, menos del 0,3% en peso de trímeros hidrogenados. En una realización no limitante, el(los) método(s) de oligomerización o método(s) para producir una polialfaolefina puede(n) caracterizarse por tener un producto oligomérico pesado que comprende al menos 85% en peso de oligómeros superiores hidrogenados; alternativamente, al menos 86% en peso de oligómeros superiores hidrogenados; alternativamente, al menos 87% en peso de oligómeros superiores hidrogenados; alternativamente, al menos 88% en peso de oligómeros superiores hidrogenados; alternativamente, al menos 89% en peso de oligómeros superiores hidrogenados; alternativamente, al menos 90% en peso de oligómeros superiores hidrogenados; alternativamente, al menos 91% en peso de oligómeros superiores hidrogenados; alternativamente, al menos 92% en peso de oligómeros superiores hidrogenados; alternativamente, al menos 93% en peso de oligómeros superiores hidrogenados; alternativamente, al menos 94% en peso de oligómeros superiores hidrogenados; o alternativamente, al menos 94% en peso de oligómeros superiores hidrogenados. Otros contenidos de monómero hidrogenado, contenidos de dímero hidrogenado y contenidos de oligómero superior hidrogenados se describen en la presente memoria y pueden utilizarse, sin limitación, dentro de los métodos descritos en la presente memoria.

En un aspecto, el producto oligomérico, el producto oligomérico pesado y la polialfaolefina pueden tener ciertas propiedades deseables. En una realización, las propiedades deseables pueden incluir una cierta viscosidad cinemática a 100 °C, un cierto índice de viscosidad, un cierto punto de fluidez, un cierto punto de inflamabilidad, un cierto punto de ignición, una cierta volatilidad de Noack o cualquier combinación de los mismos; alternativamente, una cierta viscosidad cinemática a 100 °C, un cierto índice de viscosidad, un cierto punto de inflamabilidad, un cierto punto de ignición o cualquier combinación de los mismos; alternativamente, una cierta viscosidad cinemática a 100 °C, un cierto índice de viscosidad, un cierto punto de fluidez o cualquier combinación de los mismos; alternativamente, cierto punto de inflamabilidad, cierto punto de ignición, o cualquier combinación de los mismos; alternativamente, una cierta viscosidad cinemática a 100 °C; alternativamente, un cierto punto de inflamabilidad; alternativamente, un cierto punto de ignición; o, alternativamente, una cierta volatilidad de Noack. Otra combinación de producto oligomérico pesado y/o propiedades de polialfaolefina son fácilmente evidentes a partir de la presente descripción.

En una realización no limitante, el(los) método(s) de oligomerización o método(s) para producir una polialfaolefina puede(n) caracterizarse proporcionando un producto oligomérico pesado que tiene una viscosidad cinemática a 100 °C de 25 mm²/s a 225 mm²/s (25 cSt a 225 cSt); alternativamente, de 25 mm²/s a 55 mm²/s (25 cSt a 55 cSt); alternativamente, de 30 mm²/s a 50 mm²/s (30 cSt a 50 cSt); alternativamente, de 32 mm²/s a 48 mm²/s (32 cSt y 48 cSt); alternativamente, de 35 mm²/s a 45 mm²/s (35 cSt a 45 cSt); alternativamente, de 40 mm²/s a 80 mm²/s (40 cSt a 80 cSt); alternativamente, de 45 mm²/s a 75 mm²/s (45 cSt a 75 cSt); alternativamente, de 50 mm²/s a 70 mm²/s (50 cSt y 70 cSt); alternativamente, de 60 mm²/s a 100 mm²/s (60 cSt a 100 cSt); alternativamente, de 68 mm²/s a 95 mm²/s (65 cSt a 95 cSt); alternativamente, de 70 mm²/s a 90 mm²/s (70 cSt y 90 cSt); alternativamente, de 80 mm²/s a 140 mm²/s (80 cSt a 140 cSt); alternativamente, de 80 mm²/s a 120 mm²/s (80 cSt a 120 cSt mm²/s); alternativamente, de 85 mm²/s a 115 mm²/s (85 cSt a 115 cSt); alternativamente, de 90 mm²/s a 110 mm²/s (90 cSt y 110 cSt); alternativamente, de 100 mm²/s a 140 mm²/s (100 cSt a 140 cSt); alternativamente, de 105 mm²/s a 135 mm²/s (105 cSt a 135 cSt); alternativamente, desde 110 mm²/s a 130 mm²/s (110 cSt y 130 cSt); alternativamente, 110 mm²/s a 190 mm²/s (110 cSt a 190 cSt); alternativamente, de 135 mm²/s a 175 mm²/s (135 cSt a 175 cSt); o alternativamente, de 140 mm²/s a 160 (140 cSt a 160). En otra realización no limitante, el(los) método(s) de oligomerización o método(s) para producir una polialfaolefina pueden caracterizarse proporcionando un producto oligomérico pesado que tiene una viscosidad cinemática a 100 °C de 200 mm²/s a 300 mm²/s (200 cSt a 300 cSt); alternativamente, de 220 mm²/s a 280 mm²/s (220 cSt a 280 cSt); alternativamente, de 235 a 265; alternativamente, de 250 mm²/s a 350 mm²/s (250 cSt a 350 cSt); alternativamente, de 270 mm²/s a 330 mm²/s (270 cSt a 330 cSt); alternativamente, 285 mm²/s a 315 mm²/s (285 cSt a 315 cSt); alternativamente, de 300 mm²/s a 400 mm²/s (300 cSt a 400 cSt); alternativamente, de 320 mm²/s a 380 mm²/s (320 cSt a 380 cSt); alternativamente, de 335 a 365 (335 a 365); alternativamente, de 350 mm²/s a 450 mm²/s (350 cSt a 450 cSt); alternativamente, de 370 mm²/s a 430 mm²/s (370 cSt a 430 cSt); alternativamente, 385 mm²/s a 415 mm²/s (385 cSt a 415 cSt); alternativamente, de 400 mm²/s a 500 mm²/s (400 cSt a 500 cSt); alternativamente, de 420 mm²/s a 480 mm²/s (420 cSt a 480 cSt); alternativamente, de 435 a 465 (435 a 465); alternativamente, de 450 mm²/s a 550 mm²/s (450 cSt a 550 cSt); alternativamente, de 470 mm²/s a 530 mm²/s (470 cSt a 530 cSt); alternativamente, 485 mm²/s a 515 mm²/s (485 cSt a 515 cSt); alternativamente, de 500 mm²/s a 700 mm²/s (500 cSt a 700 cSt); alternativamente, de 540 mm²/s a 660 mm²/s (540 cSt a 660 cSt); alternativamente, de 570 a 630; alternativamente, de 600 mm²/s a 800 mm²/s (600 cSt a 800 cSt); alternativamente, de 640 mm²/s a 700 mm²/s (640 cSt a 760 cSt); alternativamente, 670 mm²/s a 740 mm²/s (670 cSt a 740 cSt); alternativamente, de 700 mm²/s a 900 mm²/s (700 cSt a 900 cSt); alternativamente, de 740 mm²/s a 860 mm²/s (740 cSt a 860 cSt); alternativamente, de 770 a 830; alternativamente, de 800 mm²/s a 1000 mm²/s (800 cSt a 1000 cSt); alternativamente, de 840 mm²/s a 960 mm²/s (840 cSt a 960 cSt); alternativamente, 870 mm²/s a 940 mm²/s (870 cSt a 940 cSt); alternativamente, de 900 mm²/s a 1100 (900 cSt a 1100 cSt); alternativamente, de 940 mm²/s a 1060 mm²/s (940 cSt a 1060 cSt); o alternativamente, de 970 a 1030. Por lo tanto, se puede lograr una amplia gama de viscosidades cinemáticas con los métodos y catalizadores de esta descripción alterando las condiciones de oligomerización, como aprecia un experto en la técnica. Otras viscosidades cinemáticas de oligómero pesado a 100

°C se describen en la presente memoria y pueden utilizarse, sin limitación, dentro de los métodos descritos en la presente memoria.

En una realización no limitante cuando el producto oligomérico pesado se hidrogena, el(los) método(s) de oligomerización o método(s) para producir una polialfaolefina pueden caracterizarse proporcionando una polialfaolefina que tiene una viscosidad cinemática a 100 °C de 25 mm²/s a 225 mm²/s (25 cSt a 225 cSt); alternativamente, de 25 mm²/s a 55 mm²/s (25 cSt a 55 cSt); alternativamente, de 60 mm²/s a 50 mm²/s (30 cSt a 50 cSt); alternativamente, de 32 mm²/s a 48 mm²/s (32 cSt a 48 cSt); alternativamente, de 35 mm²/s a 45 mm²/s (35 cSt a 45 cSt); alternativamente, de 40 mm²/s a 80 mm²/s (40 cSt a 80 cSt); alternativamente, de 45 mm²/s a 75 mm²/s (45 cSt a 75 cSt); alternativamente, de 50 mm²/s a 70 mm²/s (50 cSt y 70 cSt); alternativamente, de 600 mm²/s a 100 mm²/s (60 cSt a 100 cSt); alternativamente, de 65 mm²/s a 95 mm²/s (65 cSt a 95 cSt); alternativamente, de 70 mm²/s a 90 mm²/s (70 cSt a 90 cSt); alternativamente, de 80 mm²/s a 140 mm²/s (80 cSt a 140 cSt); alternativamente, de 80 mm²/s a 120 mm²/s (80 cSt a 120 cSt); alternativamente, de 85 mm²/s a 115 mm²/s (85 cSt a 115 cSt); alternativamente, de 90 mm²/s a 110 mm²/s (90 cSt a 110 cSt); alternativamente, de 100 mm²/s a 140 mm²/s (100 cSt a 140 cSt); alternativamente, de 105 mm²/s a 135 mm²/s (105 cSt a 135 cSt); alternativamente, de 110 mm²/s a 130 mm²/s (110 cSt y 130 cSt); alternativamente, de 110 mm²/s a 190 mm²/s (110 cSt a 190 cSt); alternativamente, de 135 mm²/s a 175 mm²/s (135 cSt a 175 cSt); o alternativamente, de 140 mm²/s a 160 (140 cSt a 160). En otra realización no limitante, cuando el producto oligomérico pesado se hidrogena, el(los) método(s) de oligomerización o método(s) para producir una polialfaolefina puede(n) caracterizarse proporcionando una polialfaolefina que tiene una viscosidad cinemática de 100 °C de 200 mm²/s a 300 mm²/s (200 cSt a 300 cSt); alternativamente, de 220 mm²/s a 280 mm²/s (220 cSt a 280 cSt); alternativamente, de 235 a 265; alternativamente, de 250 mm²/s a 350 mm²/s (250 cSt a 350 cSt); alternativamente, de 270 mm²/s a 330 mm²/s (70 cSt a 330 cSt); alternativamente, 285 mm²/s a 315 mm²/s (285 cSt a 315 cSt); alternativamente, de 300 mm²/s a 400 mm²/s (300 cSt a 400 cSt); alternativamente, de 320 mm²/s a 380 mm²/s (320 cSt a 380 cSt); alternativamente, de 335 a 365; alternativamente, de 350 mm²/s a 450 mm²/s (350 cSt a 450 cSt); alternativamente, de 370 mm²/s a 430 mm²/s (370 cSt a 430 cSt); alternativamente, 385 mm²/s a 415 mm²/s (385 cSt a 415 cSt); alternativamente, de 400 mm²/s a 500 mm²/s (400 cSt a 500 cSt); alternativamente, de 420 mm²/s a 480 mm²/s (420 cSt a 480 cSt); alternativamente, de 435 a 465; alternativamente, de 450 mm²/s a 550 mm²/s (450 cSt a 550 cSt); alternativamente, de 470 mm²/s a 530 mm²/s (470 cSt a 530 cSt); alternativamente, 485 mm²/s a 515 mm²/s (485 cSt a 515 cSt); alternativamente, de 500 mm²/s a 700 mm²/s (500 cSt a 700 cSt); alternativamente, de 540 mm²/s a 660 mm²/s (540 cSt a 660 cSt); alternativamente, de 570 a 630; alternativamente, de 600 mm²/s a 800 mm²/s (600 cSt a 800 cSt); alternativamente, de 640 mm²/s a 760 mm²/s (640 cSt a 760 cSt); alternativamente, 670 mm²/s a 740 mm²/s (670 cSt a 740 cSt); alternativamente, de 700 mm²/s a 900 mm²/s (700 cSt a 900 cSt); alternativamente, de 740 mm²/s a 860 mm²/s (740 cSt a 860 cSt); alternativamente, de 770 a 830; alternativamente, de 800 mm²/s a 1000 mm²/s (800 cSt a 1000 cSt); alternativamente, de 840 mm²/s a 960 mm²/s (840 cSt a 960 cSt); alternativamente, 870 mm²/s a 940 mm²/s (870 cSt a 940 cSt); alternativamente, de 900 mm²/s a 1100 mm²/s (900 cSt a 1100 cSt); alternativamente, de 940 mm²/s a 1060 mm²/s (940 cSt a 1060 cSt); o alternativamente, de 970 a 1030. Por lo tanto, se puede lograr una amplia gama de viscosidades cinemáticas con los métodos y catalizadores de esta descripción alterando las condiciones de oligomerización, como aprecia un experto en la técnica. Otras viscosidades cinemáticas de polialfaolefina a 100 °C se describen en la presente memoria y se pueden utilizar, sin limitación, dentro de los métodos descritos en la presente memoria.

En una realización no limitante, el(los) método(s) de oligomerización o método(s) para producir una polialfaolefina puede(n) proporcionar un producto oligomérico pesado y/o una polialfaolefina que tiene un índice de viscosidad de 150 a 260; alternativamente, de 155 a 245; alternativamente, de 160 a 230; alternativamente, 165 a 220; alternativamente, 170 a 220; o alternativamente, 175 a 220. Otros índices de viscosidad de oligómeros pesados y polialfaolefinas se describen en la presente memoria y pueden utilizarse, sin limitación, dentro de los métodos descritos en la presente memoria.

En una realización no limitante, el(los) método(s) de oligomerización o método(s) para producir una polialfaolefina puede(n) proporcionar un producto oligomérico pesado y/o una polialfaolefina que tiene un punto de fluidez menor que 0 °C; alternativamente, menor que -10 °C; alternativamente, menor que -20 °C; alternativamente, menor que -30 °C; alternativamente, menor que -35 °C; alternativamente, menor que -40 °C; alternativamente, menor que -45 °C; alternativamente, menor que -50 °C; o alternativamente, menor que -55 °C. En otra realización no limitante, el(los) método(s) de oligomerización o método(s) para producir una polialfaolefina puede(n) proporcionar un producto oligomérico pesado y/o una polialfaolefina que tiene un punto de fluidez de 0 °C a -100 °C; alternativamente, de -10 °C a -95 °C; alternativamente, de -20 °C a -90 °C; alternativamente, de -30 °C a -90 °C; alternativamente, de -35 °C a -90 °C; alternativamente, de -40 °C a -90 °C; alternativamente, de -45 °C a -90 °C; alternativamente, de -50 °C a -85 °C; o alternativamente, de -55 °C a -80 °C. Otros puntos de fluidez de oligómero pesado y polialfaolefina se describen en la presente memoria y pueden utilizarse, sin limitación, dentro de los métodos descritos en la presente memoria.

En una realización no limitante, el(los) método(s) o métodos para producir una polialfaolefina puede(n) proporcionar polialfaolefina que tiene un índice de Bernoulli ($B = 4[mm]/[rr]/[mm^2]$) menor que 3; alternativamente, menor que 2,5; alternativamente, menor que 2; alternativamente, menor que 1,75; alternativamente, menor que 1,7; alternativamente, menor que 1,65; alternativamente, menor que 1,6; alternativamente, menor que 1,55; alternativamente, menor que 1,5; alternativamente, menor que 1,45; alternativamente, menor que 1,4; alternativamente, menor que 1,35; alternativamente, menor que 1,3; alternativamente, menor que 1,25; alternativamente, menor que 1,25; o alternativamente, menor que 1,15. En una realización no limitante, el(los) método(s) para producir una polialfaolefina

puede(n) proporcionar polialfaolefina que tiene un índice de Bernoulli ($B = 4[mm][rr]/[mr]^2$) dentro de un intervalo de $1,4 \pm 0,25$; alternativamente, dentro de un intervalo de $1,4 \pm 0,2$; alternativamente, dentro de un intervalo de $1,4 \pm 0,15$; alternativamente, dentro de un intervalo de $1,4 \pm 0,10$; alternativamente, dentro de un intervalo de $1,3 \pm 0,3$; alternativamente, dentro de un intervalo de $1,3 \pm 0,25$; alternativamente, dentro de un intervalo de $1,3 \pm 0,2$; alternativamente, dentro de un intervalo de $1,3 \pm 0,15$; alternativamente, dentro de un intervalo de $1,4 \pm 0,1$; alternativamente, dentro de un intervalo de $1,2 \pm 0,35$; alternativamente, dentro de un intervalo de $1,2 \pm 0,3$; alternativamente, dentro de un intervalo de $1,2 \pm 0,25$; alternativamente, dentro de un intervalo de $1,2 \pm 0,2$; alternativamente, dentro de un intervalo de $1,2 \pm 0,15$; alternativamente, dentro de un intervalo de $1,1 \pm 0,4$; alternativamente, dentro de un intervalo de $1,1 \pm 0,3$; alternativamente, dentro de un intervalo de $1,1 \pm 0,2$; o alternativamente, dentro de un intervalo de $1,1 \pm 0,15$. Otros índices de polialfaolefina de Bernoulli se describen en la presente memoria y pueden utilizarse, sin limitación, dentro de los métodos descritos en la presente memoria.

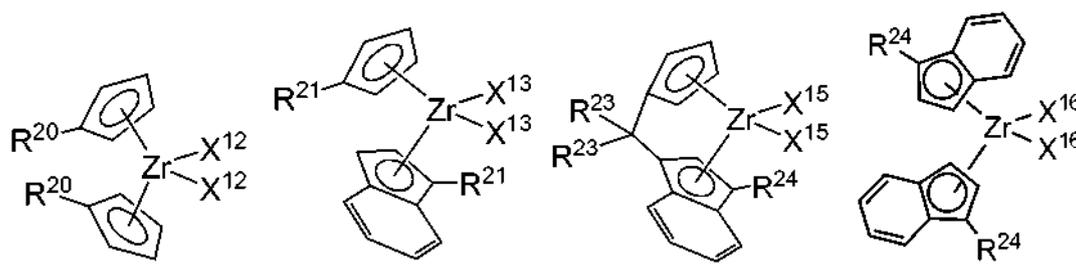
En una realización no limitante, el(los) método(s) de oligomerización o método(s) para producir una polialfaolefina puede(n) proporcionar polialfaolefina que tiene un RPVOT medido por ASTM D2272 en presencia de 0,5% en peso de antioxidante APAN Naugalube® de al menos 2100 minutos; alternativamente, al menos 2200 minutos; alternativamente, al menos 2300 minutos; o alternativamente, al menos 2400 minutos. En otra realización no limitante, el(los) método(s) de oligomerización o método(s) para producir una polialfaolefina pueden proporcionar polialfaolefina que tiene un RPVOT medido por ASTM D2272 en presencia de 0,5% en peso de antioxidante APAN Naugalube® de al menos 2000 minutos; alternativamente, al menos 2250 minutos; alternativamente, al menos 2500 minutos; alternativamente, al menos 2750 minutos; o alternativamente, al menos 3000 minutos. Otros valores de RPVOT de polialfaolefina se describen en la presente memoria y pueden utilizarse, sin limitación, dentro de los métodos descritos en la presente memoria.

Las oligomerizaciones y/o hidrogenaciones utilizadas en el(los) método(s) de oligomerización o método(s) para producir una polialfaolefina de esta descripción se puede(n) llevar a cabo en ausencia de un diluyente; o alternativamente, se puede(n) realizar usando un diluyente o disolvente. Los disolventes que se pueden utilizar en las oligomerizaciones y/o hidrogenaciones utilizadas en el(los) método(s) de oligomerización o método(s) para producir una polialfaolefina pueden incluir, pero no se limitan a, hidrocarburos alifáticos, hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos alifáticos halogenados, aromáticos halogenados hidrocarburos y combinaciones de los mismos; alternativamente, hidrocarburos alifáticos; alternativamente, hidrocarburos aromáticos; alternativamente, hidrocarburos alifáticos halogenados; o alternativamente, hidrocarburos aromáticos halogenados. Los hidrocarburos alifáticos que pueden ser útiles como disolvente incluyen hidrocarburos alifáticos de C_3 a C_{20} ; alternativamente, hidrocarburos alifáticos de C_3 a C_{15} ; o alternativamente, hidrocarburos alifáticos de C_4 a C_{10} . Los hidrocarburos alifáticos pueden ser cíclicos o acíclicos y/o pueden ser lineales o ramificados, a menos que se especifique lo contrario. Ejemplos no limitantes de disolventes hidrocarbonados alifáticos acíclicos adecuados que pueden ser utilizados individualmente o en cualquier combinación incluyen propano, iso-butano, butano, pentano (n-pentano o una mezcla de hidrocarburos alifáticos acíclicos C_5 lineales y ramificados), hexano (n-hexano o una mezcla de hidrocarburos alifáticos acíclicos C_6 lineales y ramificados), heptano (n-heptano o una mezcla de hidrocarburos alifáticos acíclicos C_7 lineales y ramificados), octano y combinaciones de los mismos. Ejemplos no limitantes de disolventes hidrocarbonados alifáticos cíclicos adecuados incluyen ciclohexano, metilciclohexano. Los hidrocarburos aromáticos que pueden ser útiles como disolvente incluyen hidrocarburos aromáticos de C_6 a C_{20} ; o alternativamente, hidrocarburos aromáticos de C_6 a C_{10} . Ejemplos no limitantes de hidrocarburos aromáticos adecuados que se pueden utilizar solos o en cualquier combinación incluyen benceno, tolueno, xileno (incluyendo orto-xileno, meta-xileno, para-xileno o mezclas de los mismos) y etilbenceno, o combinaciones de los mismos. Hidrocarburos alifáticos halogenados que pueden ser útiles como disolvente incluyen hidrocarburos alifáticos halogenados de C_1 a C_{15} ; alternativamente, hidrocarburos alifáticos halogenados de C_1 a C_{10} ; o alternativamente, hidrocarburos alifáticos halogenados de C_1 a C_5 . Los hidrocarburos alifáticos halogenados pueden ser cíclicos o acíclicos y/o pueden ser lineales o ramificados, a menos que se especifique lo contrario. Ejemplos no limitantes de hidrocarburos alifáticos halogenados adecuados que pueden utilizarse individualmente en cualquier combinación incluyen cloruro de metileno, cloroformo, tetracloruro de carbono, dicloroetano, tricloroetano y combinaciones de los mismos. Hidrocarburos aromáticos halogenados que pueden ser útiles como disolvente incluyen hidrocarburos aromáticos halogenados de C_6 a C_{20} ; o alternativamente, hidrocarburos aromáticos halogenados de C_6 a C_{10} . Ejemplos no limitantes de hidrocarburos aromáticos halogenados adecuados que pueden utilizarse individualmente o en cualquier combinación incluyen clorobenceno, diclorobenceno y combinaciones de los mismos.

Realizaciones seleccionadas de los métodos de oligomerización

Según un aspecto de esta descripción, se proporciona un método de oligomerización, comprendiendo el método de oligomerización:

- a) poner en contacto un monómero de alfa olefina y un sistema catalítico, comprendiendo el sistema catalítico
 - 1) un metaloceno que tiene una fórmula



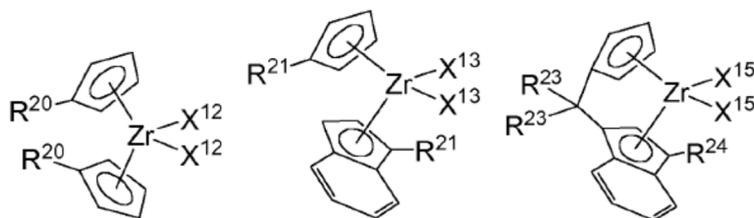
o cualquier combinación de los mismos, en donde:

- i) cada R^{20} , R^{21} , R^{23} y R^{24} es independientemente un hidrógeno, un grupo alquilo de C_1 a C_{20} , o un grupo alquenilo de C_1 a C_{20} , y
- iii) cada X^{12} , X^{13} , X^{15} y X^{16} es independientemente F, Cl, Br o I;

- 2) un primer activador que comprende un óxido sólido tratado químicamente que comprende alúmina fluorada, alúmina clorada, alúmina sulfatada, sílice-alúmina fluorada, o cualquier combinación de los mismos; y
- 3) un segundo activador que comprende un compuesto de organoaluminio que tiene la fórmula $Al(X^{10})_n(X^{11})_{3-n}$; en donde X^{10} es independientemente un hidrocarbilo de C_1 a C_{20} , X^{11} es independientemente un haluro, un hidruro o un hidrocarboxuro de C_1 a C_{20} ; y n es un número del 1 al 3; y

b) formar un producto oligomérico en condiciones de oligomerización.

En una realización no limitante, los metallocenos pueden comprender, consistir esencialmente en, o consistir en: o cualquier combinación de los mismos, en donde:

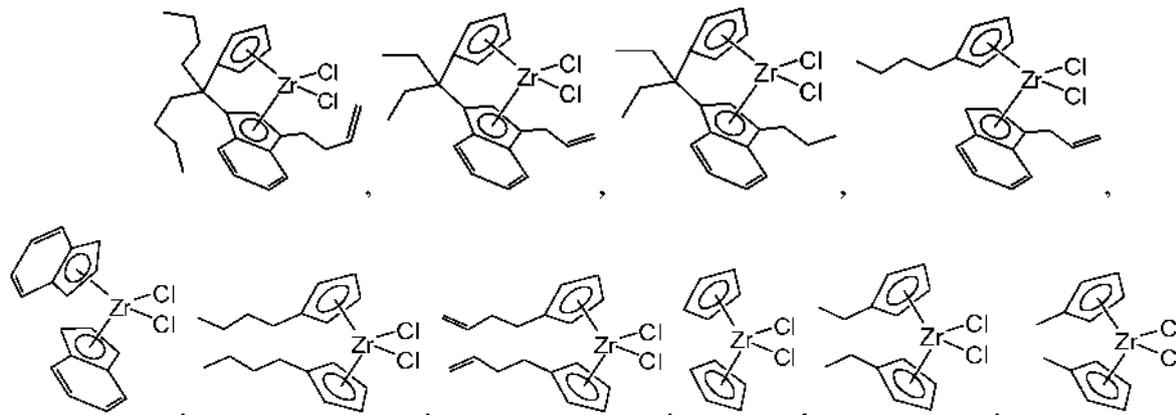


o cualquier combinación de los mismos, en

donde

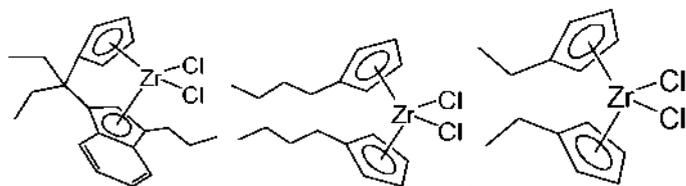
- i) cada R^{20} , R^{21} y R^{23} es independientemente un hidrógeno, un grupo alquilo de C_1 a C_{10} o un grupo alquenilo de C_1 a C_{10} , y
- iii) cada X^{12} , X^{13} y X^{15} es independientemente Cl o Br.

En otra realización no limitante, el metalloceno puede comprender, consistir esencialmente en, o consistir en:



o cualquier combinación de estas estructuras.

En una realización adicional no limitante, el metalloceno puede comprender, consistir esencialmente en, o consistir en:

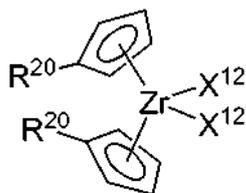


o cualquier combinación de las mismas.

Realizaciones y elementos adicionales del método de oligomerización y materiales producidos por el método de oligomerización son fácilmente evidentes a partir de esta descripción.

- 5 Según aspectos adicionales de esta descripción, se proporciona un método de oligomerización que comprende poner en contacto un monómero de alfa olefina y un sistema catalítico en condiciones de oligomerización y formar un efluente del reactor de oligomerización que comprende un producto oligomérico, comprendiendo el método además separar el efluente del reactor de oligomerización para proporcionar un producto oligomérico pesado, en donde al menos una porción del monómero de alfa olefina, el dímero o el trímero se eliminan del efluente del reactor de oligomerización para formar el producto oligomérico pesado, y en donde:

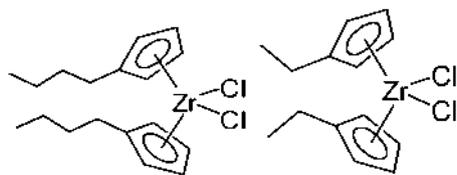
- 1) el monómero de alfa olefina consiste esencialmente de la olefina alfa normal C_8 ;
- 2) el sistema catalítico comprende
 - i) un metaloceno que tiene la fórmula



donde

- 15 (1) cada R^{20} es independientemente un hidrógeno, un grupo alquilo de C_1 a C_{10} , o un grupo alqueno de C_1 a C_{10} , y
- (2) cada X^{12} es independientemente Cl o Br;
 - ii) un primer activador que comprende sílice-alúmina fluorada; y
 - iii) un segundo activador que comprende un trialquilaluminio; y
- 20 3) la temperatura de oligomerización varía de $90\text{ }^\circ\text{C}$ a $120\text{ }^\circ\text{C}$;
- 4) el producto oligomérico pesado tiene una viscosidad cinemática a $100\text{ }^\circ\text{C}$ de $30\text{ mm}^2/\text{s}$ a $50\text{ mm}^2/\text{s}$ (30 cSt a 50 cSt); y
- 5) el producto oligomérico pesado comprende
 - i) menos de 0,5% en peso de monómero de alfa olefina;
 - 25 ii) menos de 1% en peso de dímeros; y
 - iii) al menos 88% en peso de oligómeros superiores.

En algunas realizaciones no limitantes, el metaloceno puede comprender, consistir esencialmente en, o consistir en:



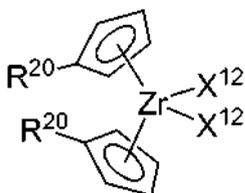
o cualquier combinación de las mismas.

- 30 En algunas realizaciones, el producto oligomérico pesado puede tener un índice de viscosidad de 150 a 260. En otra realización no limitante, el producto oligomérico pesado se hidrogena para proporcionar una polialfaolefina. En otras realizaciones no limitantes en donde el producto oligomérico pesado se hidrogena para proporcionar una polialfaolefina, la polialfaolefina puede tener un punto de fluidez de $-30\text{ }^\circ\text{C}$ a $-90\text{ }^\circ\text{C}$. En realizaciones adicionales en

donde el producto oligomérico pesado se hidrogena para proporcionar una polialfaolefina, la polialfaolefina puede tener un RPVOT medido por ASTM D2272 en presencia de 0,5% en peso de antioxidante APAN Naugalube® de al menos 2100 minutos. En otras realizaciones no limitantes adicionales más en donde el producto oligomérico pesado se hidrogena para proporcionar una polialfaolefina, la polialfaolefina puede tener un índice de Bernoulli menor de 1,65; o alternativamente, dentro de un intervalo de $1,4 \pm 0,25$. En algunas realizaciones, la polialfaolefina no puede tener una cristalización perceptible por encima de $-40\text{ }^\circ\text{C}$ como se determinó la calorimetría diferencial de barrido usando ASTM D 3418. Realizaciones y elementos adicionales del método de oligomerización y materiales producidos por el método de oligomerización son fácilmente evidentes a partir de esta descripción.

Otro aspecto de esta descripción proporciona un método de oligomerización que comprende poner en contacto un monómero de alfa olefina y un sistema catalítico en condiciones de oligomerización y formar un efluente del reactor de oligomerización que comprende un producto oligomérico, comprendiendo el método además la separación del efluente del reactor de oligomerización para proporcionar un producto oligomérico pesado, en donde al menos una porción del monómero de alfa olefina, el dímero o el trímero se eliminan del efluente del reactor de oligomerización para formar el producto oligomérico pesado, y en donde:

- 1) el monómero de alfa olefina consiste esencialmente de la olefina alfa normal C_8 ;
- 2) el sistema catalítico comprende
 - i) un metalloceno que tiene la fórmula



en donde:

(1) cada R^{20} es independientemente un hidrógeno, un grupo alquilo de C_1 a C_{10} , o un grupo alquenilo de C_1 a C_{10} , y

(2) cada X^{12} es independientemente Cl o Br;

- ii) un primer activador que comprende sílice-alúmina fluorada; y
- iii) un segundo activador que comprende un trialquilaluminio;

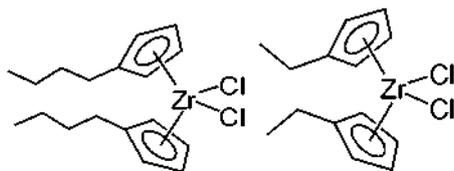
3) la temperatura de oligomerización varía de $70\text{ }^\circ\text{C}$ a $90\text{ }^\circ\text{C}$;

4) el producto oligomérico pesado tiene una viscosidad cinemática a $100\text{ }^\circ\text{C}$ de $80\text{ mm}^2/\text{s}$ a $140\text{ mm}^2/\text{s}$ (80 cSt a 140 cSt); y

5) el producto oligomérico pesado comprende

- i) menos de 0,5% en peso de monómero de alfa olefina;
- ii) menos de 1% en peso de dímeros; y
- iii) al menos 88% en peso de oligómeros superiores.

En algunas realizaciones no limitantes, el metalloceno puede comprender, consistir esencialmente en, o consistir en:



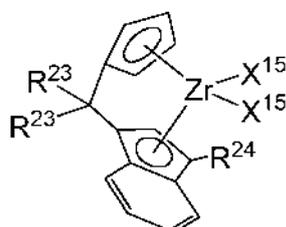
o cualquier combinación de las mismas.

En algunas realizaciones, el producto oligomérico pesado puede tener un índice de viscosidad de 150 a 260. En otra realización no limitante, el producto oligomérico pesado se hidrogena para proporcionar una polialfaolefina. En otras realizaciones no limitantes en donde el producto oligomérico pesado se hidrogena para proporcionar una polialfaolefina, la polialfaolefina puede tener un punto de fluidez de $-30\text{ }^\circ\text{C}$ a $-90\text{ }^\circ\text{C}$. En realizaciones adicionales en donde el producto oligomérico pesado se hidrogena para proporcionar una polialfaolefina, la polialfaolefina puede tener un RPVOT medido por ASTM D2272 en presencia de 0,5% en peso de antioxidante APAN Naugalube® de al menos 2100 minutos. En otras realizaciones no limitantes adicionales en donde el producto oligomérico pesado se hidrogena

para proporcionar una polialfaolefina, la polialfaolefina puede tener un índice de Bernoulli menor de 1,65; o alternativamente, dentro de un intervalo de $1,16 \pm 0,4$. En algunas realizaciones, la polialfaolefina no puede tener una cristalización perceptible por encima de $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ como se determinó la calorimetría diferencial de barrido usando ASTM D 3418. Realizaciones y elementos adicionales del método de oligomerización y materiales producidos por el método de oligomerización son fácilmente evidentes a partir de esta descripción.

Otro aspecto de esta descripción proporciona un método de oligomerización que comprende poner en contacto un monómero de alfa olefina y un sistema catalítico en condiciones de oligomerización y formar un efluente del reactor de oligomerización que comprende un producto oligomérico, comprendiendo el método además la separación del efluente del reactor de oligomerización para proporcionar un producto oligomérico pesado, en donde al menos una porción del monómero de alfa olefina, el dímero o el trímero se eliminan del efluente del reactor de oligomerización para formar el producto oligomérico pesado, y en donde:

- 1) el monómero de alfa olefina consiste esencialmente de la olefina alfa normal C_8 ;
- 2) el sistema catalítico comprende
 - i) un metalloceno que tiene la fórmula



donde

(1) cada R^{23} y R^{24} es independientemente un hidrógeno, un grupo alquilo de C_1 a C_{10} o un grupo alquenilo de C_1 a C_{10} , y

(2) cada X^{15} es independientemente Cl o Br;

ii) un primer activador que comprende sílice-alúmina fluorada; y

iii) un segundo activador que comprende trialquilaluminio;

3) la temperatura de oligomerización varía de $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $140\text{ }^{\circ}\text{C}$;

4) el producto oligomérico pesado tiene una viscosidad cinemática a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ de $80\text{ mm}^2/\text{s}$ a $140\text{ mm}^2/\text{s}$ (80 cSt a 140 cSt); y

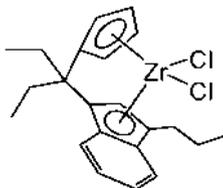
5) el producto oligomérico pesado comprende

i) menos de 0,4% en peso de monómero de alfa olefina;

ii) menos de 1,5% en peso de dímeros; y

iii) al menos 88% en peso de oligómeros superiores.

En algunas realizaciones no limitantes, el metalloceno puede comprender, consistir esencialmente en, o consistir en:



En algunas realizaciones, el producto oligomérico pesado puede tener un índice de viscosidad de 150 a 260. En otra realización no limitante, el producto oligomérico pesado se hidrogena para proporcionar una polialfaolefina. En otras realizaciones no limitantes en donde el producto oligomérico pesado se hidrogena para proporcionar una polialfaolefina, la polialfaolefina puede tener un punto de fluidez de $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$. En realizaciones adicionales en donde el producto oligomérico pesado se hidrogena para proporcionar una polialfaolefina, la polialfaolefina puede tener un RPVOT medido por ASTM D2272 en presencia de 0,5% en peso de antioxidante APAN Naugalube® de al menos 2100 minutos. En otras realizaciones no limitantes adicionales en donde el producto oligomérico pesado se hidrogena para proporcionar una polialfaolefina, la polialfaolefina puede tener un índice de Bernoulli menor de 1,65; o alternativamente, dentro de un intervalo de $1,16 \pm 0,4$. En algunas realizaciones, la polialfaolefina no puede tener una

cristalización perceptible por encima de $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ como se determinó la calorimetría diferencial de barrido usando ASTM D 3418. Realizaciones y elementos adicionales del método de oligomerización y materiales producidos por los métodos de oligomerización son fácilmente evidentes a partir de esta descripción.

5 En otro aspecto, el método puede incluir una etapa de mezclar la polialfaolefina con al menos una segunda polialfaolefina. En este aspecto del método de oligomerización,

a) la segunda polialfaolefina puede tener una viscosidad cinemática a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ al menos $10\text{ mm}^2/\text{s}$ (10 cSt) diferente que la polialfaolefina;

b) la segunda polialfaolefina se produce usando un monómero diferente que la polialfaolefina; o

10 c) la segunda polialfaolefina tiene una viscosidad cinemática a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ al menos $10\text{ mm}^2/\text{s}$ (10 cSt) diferente a la polialfaolefina y la segunda polialfaolefina se produce usando un monómero diferente que la polialfaolefina.

Reactores

15 Para los fines de la descripción, el término reactor de oligomerización incluye cualquier reactor de oligomerización o sistema de reactor de oligomerización conocido en la técnica que sea capaz de oligomerizar los monómeros de alfa olefina particulares para producir un producto oligomérico de olefina según la presente descripción. Los reactores de oligomerización adecuados para la presente descripción pueden comprender al menos un sistema de alimentación de materia prima, al menos un sistema de alimentación para el sistema catalítico o componentes del sistema catalítico, al menos un sistema reactor, al menos un sistema de recuperación de oligómero o cualquier combinación adecuada de los mismos. Los reactores adecuados para la presente descripción pueden comprender además uno cualquiera, o combinación de, un sistema de almacenamiento del sistema catalítico, un sistema de almacenamiento de componentes del sistema catalítico, un sistema de enfriamiento, un sistema de reciclaje de diluyente o disolvente, un sistema de reciclaje de monómero o un sistema de control. Tales reactores pueden comprender el despegue continuo y el reciclaje directo de catalizador, diluyente, monómero y oligómero. Generalmente, los procesos continuos pueden comprender la introducción continua de un monómero, un catalizador y un diluyente en un reactor de polimerización y la retirada continua de este reactor de una suspensión que comprende oligómero de alfa olefina, sistema catalítico, y el diluyente o disolvente(s).

25 Los sistemas de reactor de oligomerización de la presente descripción pueden comprender un tipo de reactor por sistema o sistemas de reactor múltiple que comprenden dos o más tipos de reactores operados en paralelo o en serie. Los sistemas de reactores múltiples pueden comprender reactores conectados entre sí para realizar la oligomerización, o reactores que no están conectados. El monómero de alfa olefina se puede oligomerizar en un reactor bajo un conjunto de condiciones, y después el efluente del reactor que comprende oligómeros de alfa olefina (y potencialmente el sistema catalítico y/o el monómero de alfa olefina sin reaccionar de este primer reactor se puede transferir a un segundo reactor para oligomerización bajo un conjunto diferente de condiciones.

35 En un aspecto de la descripción, el sistema del reactor de oligomerización puede comprender al menos un reactor de bucle. Tales reactores son conocidos en la técnica y pueden comprender bucles verticales u horizontales. Dichos bucles pueden comprender un solo bucle o una serie de bucles. Los reactores de bucle múltiple pueden comprender bucles verticales y horizontales. La oligomerización puede realizarse usando el monómero de alfa olefina como vehículo líquido, o en presencia de un diluyente o disolvente orgánico que puede dispersar y/o transportar los componentes del sistema catalítico y/o el sistema catalítico. También se puede utilizar un disolvente orgánico para reducir la viscosidad de la mezcla de reacción (incluyendo los oligómeros de alfa olefina) y permitir que la mezcla de reacción fluya fácilmente o se bombee a través del equipo de proceso. Los disolventes se describen en la presente memoria y pueden utilizarse sin limitación para dispersar y/o transportar el sistema catalítico. El(los) monómero(s), el disolvente, los componentes del sistema catalítico y/o el sistema catalítico pueden alimentarse continuamente a un reactor de bucle donde se produce la oligomerización.

45 En otro aspecto más de la descripción, el reactor de oligomerización puede comprender un reactor tubular. Los reactores tubulares pueden tener varias zonas donde se añaden monómeros de nueva aportación, el sistema catalítico y/o los componentes del sistema catalítico (y/u otros componentes de la reacción de oligomerización, por ejemplo, hidrógeno). El monómero se puede introducir en una zona del reactor mientras que los sistemas catalíticos y/o los componentes del catalizador (y/u otros componentes de la reacción de oligomerización, por ejemplo, hidrógeno) se pueden introducir en otra zona del reactor. Se puede emplear calor y presión apropiadamente para obtener condiciones de reacción de oligomerización óptimas.

55 En otro aspecto de la descripción, el reactor de oligomerización puede comprender un reactor de oligomerización en disolución. Durante la oligomerización en disolución, el monómero de alfa olefina puede ponerse en contacto con el sistema catalítico y/o los componentes del sistema catalítico mediante agitación adecuada u otros medios. Se puede emplear un vehículo que comprenda un diluyente orgánico inerte (si se emplea) o monómero en exceso. Si se desea, el monómero puede ponerse en contacto en la fase de vapor con el producto de la reacción catalítica, en presencia o ausencia de material líquido. La zona de oligomerización se mantiene a temperaturas y presiones que darán como resultado la formación de una disolución del polímero en un medio de reacción. La agitación se puede emplear durante la oligomerización para obtener un mejor control de la temperatura y mantener mezclas de oligomerización uniformes

en toda la zona de oligomerización. Se utilizan medios adecuados para disipar el calor exotérmico de la oligomerización. La oligomerización puede realizarse en una manera de lotes o de manera continua. El reactor puede comprender una serie de al menos un separador que emplea alta presión y/o baja presión para separar el oligómero deseado.

- 5 En un aspecto adicional de la descripción, el sistema de reactor de oligomerización puede comprender la combinación de dos o más reactores. La producción de polímeros en reactores múltiples puede incluir varias etapas en al menos dos reactores de polimerización separados *interconectados* mediante un dispositivo de transferencia, haciendo posible transferir los polímeros producidos resultantes del primer reactor de polimerización al segundo reactor. Las condiciones de oligomerización deseadas en uno de los reactores pueden ser diferentes de las condiciones de ejecución de los otros reactores. Alternativamente, la oligomerización en reactores múltiples puede incluir la transferencia manual del polímero de un reactor a reactores siguientes para polimerización continuada. Dichos reactores pueden incluir cualquier combinación que incluye, pero no se limita a, cualquier combinación de uno o más reactores de buble, uno o más reactores tubulares, uno o más reactores de disolución, uno o más reactores de tanque agitado, o uno o más reactores autoclave.
- 10
- 15 En un aspecto, el proceso puede incluir una etapa de separación o múltiples etapas de separación para eliminar o al menos una porción de monómero, dímero y/o trímeros sin reaccionar. En un aspecto, la(s) etapa(s) de separación se opera(n) para reducir la cantidad de monómero, dímero y/o trímero que se encuentra en el efluente del reactor y/o el producto oligomérico de olefina. Los contenidos deseables de monómero, dímero y/o trímero se describen en la presente memoria y pueden utilizarse sin limitación para describir adicionalmente la(s) etapa(s) de separación. La(s) etapa(s) de separación también se puede(n) utilizar para eliminar el diluyente o disolvente, si se utiliza, de los oligómeros de alfa olefina.
- 20

- En otro aspecto más, el proceso puede incluir una etapa de separación o múltiples etapas de separación para proporcionar un producto oligomérico de alfa olefina (o producto oligomérico), o un producto oligomérico de alfa olefina que producirá una polialfaolefina, que tiene ciertas propiedades deseables. Una propiedad deseable que puede lograrse utilizando una etapa o etapas de separación es una viscosidad cinemática a 100 °C. Una segunda propiedad deseable que puede lograrse utilizando una etapa o etapas de separación para lograr un punto de inflamabilidad deseado. Una *tercera* propiedad deseable que se puede lograr utilizando una etapa o etapas de separación para lograr un punto de ignición deseado. Una cuarta propiedad deseable que se puede lograr utilizando una etapa o etapas de separación para lograr la volatilidad de Noack deseada. En una realización, la(s) etapa(s) de separación se puede(n) utilizar para eliminar oligómeros de peso molecular más bajo y/o más alto para producir un producto oligomérico de alfa olefina, o un producto oligomérico de alfa olefina que producirá una polialfaolefina, que tiene una cinemática viscosidad deseada a 100 °C, punto de inflamabilidad, punto de ignición y/o volatilidad de Noack. En otra realización, la(s) etapa(s) de separación pueden utilizarse para producir múltiples productos de oligómero de alfa olefina, o múltiples productos de oligómero de alfa olefina que producirán polialfaolefinas, que tienen las viscosidades cinemáticas deseadas a 100 °C. En una realización adicional, la(s) etapa(s) de separación se pueden utilizar para producir un producto que tiene la viscosidad cinemática deseada a 100 °C y el punto de inflamabilidad especificado. Las viscosidades cinemáticas deseadas a 100 °C, los puntos de inflamabilidad y los puntos de ignición para el(los) producto(s) oligoméricos de alfa olefina se describen en la presente memoria y pueden utilizarse sin limitación para describir adicionalmente la(s) etapa(s) de separación del producto oligomérico de olefina, producto oligomérico pesado y/o polialfaolefina.
- 25
- 30
- 35
- 40

En algunas realizaciones, se añaden aditivos y modificadores a las polialfaolefinas para proporcionar las propiedades o efectos deseados. Mediante el uso de la descripción descrita en la presente memoria, los PAO que pueden usarse como lubricantes o aceites sintéticos y similares pueden producirse a un coste menor, mientras se mantienen la mayoría o todas las propiedades únicas de los oligómeros producidos con catalizadores de metaloceno.

- 45 Cualquiera de las publicaciones y patentes discutidas anteriormente se proporcionan solamente para su descripción previa a la fecha de presentación de la presente solicitud. Nada en la presente memoria tiene que interpretarse como admisión de que los inventores no estén autorizados para prefechar dicha descripción en virtud de la invención previa. Cualquier uso del tiempo pasado para describir un ejemplo indicado de otra manera como constructivo o profético no pretende reflejar que el ejemplo constructivo o profético realmente se ha llevado a cabo.
- 50 Se pretende también que, para cualquier compuesto particular descrito en la presente memoria, el nombre o la estructura general presentados abarque todos los isómeros conformacionales y los estereoisómeros que puedan plantearse a partir de un conjunto particular de sustituyentes, a menos que se indique lo contrario. Así, la estructura general abarca todos los enantiómeros, diastereómeros y otros isómeros ópticos en formas enantioméricas o racémicas, así como mezclas de estereoisómeros, en la medida que lo permita o requiera el contexto. Para cualquier fórmula particular que se presenta, cualquier fórmula general presentada también abarca todos los isómeros conformacionales, regioisómeros y estereoisómeros que puedan plantearse a partir de un conjunto particular de sustituyentes.
- 55

- La presente descripción se ilustra adicionalmente mediante los siguientes ejemplos, que no se deben interpretar de forma alguna como limitaciones al alcance de la misma. Por el contrario, debe entenderse claramente que se puede recurrir a diversos aspectos, realizaciones, modificaciones y equivalentes de la misma que, después de leer la
- 60

descripción de la presente memoria, se le pueden ocurrir a un experto en la técnica sin apartarse del alcance de las reivindicaciones adjuntas.

5 En los siguientes ejemplos, a menos que se especifique lo contrario, las síntesis y preparaciones descritas allí se llevaron a cabo bajo una atmósfera inerte tal como nitrógeno y/o argón. Los disolventes se compraron de fuentes comerciales y generalmente se secaron antes de su uso. A menos que se especifique lo contrario, los reactivos se obtuvieron de fuentes comerciales.

Procedimientos experimentales generales

Procedimiento general para la oligomerización de alfa olefina

10 A menos que se especifique lo contrario, el procedimiento general utilizado para la oligomerización de alfa olefina fue el siguiente. Las alfa olefinas se purgaron o burbujearon usando una corriente de nitrógeno durante varias horas, después secaron sobre tamices moleculares 13x en una atmósfera inerte. Se usó una manta calefactora para calentar un matraz que contenía la muestra de olefina a la temperatura de reacción deseada, y se usó agitación para mantener una temperatura y mezcla uniformes. El matraz fue liberado a un burbujeador de aceite según las prácticas de seguridad de rutina. Cuando se usa un componente de alquilaluminio, el componente de alquilaluminio se añade
15 primero al matraz, seguido de tolueno, olefina u otra disolución hidrocarbonada del metaloceno (típicamente 0,5 - 10 mg/ml). Posteriormente, se añadió después el activador de óxido sólido (superácido sólido) tratado químicamente. El orden de adición de estos reactivos podría variar, pero el componente de alquilaluminio se añadió típicamente primero para eliminar cualquier humedad residual en la olefina. La adición del catalizador ácido sólido normalmente resultó en una exoterma no perceptible, y si se observaba una reacción exotérmica, las cantidades de catalizador y activador
20 podrían reducirse para reducir la exoterma inicial a menos de 5 °C. Estas ligeras exotermias iniciales se disiparían típicamente después de varios minutos, y la temperatura de reacción caería al punto de ajuste deseado, donde se mantuvo durante la reacción. Todos los procedimientos se llevaron a cabo en condiciones de atmósfera inerte.

25 Para las reacciones de oligomerización de alfa olefinas que se llevaron a cabo bajo una atmósfera de hidrógeno, este procedimiento general se llevó a cabo en un reactor Zipperclave™ de Autoclave Engineers a la presión de hidrógeno deseada. Los productos se aislaron reduciendo la temperatura de reacción y añadiendo unos pocos mililitros de agua para destruir el catalizador residual. Si es necesario y/o para facilitar la filtración, se añadió un disolvente volátil tal como n-pentano, y los componentes catalíticos precipitados y el ácido sólido se eliminaron por filtración. La destilación a vacío se usó para eliminar componentes de bajo peso molecular y para proporcionar el producto oligomérico destilado.

30 Viscosidad de Brookfield

Las viscosidades de Brookfield de -8 °C, -20 °C, -26 °C y -40 °C de oligómeros de alfa olefina, oligómeros hidrogenados o PAO comercialmente disponibles se determinaron según ASTM D5133 a las temperaturas indicadas, y se informaron los resultados en centipoise (cP).

Pesos moleculares y distribuciones de peso molecular por el método de cromatografía de permeación en gel (GPC)

35 Los promedios de peso molecular se obtuvieron utilizando un método de columna única con una columna M-MIXED-E de Polymer Labs PL-gel. El tamaño de partícula de relleno de la columna fue de 3 micras, y las dimensiones de la columna fueron de 300 mm x 7,5 mm. Se usó un detector de índice de refracción. Se usó un estándar de calibración de poliestireno de 4 componentes con pesos moleculares 1000, 4000, 20,000 y 50,000, lo que resultó en un ajuste cuadrático a los puntos de calibración con un valor de R cuadrado de 0,998. Esta curva de calibración se usó para
40 generar los datos de peso molecular para los ejemplos informados.

Método DSC

El análisis de calorimetría diferencial de barrido (DSC) se realizó en un Perkin-Elmer DSC-7, con un caudal de 20 cc/min (centímetros cúbicos por minuto) de nitrógeno. El programa de temperatura utilizado fue el siguiente:

Mantener durante 5 minutos a -60 °C;

45 Calentar de -60 °C a 100 °C a 10 °C/min;

Enfriar de 100 °C a -60 °C a 10 °C/min;

Mantener a -60 °C durante 5 min; y

Calentar de -60 °C a 100 °C a 10 °C/min.

Estabilidad al corte

50 El método de ensayo estándar para la estabilidad al cizallamiento se determinó según ASTM D6278-07. Este método ASTM evalúa el porcentaje de pérdida de viscosidad para los fluidos que contienen oligómeros como resultado de la

degradación del oligómero en el dispositivo de boquilla de alto cizallamiento, en el que se minimizan los efectos térmicos u oxidativos.

Estabilidad al cizallamiento KRL

- 5 La estabilidad al cizallamiento KRL (20 horas) de oligómeros de alfa olefina, oligómeros hidrogenados o PAO disponible comercialmente se determinó según DIN 51350, y los resultados se informaron como la relación o el porcentaje de pérdida de viscosidad.

Viscosidad cinemática

La viscosidad cinemática a 100 °C y la viscosidad cinemática a 40 °C de los oligómeros de alfa olefina se determinaron según ASTM D445 o D742 a temperaturas de 100 °C y 40 °C, y los resultados se informaron en centistokes (cSt).

- 10 Índice de viscosidad

El índice de viscosidad se determinó según el procedimiento ASTM D2270, usando las Tablas proporcionadas allí para datos de viscosidad determinados a 100 °C y 40 °C.

Punto de fluidez

- 15 El punto de fluidez es una medida de la temperatura a la cual la muestra comenzará a fluir bajo condiciones cuidadosamente controladas. El punto de fluidez se determinó como se describe en ASTM D 5950 o D97, y los resultados se informan en grados Celsius. Cuando los aceites base lubricantes tienen bajos puntos de fluidez, también es probable que tengan otras buenas propiedades a baja temperatura, tales como bajo punto de turbidez, bajo punto de taponamiento del filtro frío y baja temperatura de viscosidad de arranque.

Punto de inflamabilidad

- 20 Los puntos de inflamabilidad se determinaron utilizando el método de la Copa Abierta de Cleveland (COC) según ASTM D92, con los resultados informados en °C.

Punto de ignición

Los puntos de ignición se midieron utilizando el método de la Copa Abierta de Cleveland (COC) según ASTM D92, con los resultados informados en °C.

- 25 Ensayo de volatilidad de Noack

Las volatilidades de Noack se midieron según ASTM D5800 para determinar la pérdida por evaporación de los oligómeros hidrogenados o los PAO disponibles comercialmente en condiciones de servicio de alta temperatura, y se informan en porcentaje en peso.

El ensayo de estabilidad oxidativa RPVOT

- 30 La estabilidad oxidativa de RPVOT se determinó según ASTM D2272. Este procedimiento mide el tiempo requerido para obtener una caída de presión de 1751,27 kPa (25,4 psi) a medida que el oxígeno reacciona con los oligómeros hidrogenados o la muestra de PAO en las condiciones designadas, y el mayor tiempo refleja una mayor estabilidad oxidativa. Las muestras se oxidan en un recipiente a presión de acero inoxidable bajo una presión inicial, en presencia de antioxidante Naugalube® APAN (fenil- α -naftilamina alquilada) al 0,5% de Chemtura Corporation, un catalizador de cobre y agua, a una temperatura de aproximadamente 150 °C, según las especificaciones ASTM D2272.

35

Componentes del sistema catalítico

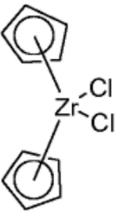
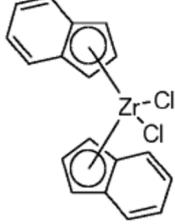
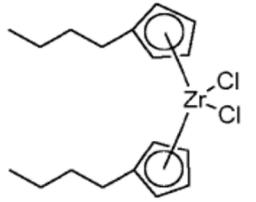
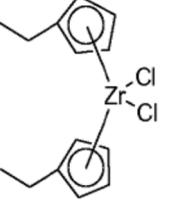
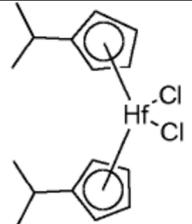
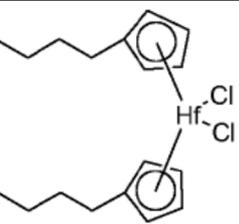
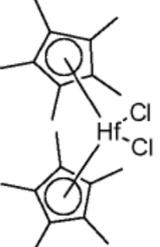
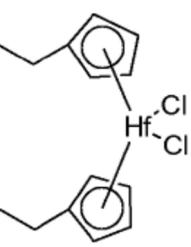
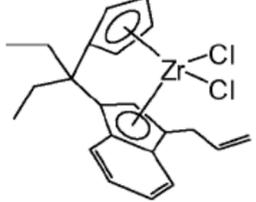
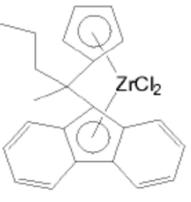
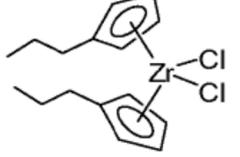
Se han informado numerosos procesos para preparar compuestos de metaloceno que pueden usarse en la preparación de los metalocenos descritos en la presente memoria. Por ejemplo, dichos métodos se describen en las patentes de EE. UU. N.º 4,939,217, 5,191,132, 5,210,352, 5,347,026, 5,399,636, 5,401,817, 5,420,320, 5,436,305, 5,451,649, 5,496,781, 5,498,581, 5,541,272, 5,554,795, 5,563,284, 5,565,592, 5,571,880, 5,594,078, 5,631,203, 5,631,335, 5,654,454, 5,668,230, 5,705,579, 5,705,579, 6,187,880, y 6,509,427. Se han informado otros procesos para preparar compuestos de metaloceno en referencias tales como: Koppl, A. Alt, H. G. J. Mol. Catal. A. 2001, 165, 23; Kajigaeshi, S.; Kadowaki, T.; Nishida, A.; Fujisaki, S. The Chemical Society of Japan, 1986, 59, 97; Alt, H. G.; Jung, M.; Kehr, G. J. Organomet. Chem. 1998, 562, 153-181; and Alt, H. G.; Jung, M. J. Organomet. Chem. 1998, 568, 87-112. Además, se han informado procesos adicionales para preparar compuestos de metaloceno en: Journal of Organometallic Chemistry, 1996, 522, 39-54. Los siguientes tratados también describen tales métodos: Wailes, P. C.; Coutts, R. S. P.; Weigold, H. en Organometallic Chemistry of Titanium, Zirconium, and Hafnium, Academic; Nueva York, 1974; Cardin, D. J.; Lappert, M. F.; y Raston, C. L.; Chemistry of Organo-Zirconium and -Hafnium Compounds; Halstead Press; Nueva York, 1986.

- 50 Compuestos de metaloceno utilizados para la preparación del catalizador

Los metallocenos utilizados en los ejemplos se proporcionan en la Tabla 1, junto con una designación de referencia. Estas designaciones se utilizan para referirse a los metallocenos utilizados en los ejemplos.

Tabla 1. Metalloceno utilizado en los ejemplos

Designación del metalloceno	Estructura	Designación del metalloceno	Estructura
A		B	
C		D	
E		F	
G		H	
I		J	
K		L	

M		N	
O		P	
Q		R	
S		T	
U		V	
W		X	
Y			

El metil aluminoxano modificado (MMAO) usado en los ejemplos es un metil aluminoxano modificado con isobutilo es un producto comercial de Akzo Nobel que tiene la fórmula aproximada $[(CH_3)_{0,7}(iso-C_4H_9)_{0,3}AlO]_n$ y se usa como una disolución de tolueno.

Ejemplo 1

Preparación de un soporte activador de sílice-alúmina fluorada

La sílice-alúmina usada para preparar el soporte activador ácido de sílice-alúmina fluorada en este Ejemplo fue obtenida de W.R. Grace como Grade MS13-110, conteniendo 13% de alúmina, con un volumen de poro de aproximadamente 1,2 cc/g y una superficie de aproximadamente 400 m²/g. Este material se fluoró mediante impregnación a humedad incipiente con una disolución que contenía bifluoruro de amonio en una cantidad suficiente para igualar el 10% en peso del peso de la sílice-alúmina. Este material impregnado se secó después en un horno de vacío durante 8 horas a 100 °C. Las muestras así fluoradas de sílice-alúmina se calcinaron como sigue. Se colocaron aproximadamente 10 gramos de sílice-alúmina fluorada en un tubo de cuarzo de 4,44 cm (1,75 pulgadas) con un disco de cuarzo sinterizado en la parte inferior. Mientras que la sílice-alúmina fluorada se apoyaba en el disco, el aire seco se hacía pasar a través del disco a una velocidad lineal de aproximadamente 0,045 a 0,051 metros cúbicos por hora (1,6 a 1,8 pies cúbicos estándar por hora). Se empleó un horno eléctrico alrededor del tubo de cuarzo para aumentar la temperatura del tubo a una velocidad de aproximadamente 400 °C por hora hasta una temperatura final de aproximadamente 450 °C. A esta temperatura, la sílice-alúmina se dejó fluidizar durante aproximadamente tres horas en aire seco. Posteriormente, la sílice-alúmina se recogió y se almacenó bajo nitrógeno seco, y se usó sin exposición a la atmósfera.

Ejemplo 2

Preparación de un soporte activador de alúmina clorada

Diez ml de alúmina Ketjen™ Grade B se calcinaron en aire durante tres horas a 600 °C. Después de esta etapa de calcinación, la temperatura del horno se redujo a aproximadamente 400 °C, y se inició una corriente de nitrógeno sobre el lecho de alúmina, después de lo cual se inyectó 1,0 ml de tetracloruro de carbono en la corriente de nitrógeno y se evaporó de manera directa del lecho de alúmina. Esta fase gaseosa de CCl₄ se llevó al lecho y allí reaccionó con la alúmina para clorar la superficie. Este proceso proporcionó el equivalente a aproximadamente 15,5 mmol de ion cloruro por gramo de alúmina deshidratada. Después de este tratamiento de cloración, la alúmina resultante era de color blanco.

Ejemplo 3

Preparación de un soporte activador de alúmina fluorada

La alúmina se puede fluorurar de la misma manera que se describe en el Ejemplo 1 para sílice-alúmina. La alúmina fluorada puede calcinarse, recogerse y almacenarse bajo nitrógeno seco, según el procedimiento del Ejemplo 1, y después usarse sin exposición a la atmósfera.

Ejemplo 4

Preparación del soporte activador de alúmina sulfatada

Se impregnó alúmina Ketjen™ L, 652 g, hasta más allá de la humedad incipiente con una disolución que contenía 137 g de (NH₄)₂SO₄ disuelto en 1300 ml de agua. Esta mezcla se colocó después en un horno de vacío y se secó durante la noche a 110 °C bajo la mitad de una atmósfera de vacío y después se calcinó en un horno de mufla a 300 °C durante 3 horas, después a 450 °C durante 3 horas, después de lo cual el soporte activador se filtró a través de una rejilla de malla 80. El soporte se activó después en aire a 550 °C durante 6 horas, después de lo cual el óxido sólido tratado químicamente se almacenó en nitrógeno hasta su uso.

Ejemplo de referencia 5

Método preparativo para polialfaolefinas de elevada viscosidad (PAO) utilizando combinaciones de activadores de metaloceno y MMAO

Homooligómeros y cooligómero de alfa olefina de elevada viscosidad (PAO) se prepararon utilizando diversos metalocenos e iso-butilo de metilaluminoxano modificado (MMAO) como componentes del sistema catalítico, según el siguiente método general, con referencia a las operaciones de oligomerización mostrados en la Tabla 2.

Se usó un reactor Zipperclave™ de Autoclave Engineers para cualquier reacción de oligomerización que requiera hidrógeno. El catalizador indicado en la Tabla 2 se disolvió en una pequeña cantidad de tolueno en un tubo de RMN, que después se selló y se unió al eje del agitador del reactor limpio y seco. El reactor se evacuó, después se cargó con la disolución de olefina/MMAO. Se introdujo una carga parcial de la presión de hidrógeno y se inició el reactor de agitación, lo que resultó en la rotura del tubo de RMN y la activación del catalizador. Después se aumentó la presión de hidrógeno a la presión deseada del reactor, y se alimentó "a demanda" usando un regulador TESCOM. Los productos se aislaron diluyendo la mezcla de reacción en pentano y filtrando para eliminar los componentes catalíticos, seguido de la eliminación de los volátiles por destilación y/o evaporación para proporcionar el PAO.

Los datos en la Tabla 2 ilustran las condiciones de oligomerización y las propiedades de oligómero de alfa olefina que

ES 2 754 926 T3

se proporcionan usando combinaciones de activadores de metalloceno y MMAO.

Tabla 2 Datos de oligomerización y oligómero para oligómeros de alfa olefina (PAO) preparados usando combinaciones de activadores de metalloceno y MMAO.

Ejemplo N.º	Catalizador y cantidad (mg)	Relación Al:Zr MMAO	Alimentación ^A (gramos)	H ₂ MPa (psig)	Ti (°C) T _{máx.} (°C)	Conv. (%)	M _n	Visc. a 100 °C mm ² /s (cSt)	Punto de fluidez (°C)
5A	A (7,2)	1000	C ₈ (143), C ₁₄ (155)	4,14 (600)	41	55	-	644 (644)	-29
5B	A (6,0)	1000	C ₈ (286)	4,14 (600)	25 51	-	M _n = 7920	986 (986)	-27
5C	A (3,0)	1000	C ₈ (143)	0,52 (75)	25	61	M _n = 7590	1372 (1372)	-18
5D	A (3,0)	1000	C ₈ (143)	0 (0)	25 25	69	M _n = 9330	1119 (1119)	-27
5E	B (5,7)	1000	C ₈ (286)	4,14 (600)	25 41	-	M _n = 7090	831 (831)	-24
5F	B (10,0)	1000	C ₈ (286)	0 (0)	25 50	91	M _n = 5290	582 (582)	-28
5G	B (8,5)	1000	C ₁₀ (286)	0 (0)	25 40	-	M _n = 9840	917 (917)	-28
5H	B (18)	1000	C ₁₂ (286)	0 (0)	25 40	-	M _n = 9480	437 (437)	-25
5I	A (6,0)	1000	1-C ₁₄ (310) 1-C ₄ (240)	4,14 (600)	25 103	-	M _n = 3700 M _p = 12500	529 (529)	18
5J	A (4,0)	1000	1-C ₁₄ (388) 1-C ₄ (120)	4,14 (600)	25 desconocido	-	M _n = 9980 M _p = 22000	-	3
5K	C (6,3)	1000	1-C ₁₄ (310) 1-C ₄ (240)	0 (0)	0,52 (75) 0,52 (75)	-	M _n = 21200 M _p = 27300	-	-
5L	A (3,0)	1000	1-C ₁₄ (155) 1-C ₄ (120)	2,07 (300)	25	-	-	774 (774)	-31
5M	A (6,0)	1000	1-C ₁₄ (155) 1-C ₄ (115)	4,14 (600)	134	-	-	-	21

ES 2 754 926 T3

5N	A (6,0)	1000	1-C ₁₄ (155) 1-C ₄ (125)	2,07 (300)	98	-	-	-	6
5P	A (7,2)	1000	1-C ₁₄ (155) 1-C ₈ (143)	4,14 (600)	25 41	-	-	-	-6
5Q	A (6,0)	1000	1-C ₁₄ (78) 1-C ₈ (215)	4,14 (600)	25 50	-	-	-	6
5R	A (6,0)	1000	1-C ₁₄ (39) 1-C ₈ (250)	4,14 (600)	25	-	-	-	0 (0)
5S	A (6,0)	1000	1-C ₁₄ (271) 1-C ₈ (36)	4,14 (600)	25 55	-	M _n = 10200 M _p = 24300	469 (469)	-11
5T	A (6,0)	1000	1-C ₁₄ (271) 1-C ₈ (36)	4,14 (600)	25 44	-	M _n = 11700 M _p = 20500	-	-3
5U	A (6,0)	1000	1-C ₁₄ (271) 1-C ₈ (36)	6,90 (1000)	25 43	-	M _n = 12900 M _p = 20800	-	-9
^A C ₈ , 1-octeno; C ₁₀ , 1-deceno; C ₁₂ , 1-dodeceno; C ₁₄ , 1-tetradeceno.									

Ejemplo 6

Método preparativo para polialfaolefinas (PAO) de elevada viscosidad utilizando combinaciones de activadores de metaloceno y óxido sólido tratado químicamente (SSA)

- 5 Se prepararon homooligómeros y cooligómeros de alfa olefina de elevada viscosidad (PAO) utilizando diversos metalocenos y óxidos sólidos tratados químicamente (superácidos sólidos, SSA) como componentes del sistema catalítico, según el siguiente método general, con referencia a las operaciones de polimerización mostradas en Tabla 3.

- 10 El metaloceno indicado en la Tabla 3 se disolvió o se suspendió en la alfa olefina, seguido de la adición de TIBA (disolución 1M en hexanos) a temperatura ambiente. La mezcla se agitó a temperatura ambiente durante aproximadamente 2 horas. El óxido sólido tratado químicamente (SSA) se añadió después a la mezcla anterior, y la mezcla resultante se agitó durante el período de tiempo indicado a temperatura ambiente, antes de que se inactivara la reacción de oligomerización. Se observó que las reacciones eran fuertemente exotérmicas. En algunos casos, el producto inactivado se filtró y después se destiló para eliminar el monómero sin reaccionar y algunos oligómeros
- 15 ligeros como una fracción de cabeza. Las destilaciones se realizaron a 210 °C a 13,33 Pa a 133,32 Pa (0,1 torr a 1 torr) durante un tiempo hasta que no se recogió ningún producto adicional de cabeza más una hora.

Tabla 3. Datos de oligomerización y oligómeros para polialfaolefinas (PAO) preparadas usando combinaciones de activadores de metalloceno y SSA.

Ejemplo N.º	Condiciones de polimerización						% Dímero en producto oligomérico	Propiedades del oligómero destilado				Prod. de metalloceno (g/g)
	Metalloceno (Cantidad - mg)	Cantidad de olefinas (gramos)	TIBA (mg)	f-SSA ^A (mg)	Olig. T (°C)	Olig. Tiempo (horas)		Rendimiento de oligómero (gramos)	Visc. 100 °C mm ² /s (cSt)	Índice de viscosidad	Punto de fluidez (°C)	
7A	B (4,0)	C ₈ (13,6)	198	250	25-28	3,5	-	-	-	-	-	-
7B	D (3,2)	C ₈ (14,3)	198	250	25-28	1,5	-	-	-	-	-	-
7C	B (3,75)	C ₈ (358)	220	260	120	0-n	-	124 (124)	199	-42	86,900	
7D	E (2,86)	C ₈ (358)	220	260	120	0-n	-	159 (159)	214	-42	55,200	
7E	F (3,16)	C ₈ (358)	220	520	120	0-n	-	132 (132)	200	-42	91,800	
7F	G (3,15)	C ₈ (358)	220	260	120	0-n	-	156 (156)	207	-38	79,700	
7G	H (3,13)	C ₈ (358)	200	450	120	0-n	4,8%	128 (128)	201	-41	50,200	
7H	I (3,04)	C ₈ (358)	200	450	120	0-n	3,5%	126 (126)	199	-45	87,400	
7I	J (3,00)	C ₈ (358)	220	260	115	0-n	-	136 (136)	210	-42	115,000	
7J	K (12,9)	C ₈ (358)	851	1030	100	0-n	-	10,3 (10,3)	194	-	13,700	
7K	L (12,6)	C ₈ (358)	851	1030	90	0-n	-	92,9 (92,9)	197	-42	22,000	
7L	M (8,4)	C ₈ (358)	851	1030	90	0-n	-	8,9 (8,9)	211	-	12,100	
7M	N (11,3)	C ₈ (358)	851	1030	90	0-n	-	22,9 (22,9)	169	-60	25,700	
7N	O (2,30)	C ₈ (358)	220	788	105	0-n	18,3	44,7 (44,7)	175	-51	115,000	
7P	P (0,75)	C ₈ (358)	220	394	75	0-n	8,7	104 (104)	205	-44	414,000	
7Q	Q (2,68)	C ₈ (358)	220	788	110	0-n	5,2	61,9 (61,9)	186	-48	81,300	
7R	R (2,76)	C ₈ (358)	220	788	120	0-n	4,9	101 (101)	-	-	99,400	
7S	S (3,00)	C ₈ (358)	220	788	90	0-n	14,8	8,3 (8,3)	157	-72	54,900	
7T	T (2,50)	C ₈ (358)	220	788	110	0-n	12,6	42,5 (42,5)	181	-54	79,800	

^ASSA, sílice-alúmina fluorada

^B0-n - durante la noche.

^CPorcentaje de conversión a oligómeros, determinado por cromatografía de gases

^DRendimiento de oligómero no destilado.

Ejemplo 7

Control de viscosidad y punto de fluidez utilizando temperatura de oligomerización para homooligómeros de polialfaolefina 1-octeno (PAO) utilizando una combinación de metaloceno y óxido sólido tratado químicamente

5 Se prepararon homooligómeros de 1-octeno (PAO) usando un sistema catalítico, un sistema catalítico de 12,6 mg de metaloceno L, 1,03 g de sílice-alúmina fluorada (f-SSA) y 850 mg de triisobutil aluminio para oligomerizar 360 g de 1-octeno a tiempo de oligomerización de 16 horas. El experimento demuestra que variar la temperatura de oligomerización produce un intervalo notable de productos oligoméricos. Los resultados de los cuales se muestran en la Tabla 4. Estas operaciones de lotes demuestran que la temperatura sola puede usarse para controlar la viscosidad del producto, y que es posible producir 100 mm²/s y/o 40 mm²/s (100 cSt y/o 40 cSt) de alto valor utilizando el mismo sistema catalítico.

10 Los puntos de fluidez del producto de estos productos PAO se compararon favorablemente con un producto disponible comercialmente (ExxonMobil SpectraSyn 100), ilustrado en la columna final para fines de comparación.

Tabla 4. Los datos de oligomerización y de oligómeros para polialfaolefinas (PAO) se prepararon usando el mismo activador de metaloceno y SSA a varias temperaturas.

Ejemplo ^{A, B}	7A	7B	7C	7D	PAO disponible comercialmente
Temperatura de oligomerización	70 °C	80 °C	90 °C	100 °C	n.a.
Visc. 100 °C mm ² /s (cSt)	157 (157)	109 (109)	72 (72)	24 (24)	100 (100)
40 °C Visc. mm ² /s (cSt)	1270 (1270)	901 (901)	605 (605)	156 (156)	1240 (1240)
Índice de viscosidad	242	221	199	187	170
Punto de fluidez (°C)	-48	-48	-48	-63	-30
Conversión (%)	88	88	77	98	n.a.

15

Ejemplo 8

Método sintético a escala de laboratorio para preparar oligómeros olefínicos

Los siguientes procedimientos generales se utilizaron para producir una serie de oligómeros olefínicos a escala de laboratorio. Estos oligómeros fueron después destilados e hidrogenados para producir un PAO. Dependiendo del catalizador y las condiciones particulares, este procedimiento general se utilizó para preparar los oligómeros olefínicos que se destilaron e hidrogenaron para proporcionar PAO que tienen viscosidades cinemáticas a 100 °C cerca de 40 mm²/s y 100 mm²/s (40 cSt y 100 cSt). Los metalocenos específicos y las condiciones de oligomerización y los datos de caracterización de oligómero hidrogenado para cada ejecución se proporcionan en la Tabla 5. Si es necesario o deseado, se utilizaron modificaciones menores del procedimiento detallado en este ejemplo. Por ejemplo, algunos metalocenos se añadieron como una suspensión en 1-octeno, debido a su baja solubilidad. Cada experimento en la Tabla 2 incluye una referencia a la figura de la patente que se generó a partir de ese experimento.

25

Procedimiento de oligomerización A

Se ajustó un matraz de cuello múltiple de 18 litros con una manta calefactora un agitador de cabeza, y un embudo de adición de sólidos cargado con sílice-alúmina fluorada (f-SSA, preparada como se describe en la presente memoria). Después se purgó el matraz con nitrógeno y se secó completamente lavando con tri-isobutil aluminio (TIBA). Después de eliminar el TIBA de lavado, se cargó olefina anhidra, a través de una cánula, al matraz. La olefina se calentó después a la temperatura de reacción. Después se cargó el matraz con tri-isobutilaluminio (TIBA), seguido del metaloceno disuelto en una cantidad mínima de olefina. Después se añadió la cantidad total de f-SSA, con agitación, dando como resultado una reacción exotérmica. La mezcla de reacción se calentó después (o se dejó enfriar) a la temperatura de reacción deseada y se mantuvo a la temperatura de reacción deseada durante el tiempo de reacción deseado. Al final del tiempo de reacción, la mezcla de reacción se analizó por cromatografía de gases. Los resultados del análisis de cromatografía de gases se proporcionan en la Tabla 5. Los alquiles de aluminio se neutralizaron después con una cantidad estequiométrica de agua (por ejemplo, 1 mol de agua por mol de enlace de alquil aluminio - aproximadamente 3:1 agua:trialquilaluminio). El producto se filtró, se destiló y se hidrogenó. Las propiedades de los productos hidrogenados finales se presentan en la Tabla 5.

30

Procedimiento de oligomerización B

Se equipó un matraz de cuello múltiple de 18 litros con una manta calefactora, un agitador superior y un embudo de

adición de sólidos que contenía sílice-alúmina fluorada (f-SSA). Después se purgó el matraz con nitrógeno y se secó completamente lavando con tri-isobutil aluminio (TIBA). Después de eliminar el TIBA de lavado, se cargó olefina anhidra, a través de una cánula, al matraz. La olefina se calentó después a la temperatura de reacción. Una vez que el contenido del matraz de reacción alcanzó la temperatura de reacción, se cargó tri-isobutilaluminio (TIBA) en el matraz de reacción. Después de continuar agitando durante unos minutos, típicamente 5-30, el metaloceno (disuelto en una cantidad mínima de olefina) y f-SSA se añadieron simultáneamente al matraz de reacción, dando como resultado una reacción exotérmica. La mezcla de reacción se calentó después (o se dejó enfriar) a la temperatura de reacción deseada y se mantuvo a la temperatura de reacción deseada durante el tiempo de reacción deseado. Al final del tiempo de reacción, la mezcla de reacción se analizó por cromatografía de gases. Los resultados del análisis de cromatografía de gases se proporcionan en la Tabla 5. Los alquilos de aluminio se neutralizaron después con una cantidad estequiométrica de agua. El producto se filtró, se destiló y se hidrogenó. Las propiedades de los productos hidrogenados finales se presentan en la Tabla 5.

Tabla 5. El proceso de oligomerización y los datos de caracterización para PAO de baja viscosidad y alta viscosidad se prepararon según esta												
Número de ejecución	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Condiciones de oligomerización de olefinas												
Método de oligomerización	A	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B
Catalizador	O	N	N	N	J	N	L	I	I	J	J	B
mg de catalizador	230	339	339	373	3,0	11,3	12,6	121,9	97,5	3	3	15
f-SSA, g	29,5	30,9	61,8	33,9	0,26	1,03	1,03	18,04	14,4	0,26	0,26	1,03
TIBA, g	6,4	25,5	75,5	56,1	0,22	0,85	0,85	8,02	6,4	0,22	0,22	0,85
Olefina	1-C ₈	1-C ₈	1-C ₈	1-C ₈	1-C ₁₀	1-C ₈	1-C ₁₀	1-C ₈				
Alimentación de olefinas, g	11000	10000	10000	10000	370	358	358	11000	11000	358	370	358
Temperatura	95	80	80	80	135	80	100	121	121	120	120	121
Conversión de olefinas, % en peso	89,0	70,0	72,0	55,0	-	-	99	73,7	57,1	-	-	98 ^A
Composición de mezcla de reacción final												
Dímero, % en peso	14,4	-	9,0	-	-	-	-	2,1	3,3	-	-	-
Trimero, % en peso	5,4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Tetramero +, % en peso	69,2	-	63,0	-	-	-	-	71,6	53,8	-	-	-
1-Olefina en monómero sin	63,3	-	-	-	-	-	-	87,1	92,4	-	-	-
Datos del producto destilado e hidrogenado												
Viscosidad cinemática a 100 °C,	31,7	30,6	43,6	29,8	41 (41)	43,8	37 (37)	121,5	137,5	118 (118)	100,5	112,7
Viscosidad cinemática a 40 °C,	249	235,4	352	226,8	289,1	360,3	-	1256	-	1140,1	863,6	-
Punto de fluidez, °C	-54	-56	-54	-56	-57	-51	-	-42	-	-42	-45	-44
Índice de viscosidad, IV	170	171	181	172	197	179	187	196,5	-	205	212	210
Peso molecular, Mp	-	-	-	-	4379	2601	-	-	-	5916	6528	-
Figura 1	2A	2A, 3	-	-	7A	7B	7C	2B	2B	8A	8B	8C
^A Porcentaje de conversión a oligómeros, determinado por cromatografía de gases de oligómeros no destilados. Abreviaturas: 1-C ₈ , 1-octeno; 1-C ₁₀ , 1-deceno; Mp,												

Ejemplo 9

Mezclas de PAO

5 Las mezclas de PAO que tienen viscosidades cinemáticas a 100 °C de 35,0 mm²/s (35,0 cSt), 38,8 mm²/s (38,8 cSt) y 100 mm²/s (100 cSt) se prepararon mezclando los PAO producidos en las operaciones del Ejemplo 8. Estas mezclas de PAO se prepararon como se ilustra en la Tabla 6.

10 La mezcla B-1 se preparó mezclando los oligómeros hidrogenados del Ejemplo 8 - Ejecución 2, Ejemplo 8 - Ejecución 3 y Ejemplo 8 - Ejecución 4 en las cantidades indicadas en la Tabla 3. La mezcla B-2 se preparó para tener una viscosidad cinemática de 100 °C cercana a 40 mm²/s (40 cSt) (38,8 reales) mezclando la mezcla B-1 y los oligómeros hidrogenados del Ejemplo 8 - Ejecución 8 en las cantidades indicadas en la Tabla 6. La mezcla B-3 se preparó para tener una viscosidad cinemática a 100 °C cercana a 100 mm²/s (100 cSt) (99,3 reales) mezclando la mezcla B-2 y los oligómeros hidrogenados del Ejemplo 8 - Ejecución 9 en las cantidades indicadas en la Tabla 6.

Tabla 6. Mezclas de PAO.

Número de mezcla	Mezcla B-1	Mezcla B-2	Mezcla B-3
DESCRIPCIÓN		Mezcla cerca de 40 mm ² /s (40 cSt)	Mezcla cerca de 100 mm ² /s (100 cSt)
Mezcla	42% en peso Ejemplo 8 - Ejecución 2 38% en peso Ejemplo 8 - Ejecución 3 20% en peso Ejemplo 8 - Ejecución 4	92% en peso mezcla B-1 8% en peso Ejemplo 8 - Ejecución 8	74,5% en peso Ejemplo 8 - Ejecución 9 25,5% en peso B-2
Visc. a 100 °C, mm ² /s (cSt)	35,0 (35,0)	38,8 (38,8)	99,3 (99,3)
Visc. a 40 °C, mm ² /s (cSt)	280,9 (280,9)	318,6 (318,6)	992,5 (992,5)
Punto de fluidez, °C	-53	-53	-42
Índice de viscosidad IV	172	173	193

15 La tabla 7 registra las propiedades físicas y químicas del oligómero de 1-octeno hidrogenado de la mezcla de PAO B-2 y la mezcla de PAO B-3 informados en la Tabla 6, y compara estas propiedades con PAO 40 y PAO 100 disponibles comercialmente producidos a partir de 1-deceno.

Tabla 7. Comparación de la mezcla de PAO B2 cerca de 40 mm²/s (40 cSt) y la mezcla de PAO B-3 cerca de 100 mm²/s (100 cSt) con PAO 40 y PAO 100 disponibles comercialmente.

Propiedad física	PAO 40 disponible comercialmente	Mezcla de PAO B-2	PAO 100 disponible comercialmente	Mezcla de PAO B-3
Viscosidad, cinemática 100 °C (212 °F)	40	38,8 (38,8)	100	99,3 (99,3)
Viscosidad, cinemática 40 °C (104 °F)	395	319	1231	1014
Viscosidad de Brookfield -8 °C mPa·s (cP)	12150 (12150)	6566 (6566)	51403 (51403)	28435 (28435)
Brookfield -20 °C Viscosidad mPa·s (cP)	45465 (45465)	20025 (20025)	Demasiado viscoso para medir	Demasiado viscoso para medir

ES 2 754 926 T3

Viscosidad de Brookfield -26 °C	102000 (102000)	35524 (35524)	--	--
Índice de viscosidad	147	173	167	191
Punto de fluidez, °C (°F)	-36	-53	-30	-42
Punto de inflamabilidad (COC), °C (°F)	281	246	283	281
Punto de ignición (COC), °C (°F)	318	287	330	330
Volatilidad, Noack,	2,5	---	2,3	-
Cristalización DSC	No	No	Sí, -40 °C	No
Gravedad específica	0,850	0,838	0,853	0,845
Apariencia	Claro y brillante	Claro y brillante	Claro y brillante	Claro y brillante
Olor	NFO ^A	NFO ^A	NFO ^A	NFO ^A
RPVOT, (min)	1976	2375	1621	2943
Tacticidad mediante ¹³ C RMN (catalizador)	Cr-Si	Sistema catalítico basado en metaloceno	Cr-Si	Sistema catalítico basado en metaloceno
mm	29,6%	32,6%	25,1%	40,6%
mr	42,7%	45,1%	34,5%	44,9%
rr	27,7%	22,3%	40,4%	14,5%
^A Sin olor extraño.				

5 Como se ve a partir de los datos comparativos de la Tabla 7, la mezcla de PAO B-2 y la mezcla de PAO B-3 producidas a partir de 1-octeno tienen una viscosidad dinámica más baja a las mismas temperaturas que los PAO 40 y PAO 100 disponibles comercialmente a partir de 1-deceno. Esta tendencia también se refleja en los puntos de fluidez más bajos y los índices de viscosidad más altos de la mezcla de PAO B-2 y la mezcla de PAO B-3 producidas a partir de 1-octeno en comparación con PAO 40 y PAO 100 disponibles comercialmente a partir de 1-deceno. Aunque la mezcla de PAO B-2 producida a partir de 1-octeno tiene puntos de inflamabilidad y de ignición más bajos que el PAO 40 disponible comercialmente producido a partir de 1-deceno, la mezcla de PAO B-3 producida a partir de 1-octeno tiene un punto de inflamabilidad y de ignición virtualmente idéntico al PAO 100 disponible comercialmente producido a partir de 1-deceno. La mezcla de PAO B-2 y la mezcla de PAO B-3 producidas a partir de 1-octeno exhiben volatilidades NOACK más bajas (ASTM D-5800) que los PAO 40 y PAO 100 disponibles comercialmente producidos a partir de 1-deceno. Las bajas volatilidades de NOACK reflejan la menor pérdida por evaporación en el servicio a alta temperatura, mayor utilidad para reducir el desgaste, menores emisiones, menor consumo de aceite y una mejor economía de combustible de la mezcla de PAO B-2 y la mezcla de PAO B-3 producidas a partir de 1-octeno en comparación con los PAO 40 y 100 disponibles comercialmente que tienen viscosidades cinemáticas similares. Como se discutió, los datos de RPVOT ilustran las mayores estabildades oxidativas de la mezcla de PAO B-2 y la mezcla de PAO B-3 producidas a partir de 1-octeno en comparación con los PAO disponibles comercialmente que tienen viscosidades cinemáticas similares.

20 Los cambios en la viscosidad dinámica (cP) en función de la temperatura (°C) de la mezcla de PAO B-2 y la mezcla de PAO B-3 producidas a partir de 1-octeno se examinaron y compararon con los PAO disponibles comercialmente que tienen viscosidades cinemáticas similares. Por ejemplo, la figura 1 ilustra un gráfico de la viscosidad dinámica (cP) frente a la temperatura (°C) de la mezcla de PAO B-2 producida a partir de 1-octeno y preparada según esta descripción, en comparación con un PAO 40 disponible comercialmente que tiene una viscosidad cinemática similar. De manera similar, la figura 2 ilustra un gráfico de la viscosidad dinámica (cP) frente a la temperatura (°C) de una mezcla de PAO B-2 producida a partir de 1-octeno y preparada según esta descripción, en comparación con un PAO 100 disponible comercialmente que tiene una viscosidad cinemática similar. Los datos limitados para el PAO 100 (línea A) disponible comercialmente resultan de alcanzar el límite de torsión del transductor acústico en el viscosímetro de Brookfield. En cada caso, la mezcla de PAO B-2 y la mezcla de PAO B-3 producidas a partir de 1-octeno se

caracterizan por tener una viscosidad dinámica más baja que un PAO disponible comercialmente producido a partir de 1-deceno que tiene viscosidades cinemáticas similares.

La figura 3 proporciona los resultados de un análisis RPVOT (ensayo de oxidación en recipientes a presión rotatorios) de la estabilidad a la oxidación de varios PAO, medido según ASTM D2272. El gráfico de estabilidad oxidativa de la presión de oxígeno (psig) frente al tiempo (minutos) para ilustrar la estabilidad oxidativa comparativa de la mezcla de PAO B-2 y la mezcla de PAO B-3 preparadas a partir de 1-octeno usando metaloceno y un sistema catalítico de óxido sólido tratado químicamente, en comparación con los PAO disponibles comercialmente preparados a partir de 1-deceno que tienen viscosidades cinemáticas similares a 100 °C. Identificación de la muestra: A, mezcla de PAO B-2; B, oligómeros de 1-octeno hidrogenados del Ejemplo 8 - Ejecución 8, hidrogenados a 210 °C; C, oligómeros de 1-octeno hidrogenados del Ejemplo 8 - Ejecución 8, hidrogenados a 165 °C; D, PAO 40 disponible comercialmente; E, PAO 100 disponible comercialmente. Las líneas A frente a D ilustran las diferencias entre los PAO producidos usando los sistemas y/o métodos catalíticos de esta descripción y los PAO disponibles comercialmente que tienen una viscosidad cinemática similar a 100 °C. Las líneas B y C, frente a E ilustran las diferencias entre los PAO producidos usando los sistemas y/o métodos catalíticos de esta descripción y el PAO disponible comercialmente que tiene una viscosidad cinemática similar a 100 °C.

Los ensayos RPVOT de la figura 3. Se realizaron 3 ensayos RPVOT en presencia de antioxidante Naugalube® APAN (fenil- α -naftilamina alquilada) al 0,5% como una concentración estándar de antioxidante. La rápida pérdida de presión de oxígeno en la porción casi vertical de cada curva corresponde al agotamiento de antioxidantes y la rápida oxidación de la muestra. Entre otras cosas, esta figura ilustra las estabilidades oxidativas sustancialmente mayores de los PAO producidos usando los sistemas catalíticos y/o métodos de esta descripción, en comparación con el PAO disponible comercialmente que tiene viscosidades cinemáticas similares o correspondientes.

La figura 4 ilustra el efecto del metaloceno del sistema catalítico sobre la viscosidad dinámica de los PAO producidos usando los sistemas y/o métodos catalíticos de esta descripción. Por lo tanto, la figura 4 representa la viscosidad dinámica (cP) frente a la temperatura (°C) de una serie de PAO que tienen viscosidades cinemáticas similares a 100 °C utilizando diferentes sistemas catalíticos de metaloceno, y compara este comportamiento de viscosidad dinámica con el de una polialfaolefina de 40 mm²/s (40 cSt) disponible comercialmente. Las muestras de la figura 4 son las siguientes: A, Ejemplo 8 - Ejecución 5; B, Ejemplo 8 - Ejecución 6; C, Ejemplo 8 - Ejecución 7; D, PAO 40 disponible comercialmente; E, mezcla de PAO B-2. Consultar las Tablas 6 y 7 para la preparación de la muestra y sus propiedades. De manera similar, la figura 5 representa la viscosidad dinámica (cP) frente a la temperatura (°C) de una serie de PAO que tienen viscosidades cinemáticas similares a 100 °C preparados utilizando diferentes sistemas catalíticos de metaloceno, y compara este comportamiento de viscosidad dinámica con el de una polialfaolefina PAO de 100 mm²/s (100 cSt) disponible comercialmente. Las muestras de las figura 5 son las siguientes: A, Ejemplo 8 - Ejecución 10; B, Ejemplo 8 - Ejecución 11; C, Ejemplo 8 - Ejecución 12; D, PAO 100 disponible comercialmente. Consultar las Tablas 6 y 7 para la preparación de la muestra y sus propiedades.

35 Ejemplo 10

Polialfaolefinas (PAO) producidas a partir de 1-hexeno y/o dodeceno

Los oligómeros de olefinas producidos a partir de polialfaolefinas de 1-hexeno y 1-dodeceno (PAO) se prepararon de manera similar según los procedimientos generales descritos en los Ejemplos 8 y 9. Las condiciones de reacción seleccionadas y las caracterizaciones del homooligómero se proporcionan en la Tabla 8.

40 Tabla 8. Preparación y propiedades de oligómeros olefina de 1-hexeno y 1-dodeceno (sin hidrogenar).

N.º de ejecución	10-A	10-B	10-C
Olefina	1-hexeno	1-hexeno	1-dodeceno
Alimentación de olefinas, ml	500	500	500
Metaloceno	K	G	C
Activador	f-SSA	f-SSA	MMAO
Activador, g o relación molar	2,06	0,260	1000:1 Al:Zr
TIBA, g	1,7	0,220	0
Rendimiento (destilado), g	--	263	--
Temperatura (°C)	60	60	25
Temperatura, máx. °C	65	--	40
Conversión a oligómeros,% en peso	--	78%	--

Viscosidad cinemática a 100 °C, mm ² /s (cSt)	228 (228)	197,4 (197,4)	437 (437)
Viscosidad cinemática a 40 °C, mm ² /s (cSt)	4348 (4348)	3545 (3545)	4445 (4445)
Punto de fluidez, °C	-42	-24	-25
Índice de viscosidad	170	168	279

Ejemplo 11

Polialfaolefinas producidas utilizando un sistema catalítico de dicloruro de bis(etilciclopentadienil)zirconio /f-SSA.

- 5 Se ajustó un matraz de múltiples cuellos de tamaño apropiado con una manta calefactora, un agitador de cabeza y un embudo de adición de sólidos que contenía sílice-alúmina fluorada (f-SSA). El matraz se purga con nitrógeno y se seca completamente usando un prelavado de TIBA. La olefina se cargó después en el matraz a través de una cánula. La olefina se calentó a la temperatura de reacción. Una vez que el contenido del matraz había alcanzado la temperatura de reacción deseada, el compuesto de alquilaluminio se cargó en el matraz de reacción. Después de continuar agitando durante unos minutos, típicamente de 5 a 30 minutos, se cargó en el reactor dicloruro de bis(etilciclopentadienil)zirconio disuelto en una cantidad mínima de reactivo olefínico al mismo tiempo que el f-SSA que usualmente resulta en una exoterma. Los contenidos del matraz se dejaron enfriar a la temperatura de reacción deseada y se mantuvieron a la temperatura de reacción deseada durante la noche (aproximadamente 16 horas) usando una manta calefactora. Una vez que se completó el tiempo de reacción, los alquilos de aluminio se neutralizaron inactivando la reacción con una cantidad estequiométrica de agua. El producto se filtra, se destila y se hidrogena según el procedimiento proporcionado en el Ejemplo 8. La Tabla 9 proporciona información sobre las ejecuciones de oligomerización y las propiedades de los oligómeros hidrogenados. Se observa que la ejecución usando el aluminoxano MMAO requirió más metaloceno que las oligomerizaciones que utilizaron f-SSA como activador.
- 10
- 15

Tabla 9 - Oligomerizaciones de olefinas que utilizan (EtCp)₂ZrCl₂.

	Ejecución																
Condiciones de oligomerización de olefinas																	
mg	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	2,0
mg F-SSA	394	394	394	394	394	394	394	394	394	394	394	394	394	394	394	394	-
mg triisobutil	220	220	220	220	220	220	220	220	220	220	220	220	220	220	220	220	-
MMAO relación	na	1000															
g alimentación	45	107	201	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
g alimentación	313	251	157	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
g alimentación	-	-	-	358	358	358	358	358	358	358	358	358	358	358	358	358	358
g alimentación	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
g alimentación	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	358	-
Relación molar	3,0	1,0	0,33	na													
Temperatura	70	65	65	70	72	75	80	80	82	82	85	85	85	75	75	75	80
T máx.	70	66	66	71	74	76	82	82	84	88	88	88	88	75	77	77	83
Datos de la mezcla de reacción final																	
C6 Conv. %	83,4	79,5	85,8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C14 Conv. %	68,9	65,5	77,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Conv. Total %	70,6	69,7	82,1	81,4	88,9	86,8	89,5	89,6	89,6	92,0	92,0	92,0	82,5	81,3	81,3	73,0	
Rel % dímero	n.d.	n.d.	n.d.	7,1	7,3	8,7	11,5	10,9	10,9	16,2	16,2	16,2	9,4	n.d.	n.d.	19,2	
Relación de	0,83	0,83	0,9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Datos de productividad del sistema catalítico																	
Productividad (g oligómero/g	337000	333000	392000	38900	424000	414000	427000	428000	428000	439000	439000	439000	394000	388000	388000	131000	
Productividad (g	117000	116000	137000	135000	147000	144000	149000	149000	149000	150000	150000	150000	137000	135000	135000	45500	

(continuación)

Propiedades del oligómero hidrogenado

Viscosidad cinemática a 100 °C mm ² /s (cSt)	84,0 (84,0)	115,0 (115,0)	153 (153)	146 (146)	130 (130)	104 (104)	61,2 (61,2)	64 (64)	30,1 (30,1)	66,8 (66,8)	54,3 (54,3)	12,3 (12,3)
Viscosidad cinemática a 40 °C mm ² /s (cSt)	666 (666)	1062 (1062)	1894 (1894)	1487 (1487)	1151 (1151)	965 (965)	512 (512)	556 (556)	222 (222)	498 (498)	365 (365)	75 (75)
Punto de fluidez (°C)	-10	-20	-34	-42	-42	-44	-47	-47	-54	-50	-26	-65
Índice de viscosidad	213	210	191	210	222	205	192	189	177	211	216	162

Ejemplo 12

Método de la planta piloto para preparar una polialfaolefina que tiene una viscosidad cinemática a 100 °C de aproximadamente 40 mm²/s (40 cSt).

5 Se prepararon varios lotes de un oligómero de 1-octeno que, cuando se destilase e hidrogenase, tendría una viscosidad cinemática a 100 °C de aproximadamente 40 mm²/s (40 cSt) utilizando el siguiente procedimiento. Los datos de oligomerización para cada lote de reacción de oligomerización se presentan en la Tabla 10.

10 Bajo una atmósfera de nitrógeno seco, una muestra de 453,60 kilogramos (1000 libras) de 1-octeno secado (secado con alúmina AZ-300 activada) se cargó en un reactor por lotes de una planta piloto que se había secado previamente al ponerlo en contacto con tri-isobutil aluminio (TIBA). La muestra de 1-octeno se calentó a una temperatura de 5 a 10 °C menor que la temperatura de reacción deseada, con agitación. Después se cargó el reactor con una disolución al 10% de tri-isobutil aluminio en hexano. Esta mezcla se agitó después durante 20 minutos, después de lo cual la sílice-alúmina fluorada en polvo (f-SSA) y el (η⁵-n-BuCp)₂ZrCl₂ (compuesto H) disuelta en una cantidad mínima de 1-octeno se añadieron simultáneamente a la mezcla 1-octeno/TIBA. Se observó una exoterma, después de lo cual la mezcla de reacción se controló a la temperatura de reacción deseada durante el tiempo deseado (típicamente cuando la conversión de 1-octeno en tetrámeros u oligómeros superiores se consideró por cromatografía de gases dentro de un intervalo de aproximadamente 60% - 75%). Después de este tiempo, la mezcla de reacción se enfrió a aproximadamente 50 °C. La mezcla de reacción se transfirió después a un tanque de desactivación del catalizador donde la composición del catalizador se inactivó rápidamente con agua, típicamente aproximadamente 118,3 mL (4 onzas). Esta mezcla de oligómero desactivado se agitó entonces durante al menos una hora, ya que la mezcla de oligómero se dejó enfriar a temperatura ambiente. La mezcla de reacción desactivada se filtró después para eliminar el sistema catalítico desactivado. La información de reacción específica para cada lote de oligomerización se presenta en la tabla 10.

25 La mezcla de producto de oligomerización desactivada y filtrada se transfirió después a una o dos configuraciones de destilación y se destiló a vacío para eliminar la mayoría del monómero y el dímero de cabeza sin reaccionar. Los productos de fondo de destilación se almacenaron en bidones. La tabla 11 proporciona información para cada destilación del lote de reacción de oligomerización de 1-octeno.

30 Los oligómeros destilados se hidrogenaron después cargando varias cantidades del producto oligomérico destilado a un reactor con aproximadamente 27,21 kilogramos (60 libras) del catalizador de níquel soportado (HTC NI 500 RP, de Johnson Matthey). Los oligómeros se hidrogenaron a aproximadamente 180 °C y de 2,96 MPa a 3,45 MPa (430 psig a 500 psig) de hidrógeno a un índice de bromo de menos de 200. El producto hidrogenado se filtró después para eliminar el catalizador de hidrogenación y se almacenó en bidones. La tabla 12 proporciona información sobre la cantidad y los lotes de oligómeros destilados específicos utilizados para cada ciclo de hidrogenación junto con las propiedades del lote de oligómero hidrogenado. El organigrama 1 proporciona un diagrama de flujo que muestra el destino de los oligómeros a lo largo de la oligomerización (O), la destilación (D) y la hidrogenación (H).

35 Tabla 10. Datos de oligomerización de la planta piloto para los oligómeros olefínicos del Ejemplo 12.

N.º de ejecución de oligomerización	O-1	O-2	O-3	O-4	O-5
1-octeno kg (lbs)	453,60 (1000)	453,60 (1000)	453,60 (1000)	453,60 (1000)	453,60 (1000)
Triisobutilaluminio kg de disolución al 10% en peso (lbs de disolución al 10% en peso)	4,22 (9,3)	4,17 (9,2)	4,19 (9,25)	4,17 (9,2)	4,24 (9,35)
(η ⁵ -n-BuCp) ₂ ZrCl ₂ (gramos)	5,8	5,8	5,8	5,8	5,8
f-SSA kg (lbs)	1,86 (4,1)	4,50 (3,92)	1,76 (3,88)	1,86 (4,1)	1,81 (4,0)
Temperatura a adición de (η ⁵ -n-BuCp) ₂ ZrCl ₂ (°C)	101	102	100	99	100
Temperatura máxima de exoterma (°C)	111	111	108	110	110
Temperatura de oligomerización (°C)	105	108	108	110	110
Tiempo de oligomerización (horas)	4,75	4,5	7,2	4,0	4,7
Conversión total, final del proceso (%) [†]	74,25	74,37	73,48	72,08	69,99
Monómero (%)	9,46	5,87	9,32	7,25	4,36
Dímero (%)	11,86	14,16	11,84	14,59	17,99
Trímero (%)	4,43	5,60	5,36	6,08	7,66

[†]La conversión es el porcentaje de 1-octeno convertido en tetrámero u oligómeros superiores.

ES 2 754 926 T3

Tabla 11. Datos de destilación para la destilación de los oligómeros de 1-octeno producidos en el ejemplo 12.

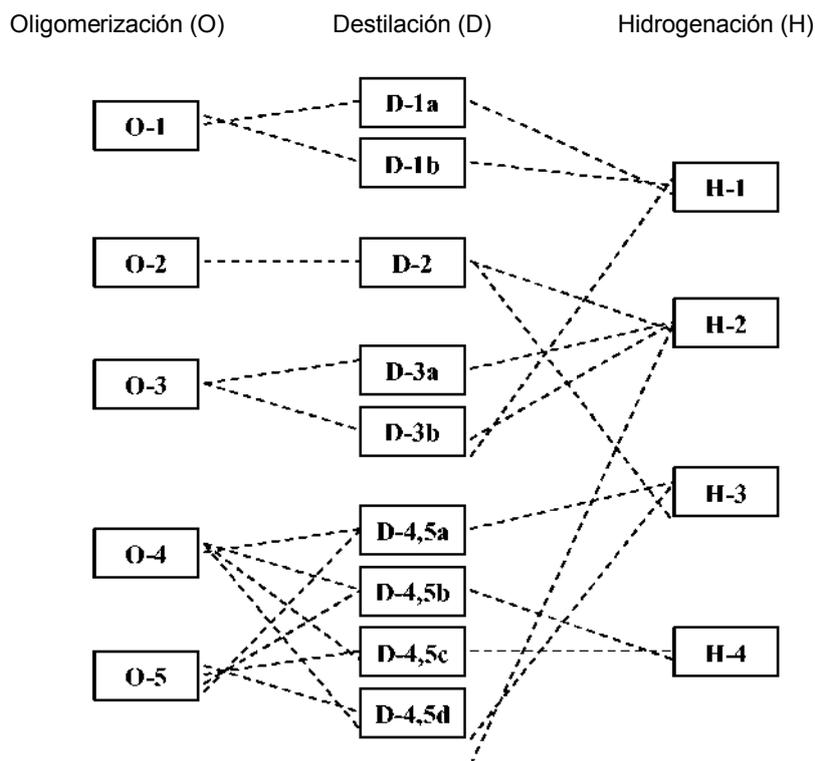
N.º de lote de destilación	D-1a	D-1b	D-2	D-3a	D-3b	D-4,5a	D-4,5b	D-4,5c	D-4,5d
Fuente de oligómero	O-1	O-1	O-2	O-3	O-3	O-4 + O-5	O-4 + O-5	O-4 + O-5	O-4 + O-5
Monómero (%)	0	0	0	0,01	0	0,50	0,61	0,35	0
Dímero (%)	0,73	0,46	0,14	0,60	1,27	0,45	0,58	0,88	0,51
Trímero (%)	5,04	4,34	5,75	7,29	6,36	7,26	5,16	7,05	8,55
Peso de los productos de fondo de destilación kg (lbs)	73,75 (162,6)	275,24 (606,8)	246,30 (543)	140,07 (308,8)	221,44 (488,2)	137,99 (304,2)	227,52 (501,6)	134,53 (296,6)	249,20 (549,4)
Punto de inflamabilidad (°C)	257	258	248	234	262	248	261	--	261
Punto de ignición (°C)	298	299	297	291	294	278	292	--	294
Viscosidad a 100 °C mm ² /s (cSt)	44,23 (44,23)	44,23 (44,23)	37,18 (37,18)	34,71 (34,71)	36,85 (36,85)	30,94 (30,94)	34,03 (34,03)	32,20 (32,20)	32,61 (32,61)
Viscosidad a 40 °C mm ² /s (cSt)	381,1 (381,1)	380,2 (380,2)	307,8 (307,8)	279,8 (279,8)	304,3 (304,3)	243,1 (243,1)	277,0 (277,0)	--	261,1 (261,1)
Índice de viscosidad (IV)	173	173	170	171	170	169	169	--	169

Tabla 12. Datos de hidrogenación para oligómeros los destilados D-1a, D-1b, D-2, D-3a, D-3b, D-4, D-5a, D-5b, D-5c y D-5d del Ejemplo 12.

N.º de hidrogenación	H-1	H-2	H-3	H-4
Carga de lote de destilación a hidrogenar kg (lbs.)	D-1a 73,75 (162,6) D-1b 275,24 (606,8) D-3b 123,88 (273,1)	D-2 191,60 (422,4) D-3a 139,71 (308,0) D-3b 96,80 (213,4) D-4,5d 38,56 (85,0)	D-2 52,62 (116) D-4,5a 135,62 (299) D-4,5d 207,20 (456,8)	D-4,5b 225,07 (496,2) D-4,5c 134,53 (296,6)
Cantidad de PAO hidrogenado kg (lbs.)	390,54 (861)	416,49 (918,2)	378,02 (833,4)	317,51 (700)
Viscosidad a 100 °C mm ² /s (cSt)	42,1 (42,1)	36,9 (36,9)	33,573 (33,573)	34,345 (34,345)

5

Organigrama 1. Destino de la muestra durante la oligomerización (O), la destilación (D), hidrogenación (H) y mezcla (B).



Ejemplo 13

Método de la planta piloto para preparar polialfaolefina (HVPAO), nominalmente de 100 mm²/s (100 cSt)

- 5 Se prepararon varios lotes de un oligómero de 1-octeno que, cuando se destilase e hidrogenase, tendría una viscosidad cinemática a 100 °C de aproximadamente 100 mm²/s (100 cSt) utilizando el siguiente procedimiento. Los datos de oligomerización para cada lote de reacción de oligomerización se presentan en la Tabla 13.

10 Bajo una atmósfera de nitrógeno seco, una muestra de 453,610 kilogramos (1000 libras) de 1-octeno secado (secado con alúmina AZ-300 activada) se cargó en un reactor por lotes de una planta piloto que se había secado previamente al ponerlo en contacto con tri-isobutil aluminio. La muestra de 1-octeno se calentó a una temperatura de 5 a 10 °C menor que la temperatura de reacción deseada, con agitación. Después se cargó el reactor con una disolución al 10% (en hexano) de tri-isobutil aluminio. Esta mezcla se agitó después durante 20 minutos, después de lo cual la sílice-alúmina fluorada en polvo (f-SSA) y el (η^5 -n-BuCp)₂ZrCl₂ (compuesto H), se disolvieron en una cantidad mínima de 1-octeno, de se añadió a la mezcla 1-octeno-TIBA. Se observó una exoterma, después de lo cual la mezcla de reacción se controló a la temperatura de reacción deseada durante el tiempo de reacción deseado (típicamente, cuando la conversión de 1-octeno en tetrámeros u oligómeros superiores se consideró por cromatografía de gases dentro de un intervalo de aproximadamente 60% -75%). Después de este tiempo, la mezcla de reacción se enfrió a aproximadamente 50 °C. La mezcla de reacción se transfirió después a un tanque de desactivación del catalizador donde la composición del catalizador se inactivó rápidamente con agua, típicamente aproximadamente 118,3 mL (4 onzas). Esta mezcla se agitó entonces durante al menos una hora mientras se dejaba enfriar a temperatura ambiente. La mezcla de reacción desactivada se filtró después para eliminar el sistema catalítico desactivado. La información de reacción específica para cada lote se presenta en la Tabla 13.

20

ES 2 754 926 T3

Tabla 13. Datos de oligomerización de la planta piloto para los oligómeros olefinicos del Ejemplo 13.

N.º de ejecución de oligomerización	O-6	O-7	O-8	O-9	O-10
1-octeno kg (lbs)	453,60 (1000)	453,60 (1000)	453,60 (1000)	453,60 (1000)	453,60 (1000)
Triisobutilaluminio kg de disolución al 10% en peso (lbs de disolución al 10% en peso)	10,3 (10,3)	4,17 (9,2)	4,17 (9,2)	4,22 (9,3)	4,17 (9,2)
(η^5 -n-BuCp) ₂ ZrCl ₂ (gramos)	5,8	5,8	5,8	5,8	5,8
f-SSA kg (lbs)	1,84 (4,06)	1,74 (3,84)	1,76 (3,88)	1,82 (4,02)	1,60 (3,52)
Temperatura a adición de (η^5 -n-BuCp) ₂ ZrCl ₂ (°C)	85	81	79	80	81
Temperatura máxima de exoterma (°C)	88	89	87	86	86
Temperatura de oligomerización (°C)	88	85	86	85	86
Tiempo de oligomerización (horas)	4,12	7,9	8,72	5,3	7,33
Conversión total, final del proceso (%) [†]	60,7	85,8	78,8	84,2	84,1
Monómero (%)	27,4	6,2	10,0	8,9	7,3
Dímero (%)	4,22	5,8	8,6	5,0	6,4
Trímero (%)	2,6	2,2	2,6	1,9	2,2
†La conversión es el porcentaje de 1-octeno convertido en tetrámeros u oligómeros superiores.					

5 La mezcla de producto de oligomerización desactivada y filtrada se transfirió después a una o dos configuraciones de destilación y se destiló a vacío para eliminar la mayoría del monómero y el dímero de cabeza sin reaccionar. Los productos de fondo de destilación se almacenaron en bidones. La tabla 14 proporciona información para cada destilación del lote de oligomerización de 1-octeno de reacción.

ES 2 754 926 T3

Tabla 14. Datos de destilación para la destilación de los oligómeros de 1-octeno producidos en el ejemplo 13.

N.º de lote de destilación	D-6	D-7	D-8	D-9	D-10	D-11	D-12
Fuente de oligómero	O-6	O-7	O-8	O-6, O-7, O-8	O-9	O-10	O-9, O-10
Monómero (%)	0	0	0	0	0	0	0
Dímero (%)	0,4	0,2	0,4	0,1	0	0,8	1,5
Trímero (%)	4,7	2,2	2,3	0,9	1,4	1,8	5,4
Peso de los productos de fondo de destilación kg (lbs)	151,86 (334,8)	217,81 (480,2)	241,95 (533,4)	152,04 (335,2)	255,37 (563,0)	264,99 (584,2)	267,35 (589,4)
Punto de inflamabilidad (°C)	266	299	259	291	292	285	-
Punto de ignición (°C)	317	334	315	332	333	326	-
Viscosidad a 100 °C mm ² /s (cSt)	86,08 (86,08)	113,5 (113,5)	114,4 (114,4)	132,92 (132,92)	153,78 (153,78)	104,62 (104,62)	131,77 (131,77)
Viscosidad a 40 °C mm ² /s (cSt)	-	1347,7 (1347,7)	1066,4 (1066,4)	1451,8 (1451,8)	1594,7 (1594,7)	1509,3 (1509,3)	-
Índice de viscosidad (IV)	-	205	205	221	215	201	-

- 5 Los oligómeros destilados se hidrogenaron después cargando varias cantidades del producto oligomérico destilado a un reactor con aproximadamente 27,21 kilogramos (60 libras) del catalizador de níquel soportado (HTC NI 500 RP, de Johnson Matthey). Los oligómeros se hidrogenaron a aproximadamente 180 °C y de 2,90 MPa a 3,03 MPa (420 psig a 440 psig) de hidrógeno. El producto hidrogenado se filtró después para eliminar el catalizador de hidrogenación y se almacenó en bidones. La Tabla 15 proporciona información sobre la cantidad y los lotes de oligómeros destilados específicos utilizados para cada ciclo de hidrogenación junto con las propiedades del lote de oligómeros hidrogenados.

Tabla 15. Datos de hidrogenación para los oligómeros olefínicos del Ejemplo 13.

N.º de hidrogenación	H-5	H-6	H-7	H-8
Carga de lote de destilación a hidrogenar kg (lbs.)	D-6 150, 68 (332,2)	D-8 184,16 (406,0)	D-10 226,43 (499,2)	D-11 102,06 (225,0)
	D-7 216,00 (476,2)	D-9 150,77 (332,4)	D-11 160,12 (353,2)	D-12 265,53 (585,4)
Cantidad de PAO hidrogenado kg (lbs.)	400,43 (882,8)	408,23 (900,0)	386,64 (852,4)	367,59 (810,4)
Viscosidad a 100 °C mm ² /s (cSt)	115	134,9 (134,9)	149,5 (149,5)	140,4 (140,4)
N.º de hidrogenación	H-5	H-6	H-7	H-8
Viscosidad a 40 °C mm ² /s (cSt)	1204 (1204)	1430 (1430)	1618 (1618)	1504 (1504)
Índice de viscosidad	195	201	204	202
Punto de fluidez (°C)	-42	-	-	-
Punto de inflamabilidad (°C)	266	-	-	-
Punto de ignición (°C)	300	-	-	-

Ejemplo 14

- 10 Mezclar PAO de viscosidad diferente producidos a partir de 1-octeno

Las cantidades de los oligómeros hidrogenados producidos en los Ejemplos 12 y 13 se combinaron para producir PAO que tienen viscosidades cinemáticas a 100 °C de aproximadamente 40 mm²/s a 100 mm²/s (40 cSt o 100 cSt). La Tabla 16 proporciona información sobre la identidad y las cantidades de los oligómeros hidrogenados (PAO) mezclados y las propiedades finales del PAO mezclado.

- 15 Tabla 16. Datos de mezcla para oligómeros de 1-octeno hidrogenados producidos en el ejemplo 12

Mezcla N.º	B-4	B-5
Fuentes de PAO hidrogenados kg (lbs.)	H-1 387,46 (854,2)	
	H-2 324,68 (715,8)	B-4 13,43 (29,6) H-4 42,18 (93)
	H-3 43,00 (94,8)	
	H-4 47,90 (105,6)	H-5 370,95 (817,8)
	H-5 26,85 (59,2)	
Viscosidad a 100 °C mm ² /s (cSt)	40,1 (40,1)	100,6 (100,6)
Viscosidad a 40 °C mm ² /s (cSt)	342,3 (342,3)	1007 (1007)
Índice de viscosidad	169,7	193

Ejemplo 15

Método de la planta piloto para preparar una polialfaolefina que tiene una viscosidad cinemática a 100 °C de aproximadamente 100 mm²/s (100 cSt)

- 20 Bajo una atmósfera de nitrógeno seco, una muestra de 450,87 kilogramos (994 libras) de 1-octeno secado (secado con alúmina AZ-300 activada) se cargó en un reactor por lotes de planta piloto que se había secado previamente al

ponerlo en contacto con tri-isobutil aluminio (TIBA). La muestra de 1-octeno se calentó a 70 °C, con agitación. Después se cargó el reactor con 2,00 kg (4,4 lbs) de una disolución al 10% de triisobutil aluminio en hexano (lbs TIBA) y 1,22 kg (2,7 lbs) de una disolución al 12,6% de triisobutil aluminio en hexano. Esta mezcla se agitó después durante 5 minutos, después de lo cual se añadieron simultáneamente 717 gramos de sílice-alúmina fluorada en polvo (f-SSA) y 1,2 gramos de $(\eta^5\text{-etilCp})_2\text{ZrCl}_2$ (compuesto P) disuelto en una cantidad mínima de 1-octeno a la mezcla 1-octeno/TIBA. Se observó una exoterma, después de lo cual la mezcla de reacción se controló a 75 °C durante 8,33 horas. La mezcla de reacción se enfrió a aproximadamente 50 °C. La mezcla de reacción se transfirió después a un tanque de desactivación del catalizador donde la composición del catalizador se inactivó con agua, aproximadamente 118,3 mililitros (4 onzas). Esta mezcla de oligómero desactivado se agitó entonces durante al menos una hora, ya que la mezcla de oligómero se dejó enfriar a temperatura ambiente. La mezcla de reacción desactivada se filtró después para eliminar el sistema catalítico desactivado. El análisis por GC del efluente del reactor mostró que contenía 14,1 por ciento en peso de monómero, 7,6 por ciento en peso de dímero, 2,3 y por ciento en peso de trímero. La conversión de 1-octeno a oligómero superior fue, por lo tanto, del 76%.

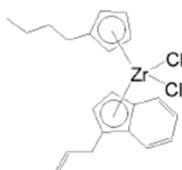
La mezcla de producto de oligomerización desactivada y filtrada se transfirió después a una configuración de destilación y se destiló a vacío para eliminar la mayoría del monómero y el dímero sin reaccionar. Los productos de fondo de destilación se almacenaron en bidones. El análisis por GC del efluente del reactor de hidrogenación indicó que el oligómero destilado contenía 0 por ciento en peso de monómero, 0,6 por ciento en peso de dímero, 3,2 por ciento en peso de trímero y 96,2 por ciento en peso de oligómeros superiores. Un análisis adicional del oligómero destilado indicó que el oligómero destilado tenía una viscosidad cinemática a 100 °C de 97,4 mm²/s (97,4 cSt).

Los oligómeros destilados se hidrogenaron después cargando 248,58 kg (530,4 lbs) del producto oligomérico destilado a un reactor con aproximadamente 36,29 kg (80 libras) del catalizador de níquel soportado (HTC NI 500 RP, de Johnson Matthey). Los oligómeros se hidrogenaron a aproximadamente 180 °C y 3,03 MPa (440 psig) de hidrógeno. El producto hidrogenado se filtró después para eliminar el catalizador de hidrogenación y se almacenó en bidones. El análisis del oligómero destilado indicó que el oligómero destilado tenía una viscosidad cinemática a 100 °C de 105,3 mm²/s (105,3 cSt), una viscosidad cinemática a 40 °C de 1066 mm²/s (1066 cSt) y un índice de viscosidad de 194.

Ejemplo 16

Control de la viscosidad de PAO y punto de fluidez con la temperatura de oligomerización para homooligómeros de 1-octeno (PAO)

Los homooligómeros de 1-octeno (PAO) se prepararon según el procedimiento general de los Ejemplos 8 o 9, usando metalloceno L (mostrado a continuación) en combinación con sílice-alúmina fluorada (f-SSA), usando diferentes temperaturas de reacción para cada ejecución. Los resultados de estas ejecuciones se muestran en la Tabla 17.



Compound L

Cada ejecución de oligomerización se realizó usando 360 g de 1-octeno, 12,6 mg de compuesto de metalloceno F, 850 mg de TIBAL (triisobutil aluminio), 1,03 g de f-SSA sólido y un tiempo de ejecución de 16 horas. Al usar el mismo activador de metalloceno - sistema catalítico de soporte y variar solo la temperatura de oligomerización, se produjo un notable intervalo de productos PAO, Tabla 18. Estas ejecuciones de lotes demuestran que la temperatura sola puede usarse para controlar las viscosidades del producto de un PAO con este sistema y método catalítico de metalloceno/SSA, y que es posible producir una distribución de oligómero que cuando se hidrogena puede proporcionar 100 mm²/s y/o 40 mm²/s (100 cSt y/o 40 cSt) de PAO sin mezclar. Como se ilustra en la Tabla 17, los puntos de fluidez del producto son inferiores a los de PAO 40 y PAO 100 disponibles comercialmente.

Tabla 17. Datos de oligomerización y oligómeros para polialfaolefinas (PAO) de 1-octeno, utilizando el mismo metaloceno y activador a varias temperaturas.

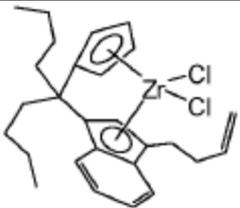
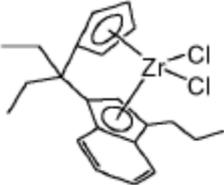
N.º de ejecución	1	2	3	4	100 Disponible comercialmente	40 Disponible comercialmente
Oligomerización Temperatura	80 °C	90 °C	100 °C	110 °C	--	--
Viscosidad a 100 °C, mm ² /s (cSt)	172 (172)	93 (93)	37 (37)	10 (10)	100 (100)	39 (39)
Viscosidad a 40 °C, mm ² /s (cSt)	1773 (1773)	873 (873)	277 (277)	150 (150)	1240 (1240)	396 (396)
Índice de viscosidad (IV)	217	197	175	193	170	147
Punto de fluidez (°C)	-42	-42	-57	-76	-30	-36
Conversión a oligómeros (%)	88	77	98	98	n.a.	n.a.

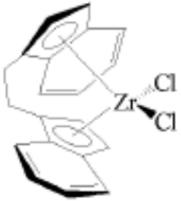
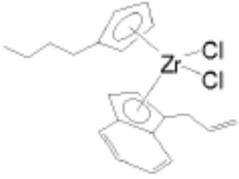
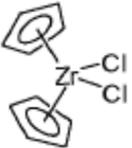
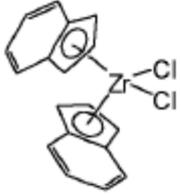
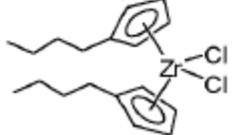
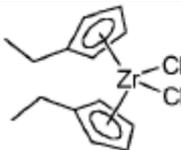
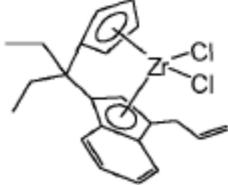
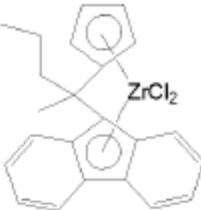
Ejemplo 17

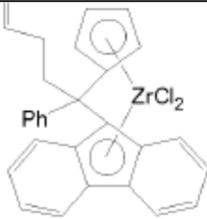
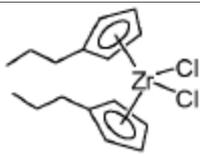
5 Otros sistemas catalíticos de metaloceno para polialfaolefinas de la invención (PAO)

Algunos ejemplos representativos adicionales, no limitantes, de sistemas catalíticos basados en metaloceno específicos se ilustran en la Tabla 18, como representativos de esta descripción. Estas combinaciones representativas se pueden usar según los ejemplos y generalmente según esta descripción, y se proporcionan como combinaciones no limitantes.

10 Tabla 18. Ejemplos de sistemas catalíticos basados en metaloceno específicos para preparar los PAO de la invención.

Numero de ejemplo	Metaloceno	Activador de óxido sólido	Cocatalizador y/o alquil aluminio ^A
17-B		sílice-alúmina fluorada (f-SSA), alúmina clorada o alúmina sulfatada	TIBA, TEA, TMA, MAO, MMAO o TBA
17-D		sílice-alúmina fluorada (f-SSA), alúmina clorada o alúmina sulfatada	TIBA, TEA, TMA, MAO, MMAO o TBA
17-1		sílice-alúmina fluorada (f-SSA), alúmina clorada o alúmina sulfatada	TIBA, TEA, TMA, MAO, MMAO o TBA

17-J		sílice-alúmina fluorada (f-SSA), alúmina clorada o alúmina sulfatada	TIBA, TEA, TMA, MAO, MMAO o TBA
17-L		sílice-alúmina fluorada (f-SSA), alúmina clorada o alúmina sulfatada	TIBA, TEA, TMA, MAO, MMAO o TBA
17-M		sílice-alúmina fluorada (f-SSA), alúmina clorada o alúmina sulfatada	TIBA, TEA, TMA, MAO, MMAO o TBA
17-N		sílice-alúmina fluorada (f-SSA), alúmina clorada o alúmina sulfatada	TIBA, TEA, TMA, MAO, MMAO o TBA
17-O		sílice-alúmina fluorada (f-SSA), alúmina clorada o alúmina sulfatada	TIBA, TEA, TMA, MAO, MMAO o TBA
17-P		sílice-alúmina fluorada (f-SSA), alúmina clorada o alúmina sulfatada	TIBA, TEA, TMA, MAO, MMAO o TBA
17-U		sílice-alúmina fluorada (f-SSA), alúmina clorada o alúmina sulfatada	TIBA, TEA, TMA, MAO, MMAO o TBA
17-V		sílice-alúmina fluorada (f-SSA), alúmina clorada o alúmina sulfatada	TIBA, TEA, TMA, MAO, MMAO o TBA
17-W		sílice-alúmina fluorada (f-SSA), alúmina clorada o alúmina sulfatada	TIBA, TEA, TMA, MAO, MMAO o TBA

17-X		sílice-alúmina fluorada (f-SSA), alúmina clorada o alúmina sulfatada	TIBA, TEA, TMA, MAO, MMAO o TBA
17-Y		sílice-alúmina fluorada (f-SSA), alúmina clorada o alúmina sulfatada	TIBA, TEA, TMA, MAO, MMAO o TBA

^AAbreviaturas: TIBA, triisobutil aluminio; TEA, trietil aluminio; TMA, trimetil aluminio; MAO, metilaluminoxano; MMAO, metilaluminoxano modificado con isobutilo; TBA, tri-n-butil aluminio

REIVINDICACIONES

1. Un método de oligomerización, que comprende:

a) poner en contacto un monómero de alfa olefina de C₄ a C₂₀ y un sistema catalítico, comprendiendo el sistema catalítico

1) un metalloceno,

2) un primer activador que comprende un óxido sólido tratado químicamente que comprende un óxido sólido tratado con un anión aceptor de electrones, en donde:

el óxido sólido se selecciona de sílice, alúmina, sílice-alúmina, fosfato de aluminio, heteropolitungstato, titania, zirconia, magnesia, boria, óxido de zinc, óxidos mixtos de los mismos o mezclas de los mismos; y

el anión aceptor de electrones se selecciona de fluoruro, cloruro, bromuro, fosfato, triflato, bisulfato, sulfato, fluorofosfato, fluorosulfato o cualquier combinación de los mismos; y

3) un segundo activador que comprende un compuesto de organoaluminio que tiene una fórmula: Al(X¹⁰)_n(X¹¹)_{3-n} en donde X¹⁰ es independientemente un hidrocarbilo de C₁ a C₂₀, X¹¹ es independientemente un haluro, un hidruro o un hidrocarbóxido de C₁ a C₂₀, y n es un número de 1 a 3; y

b) formar un producto oligomérico en condiciones de oligomerización;

en donde el producto oligomérico tiene un punto de fluidez menor que 0 °C.

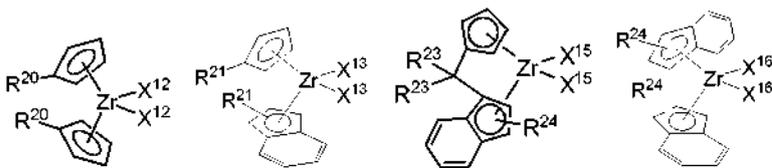
2. El método de oligomerización de la reivindicación 1, en donde el metalloceno comprende un metalloceno que tiene una fórmula X²¹X²²X²³X²⁴M¹ en donde

M¹ es Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo o W,

X²¹ y X²² son ligandos η²5 unidos por enlace pi sustituidos o no sustituidos opcionalmente conectados por un grupo enlazante, y

X²³ y X²⁴ son independientemente un haluro, un hidrocarburo de C₁ a C₂₀, un hidrocarbilo de C₁ a C₃₀, o un trihidrocarbilsiloxi de C₃ a C₂₀.

3. El método de oligomerización de la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en donde el metalloceno tiene una fórmula:



o cualquier combinación de las mismas.

i) cada R²⁰, R²¹, R²³ y R²⁴ es independientemente un hidrógeno, un grupo alquilo de C₁ a C₂₀ o un grupo alquilo de C₁ a C₂₀, y

ii) cada X¹², X¹³, X¹⁵ y X¹⁶ es independientemente F, Cl, Br o I.

4. El método de oligomerización de cualquier reivindicación precedente, en donde el óxido sólido tratado con un anión aceptor de electrones comprende alúmina fluorada, alúmina clorada, alúmina sulfatada, sílice-alúmina fluorada, o cualquier combinación de las mismas, preferiblemente sílice-alúmina fluorada.

5. El método de oligomerización de cualquier reivindicación precedente, en donde el segundo activador comprende un trialquilaluminio, un sesquihaluro de alquilaluminio, un haluro de alquilaluminio, o cualquier combinación de los mismos, preferiblemente un trialquilaluminio.

6. El método de oligomerización de cualquier reivindicación precedente, en donde el monómero de alfa olefina comprende una olefina alfa normal de C₆ a C₁₆ y es opcionalmente al menos 80 por ciento en peso de una olefina alfa normal que consiste esencialmente en una olefina alfa normal C₈.

7. El método de oligomerización según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el monómero de alfa olefina y el sistema catalítico se ponen en contacto mediante las etapas de poner en contacto simultáneamente el monómero de alfa olefina, el metalloceno, el primer activador y el segundo activador.

8. El método de oligomerización según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde el monómero de alfa olefina y el sistema catalítico se ponen en contacto mediante las etapas de:

- (1) poner en contacto el monómero de alfa olefina y el segundo activador para formar una primera mezcla;
- (2) poner en contacto la primera mezcla con el primer activador para formar una segunda mezcla; y

5 (3) poner en contacto la segunda mezcla con el metaloceno.

9. El método de oligomerización según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde el monómero de alfa olefina y el sistema catalítico se ponen en contacto mediante las etapas de:

- (1) poner en contacto el monómero de alfa olefina y el segundo activador para formar una mezcla; y
- (2) simultáneamente poner en contacto el primer activador y el metaloceno con la mezcla.

10. El método de oligomerización de cualquier reivindicación precedente, en donde las condiciones de oligomerización comprenden una temperatura que varía de 50 °C a 165 °C.

11. Un método para producir una polialfaolefina, comprendiendo el método:

a) poner en contacto un monómero de alfa olefina de C₄ a C₂₀ y un sistema catalítico, comprendiendo el sistema catalítico:

15 1) un metaloceno, y

2) un primer activador que comprende un óxido sólido tratado químicamente que comprende un óxido sólido tratado con un anión aceptor de electrones, en donde:

el óxido sólido se selecciona de sílice, alúmina, sílice-alúmina, fosfato de aluminio, heteropolitungstato, titania, zirconia, magnesia, boria, óxido de zinc, óxidos mixtos de los mismos o mezclas de los mismos; y

20 el anión aceptor de electrones se selecciona de fluoruro, cloruro, bromuro, fosfato, triflato, bisulfato, sulfato, fluorofosfato, fluorosulfato o cualquier combinación de los mismos; y

3) un segundo activador que comprende un compuesto de organoaluminio que tiene la fórmula: Al(X¹⁰)_n(X¹¹)_{3-n} en donde X¹⁰ es independientemente un hidrocarbilo de C₁ a C₂₀, X¹¹ es independientemente un haluro, un hidruro o un hidrocarbóxido de C₁ a C₂₀, y n es un número de 1 a 3;

25 b) formar un producto oligomérico que comprende dímeros, trímeros y oligómeros superiores en condiciones de oligomerización;

c) separar un efluente del reactor de oligomerización que comprende el producto oligomérico para proporcionar un producto oligomérico pesado, en donde al menos una porción del monómero de alfa olefina, dímeros o trímeros se eliminan del efluente del reactor de oligomerización para formar el producto oligomérico pesado; y

30 d) hidrogenar el producto oligomérico pesado para proporcionar una polialfaolefina;

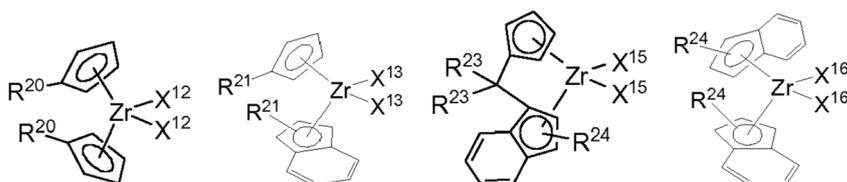
en donde el producto de polialfaolefina tiene un punto de fluidez menor que 0 °C.

12. El método para producir una polialfaolefina de la reivindicación 11, en donde

1) el monómero de alfa olefina comprende una olefina alfa normal de C₆ a C₁₆;

2) el sistema catalítico comprende

35 i) el metaloceno que tiene una fórmula:



las mismas, donde , , , , o cualquier combinación de

(1) cada R²⁰, R²¹, R²³ y R²⁴ es independientemente un hidrógeno, un grupo alquilo de C₁ a C₂₀ o un grupo alquilo de C₁ a C₂₀, y

(2) cada X^{12} , X^{13} , X^{15} y X^{16} es independientemente F, Cl, Br o I;

ii) el primer activador comprende una alúmina fluorada, alúmina clorada, alúmina sulfatada, sílice-alúmina fluorada, o cualquier combinación de las mismas,

5 iii) el segundo activador comprende un trialquilaluminio, un sesquihaluro de alquilaluminio, un haluro de alquilaluminio, o cualquier combinación de los mismos;

3) el monómero alfa olefina y el sistema catalítico se ponen en contacto a

i) una relación molar de un aluminio del compuesto de organoaluminio a metal de la de metaloceno es una relación molar Al:metal que varía de 50:1 a 500:1,

ii) una primera relación en peso de activador a metaloceno que varía de 100:1 a 1000:1, y

10 iii) una relación en peso de alfa olefina a metaloceno que varía de 1000:1 a 100000000; y

4) las condiciones de oligomerización comprenden una temperatura de 90 °C a 120 °C.

13. El método para producir una polialfaolefina de la reivindicación 11, en donde

1) el monómero de alfa olefina comprende al menos el 80 por ciento en peso de una olefina alfa normal que consiste esencialmente en una alfa olefina normal C_8

15 2) la polialfaolefina comprende

i) menos del 0,5% en peso de monómero de alfa olefina hidrogenado,

ii) menos de 1% en peso de dímeros hidrogenados, y

iii) al menos 88% en peso de oligómeros superiores hidrogenados; y

3) la polialfaolefina tiene

20 i) una viscosidad cinemática a 100 °C de más de 25 mm²/s (25 cSt),

ii) un índice de viscosidad mayor que 155,

iii) un punto de fluidez menor que -35 °C, y

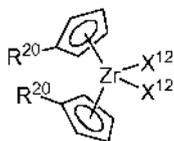
v) cristalización no discernible como se determina por calorimetría diferencial de barrido utilizando ASTM D 3418.

25 14. El método para producir una polialfaolefina de la reivindicación 11, en donde

1) el monómero de alfa olefina consiste esencialmente de una olefina alfa normal C_8 ;

2) el sistema catalítico comprende

i) el metaloceno tiene una fórmula



donde

30 (1) cada R^{20} es independientemente un hidrógeno, un grupo alquilo de C_1 a C_{10} o un grupo alquenilo de C_1 a C_{10} , y

(2) cada X^{12} es independientemente Cl o Br;

ii) el primer activador comprende una sílice-alúmina fluorada, y

iii) el segundo activador comprende un trialquilaluminio;

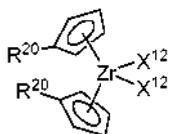
35 3) el monómero alfa olefina y el sistema catalítico se ponen en contacto a

i) una relación molar de un aluminio del compuesto de organoaluminio a metal de la de metaloceno es una relación molar Al:metal que varía de 50:1 a 500:1,

- ii) una primera relación en peso de activador a metaloceno que varía de 100:1 a 1000:1, y
- iii) una relación en peso de alfa olefina a metaloceno que varía de 1000:1 a 100000000;
- 4) las condiciones de oligomerización comprenden una temperatura de 90 °C a 120 °C;
- 5) la polialfaolefina comprende
 - 5 i) menos del 0,5% en peso de monómero de alfa olefina hidrogenado,
 - ii) menos de 1% en peso de dímeros hidrogenados, y
 - iii) al menos 88% en peso de oligómeros superiores hidrogenados; y
- 6) la polialfaolefina tiene
 - i) una viscosidad cinemática a 100 °C de 30 mm²/s a 50 mm²/s (30 cSt a 50 cSt),
 - 10 ii) un índice de viscosidad mayor que 155,
 - iii) un punto de fluidez es menor que -40 °C, y
 - v) cristalización no discernible como se determina por calorimetría diferencial de barrido utilizando ASTM D 3418.

15. El método para producir una polialfaolefina de la reivindicación 11, en donde

- 15 1) el monómero de alfa olefina consiste esencialmente de una olefina alfa normal C₈;
- 2) el sistema catalítico comprende
 - i) el metaloceno tiene una fórmula



donde

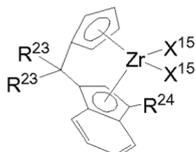
- 20 (1) cada R²⁰ es independientemente un hidrógeno, un grupo alquilo de C₁ a C₁₀ o un grupo alqueno de C₁ a C₁₀, y
- (2) cada X¹² es independientemente Cl o Br;
- ii) el primer activador comprende una sílice-alúmina fluorada, y
- iii) el segundo activador comprende un trialquilaluminio;
- 3) el monómero alfa olefina y el sistema catalítico se ponen en contacto a
 - 25 i) una relación molar de un aluminio del compuesto de organoaluminio a metal de la de metaloceno es una relación molar Al:metal que varía de 50:1 a 500:1,
 - ii) una primera relación en peso de activador a metaloceno que varía de 100:1 a 1000:1, y
 - iii) una relación en peso de alfa olefina a metaloceno que varía de 1000:1 a 100000000;
- 4) las condiciones de oligomerización comprenden una temperatura de 90 °C a 120 °C;
- 30 5) la polialfaolefina comprende
 - i) menos del 0,5% en peso de monómero de alfa olefina hidrogenado,
 - ii) menos de 1% en peso de dímeros hidrogenados, y
 - iii) al menos 88% en peso de oligómeros superiores hidrogenados; y
- 6) la polialfaolefina tiene
 - 35 i) una viscosidad cinemática a 100 °C de 30 mm²/s a 50 mm²/s (80 cSt a 140 cSt),
 - ii) un índice de viscosidad mayor que 155,

iii) un punto de fluidez es menor que $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$, y

iv) cristalización no discernible como se determina por calorimetría diferencial de barrido utilizando ASTM D 3418.

16. El método para producir una polialfaolefina de la reivindicación 11, en donde

- 5
- 1) el monómero de alfa olefina consiste esencialmente de una olefina alfa normal C_8 ;
 - 2) el sistema catalítico comprende
 - i) el metalloceno tiene una fórmula



donde

- 10
- (1) cada R^{23} y R^{24} es independientemente un hidrógeno, un grupo alquilo de C_1 a C_{10} o un grupo alquenilo de C_1 a C_{10} , y
 - (2) cada X^{15} es independientemente Cl o Br;
 - ii) el primer activador comprende una sílice-alúmina fluorada; y
 - iii) el segundo activador comprende un trialquilaluminio;
- 15
- 3) el monómero alfa olefina y el sistema catalítico se ponen en contacto a
 - i) una relación molar de un aluminio del compuesto de organoaluminio a metal de la de metalloceno es una relación molar Al:metal que varía de 50:1 a 500:1,
 - ii) una primera relación en peso de activador a metalloceno que varía de 100:1 a 1000:1, y
 - iii) una relación en peso de alfa olefina a metalloceno que varía de 1000:1 a 100000000;
 - 4) las condiciones de oligomerización comprenden una temperatura de $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $140\text{ }^{\circ}\text{C}$;
- 20
- 5) la polialfaolefina comprende
 - i) menos de 0,5% en peso de monómero de alfa olefina saturado,
 - ii) menos de 1% en peso de dímeros saturados, y
 - iii) al menos 88% en peso de oligómeros superiores saturados; y
 - 6) la polialfaolefina tiene
 - i) una viscosidad cinemática a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ de $80\text{ mm}^2/\text{s}$ a $140\text{ mm}^2/\text{s}$ (80 cSt a 140 cSt),
 - ii) un índice de viscosidad mayor que 155,
 - iii) un punto de fluidez menor que $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$, y
 - iv) cristalización no discernible como se determina por calorimetría diferencial de barrido utilizando ASTM D 3418.29.

30 17. El método para producir una polialfaolefina de cualquiera de las reivindicaciones 11 a 16, en donde se recupera la polialfaolefina.

18. El método para producir una polialfaolefina de una cualquiera de las reivindicaciones 11 a 17, que comprende además mezclar la polialfaolefina con al menos una segunda polialfaolefina.

19. El método para producir una polialfaolefina de la reivindicación 18, en donde

- 35
- a) la segunda polialfaolefina tiene una viscosidad cinemática a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ al menos $10\text{ mm}^2/\text{s}$ (10 cSt) diferente que la polialfaolefina;
 - b) la segunda polialfaolefina se produce usando un monómero diferente que la polialfaolefina; o

c) la segunda polialfaolefina tiene una viscosidad cinemática a 100 °C al menos 10 mm²/s (10 cSt) diferente a la polialfaolefina y la segunda polialfaolefina se produce usando un monómero diferente que la polialfaolefina.

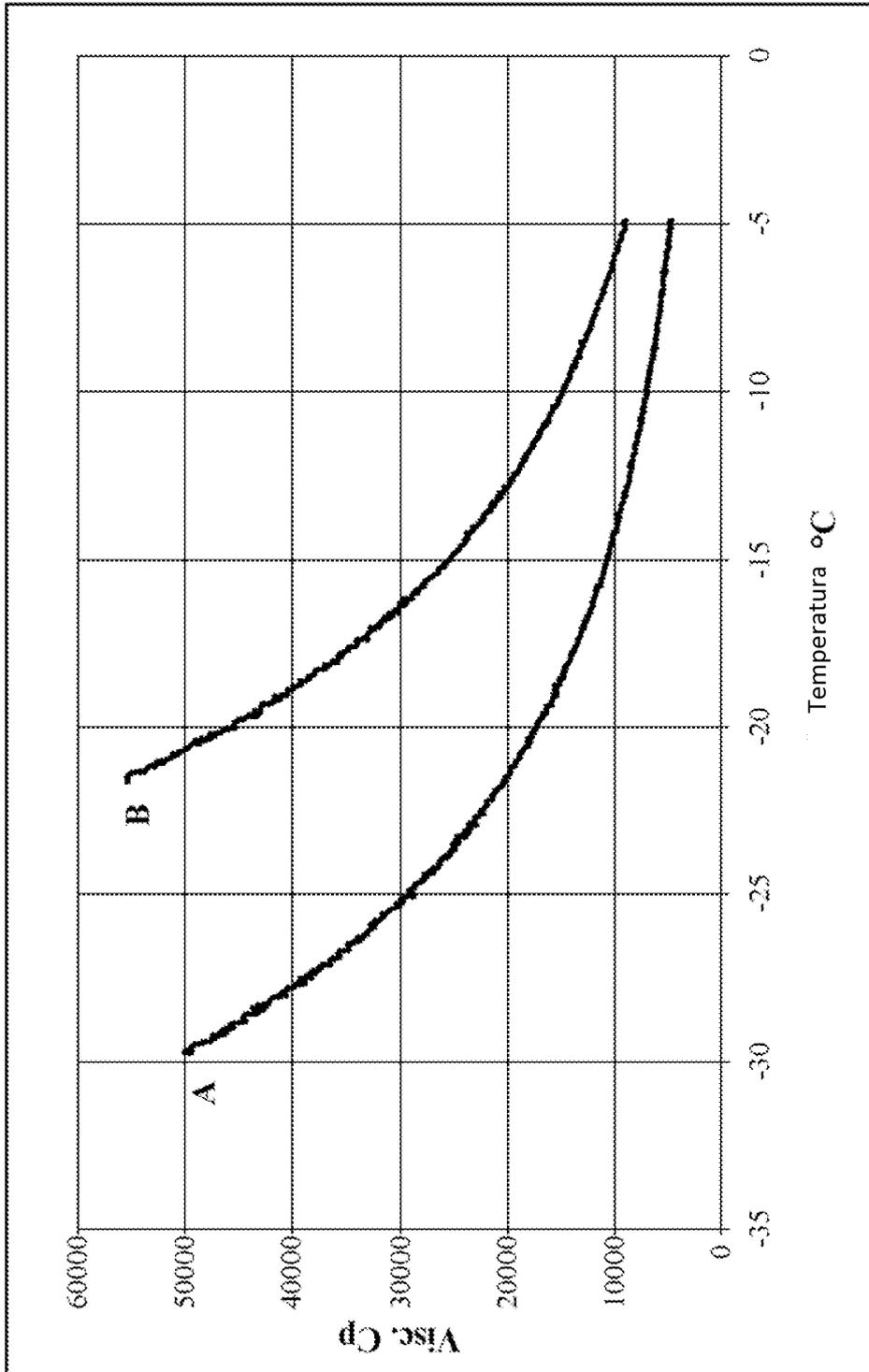


FIG. 1

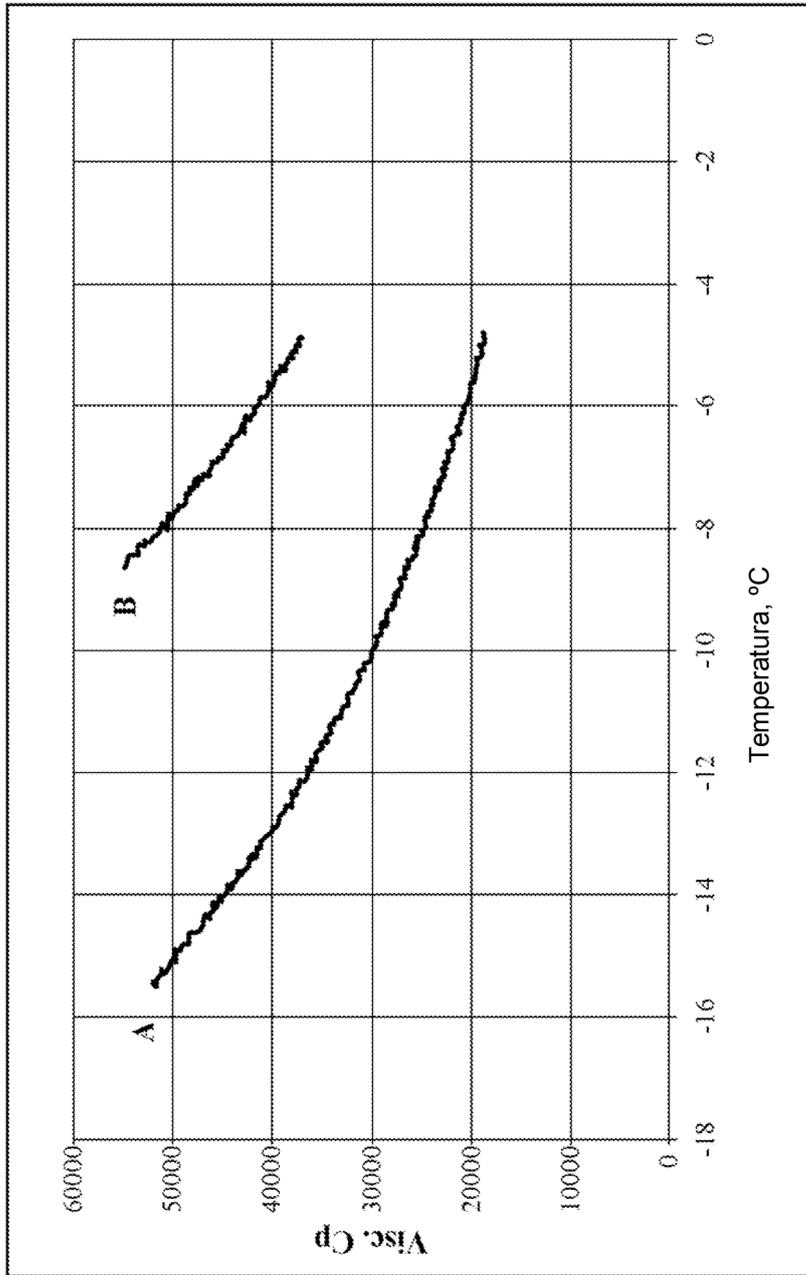


FIG. 2

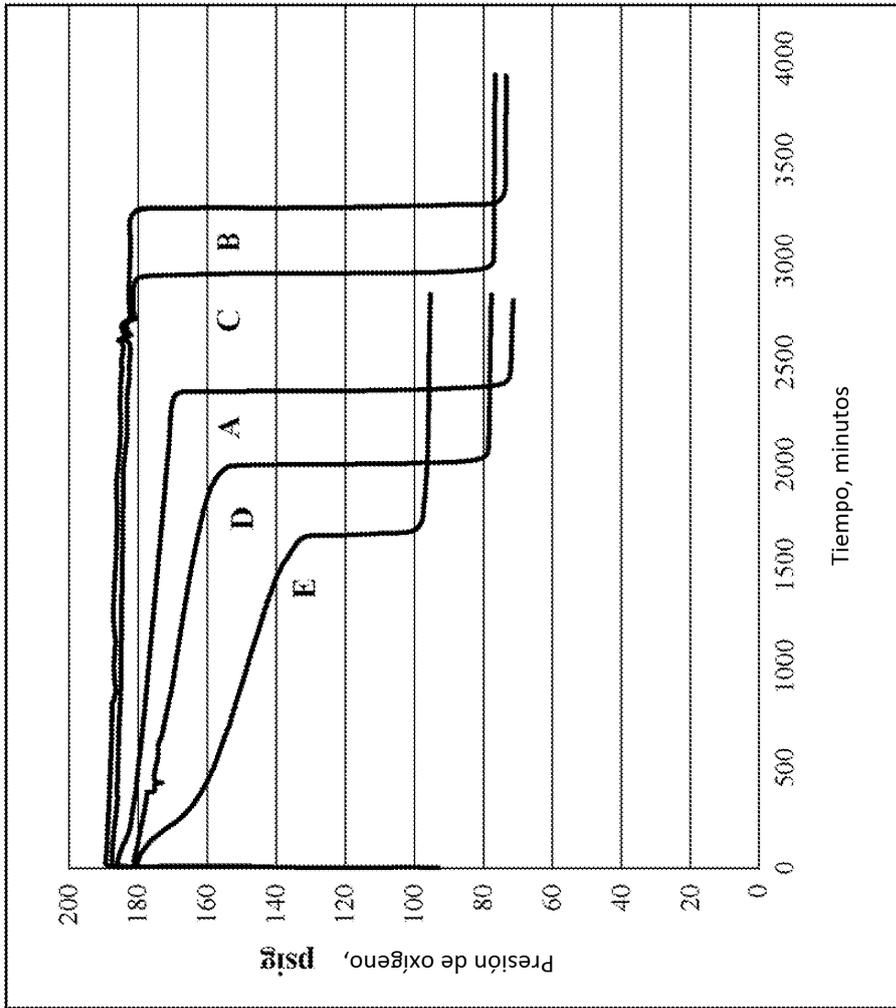


FIG. 3

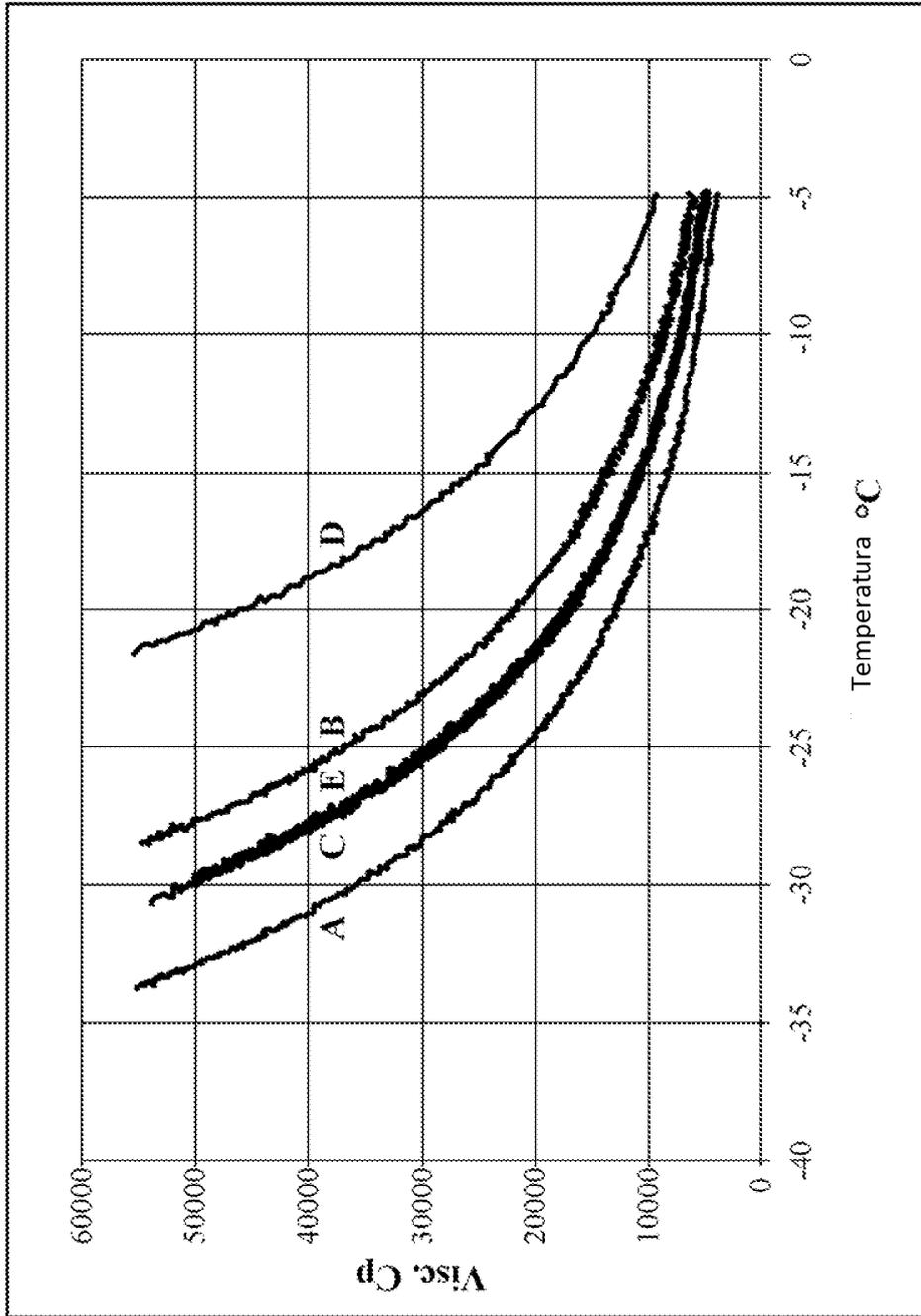


FIG. 4

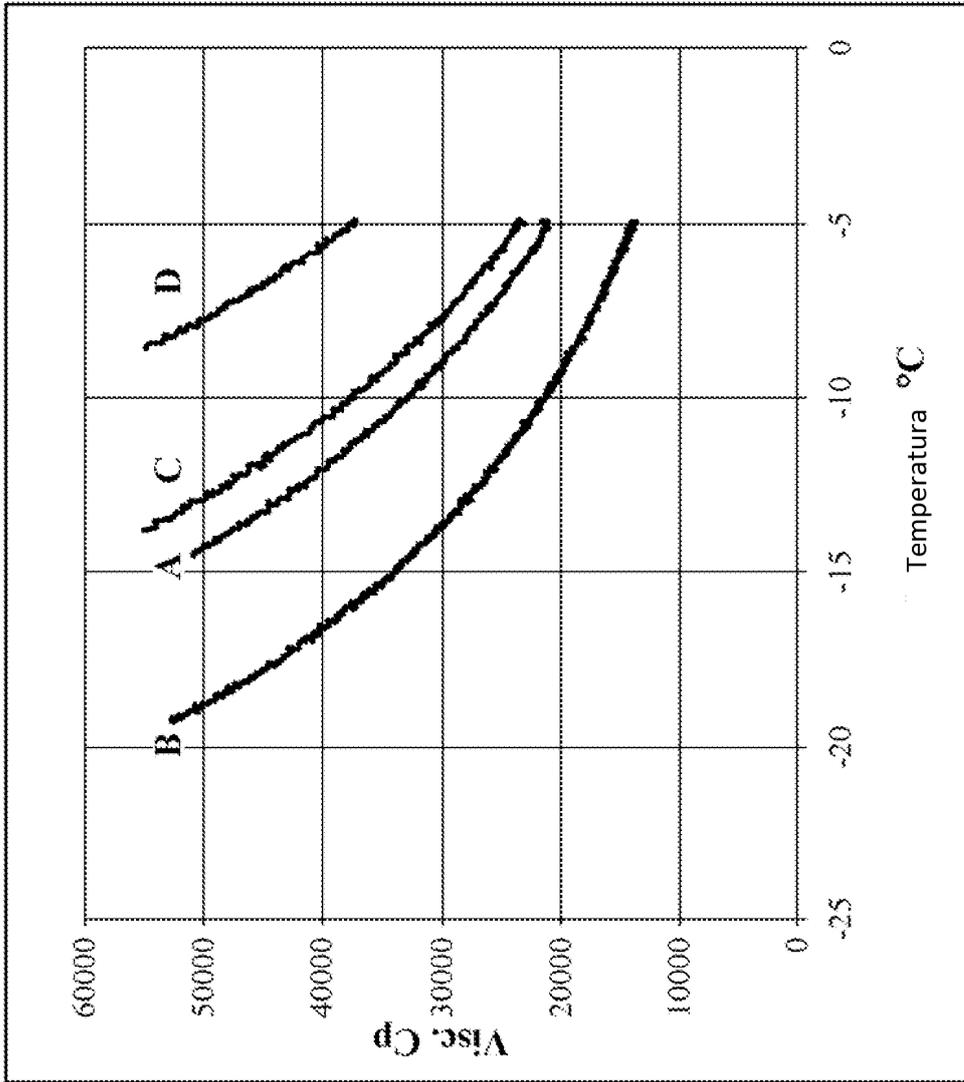


FIG. 5

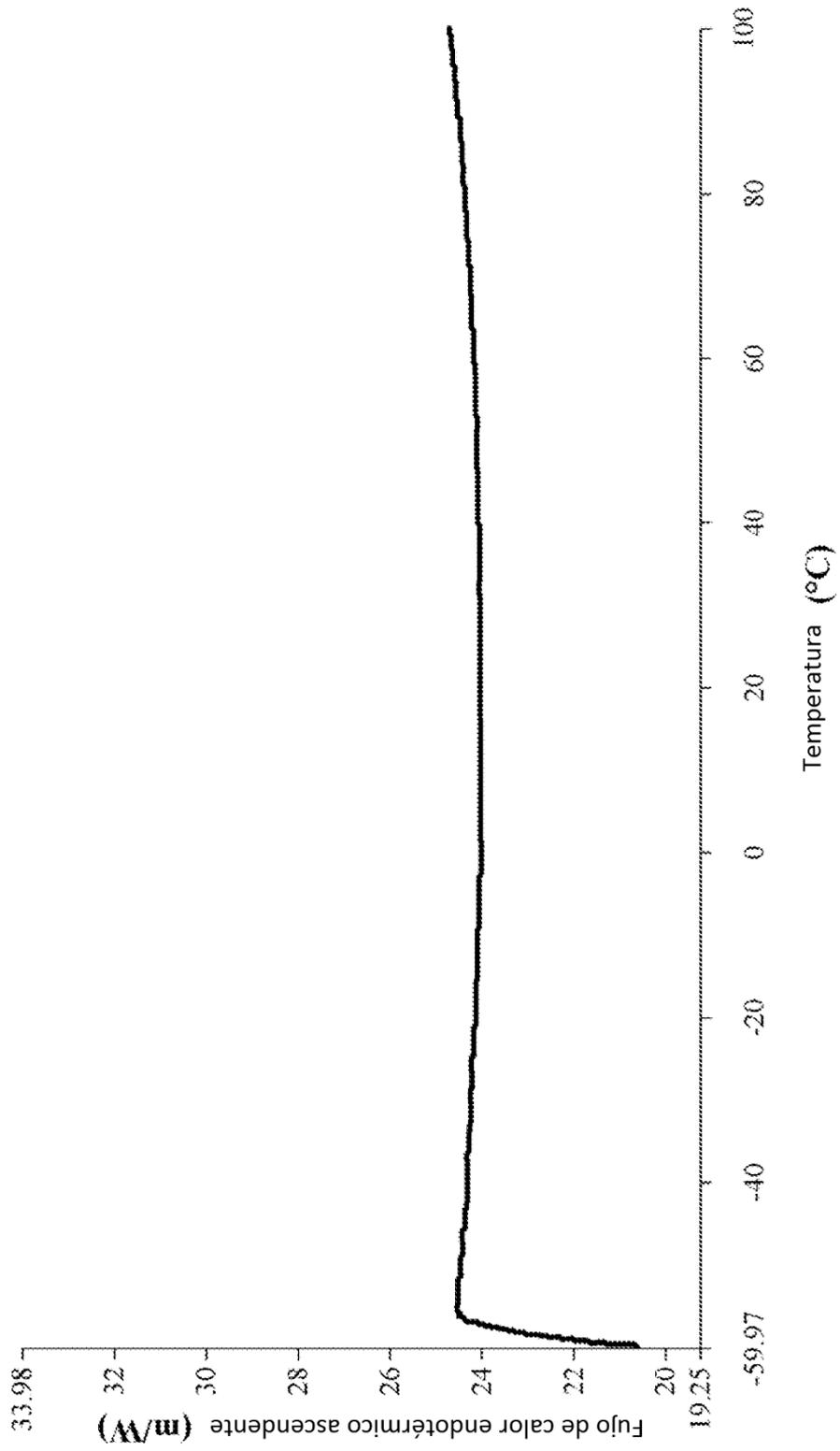


FIG. 6

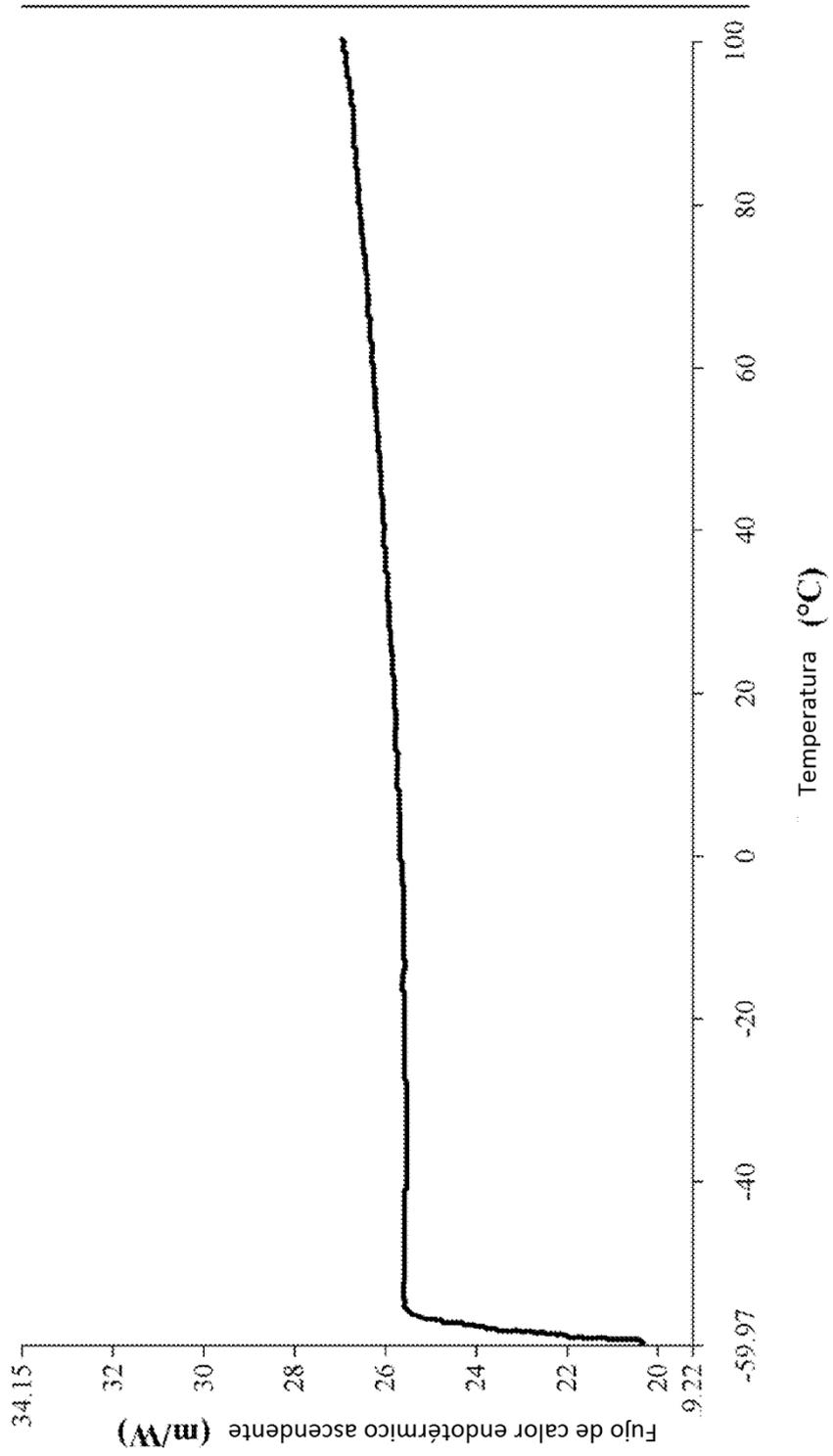


FIG. 7

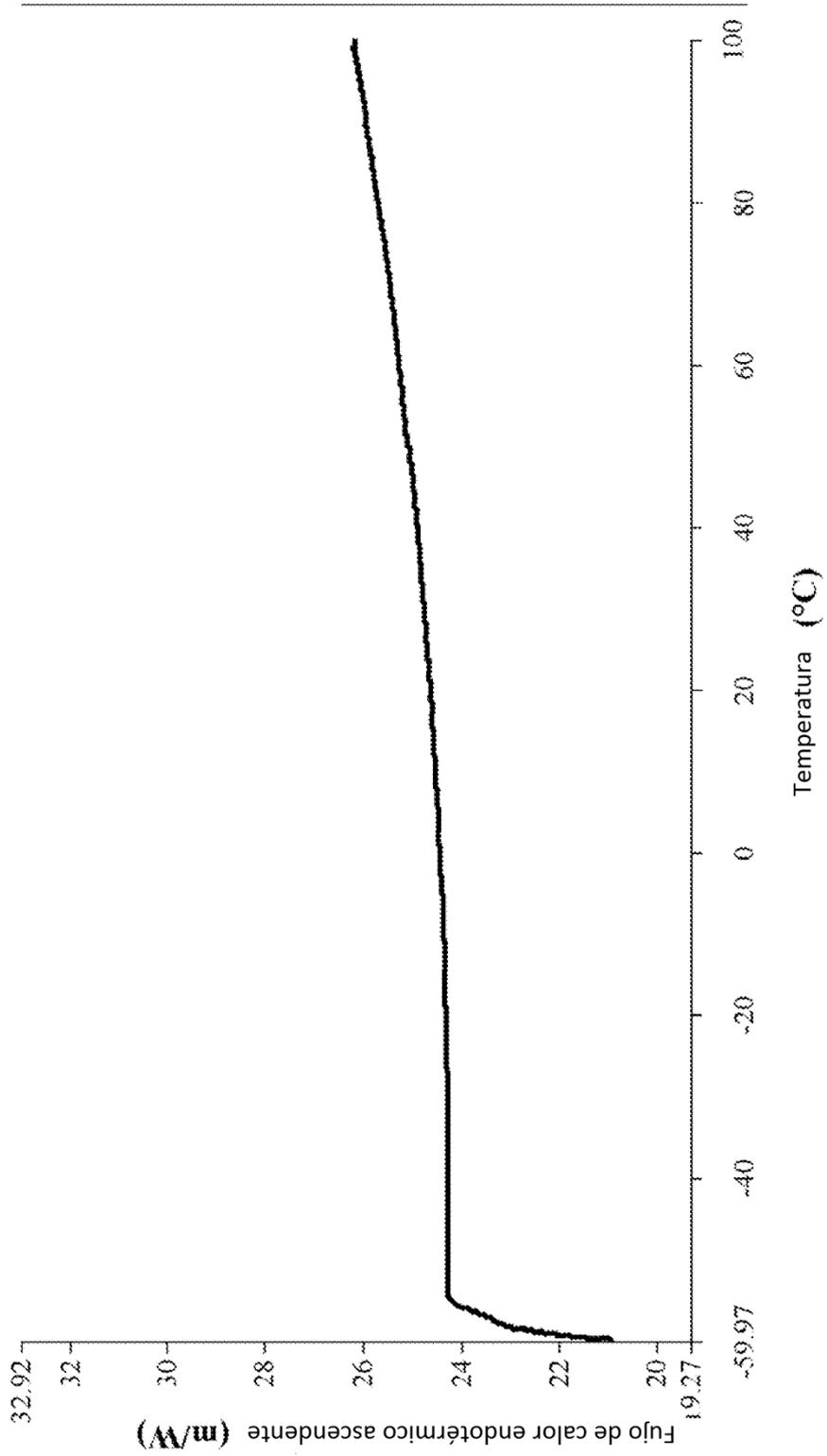


FIG. 8

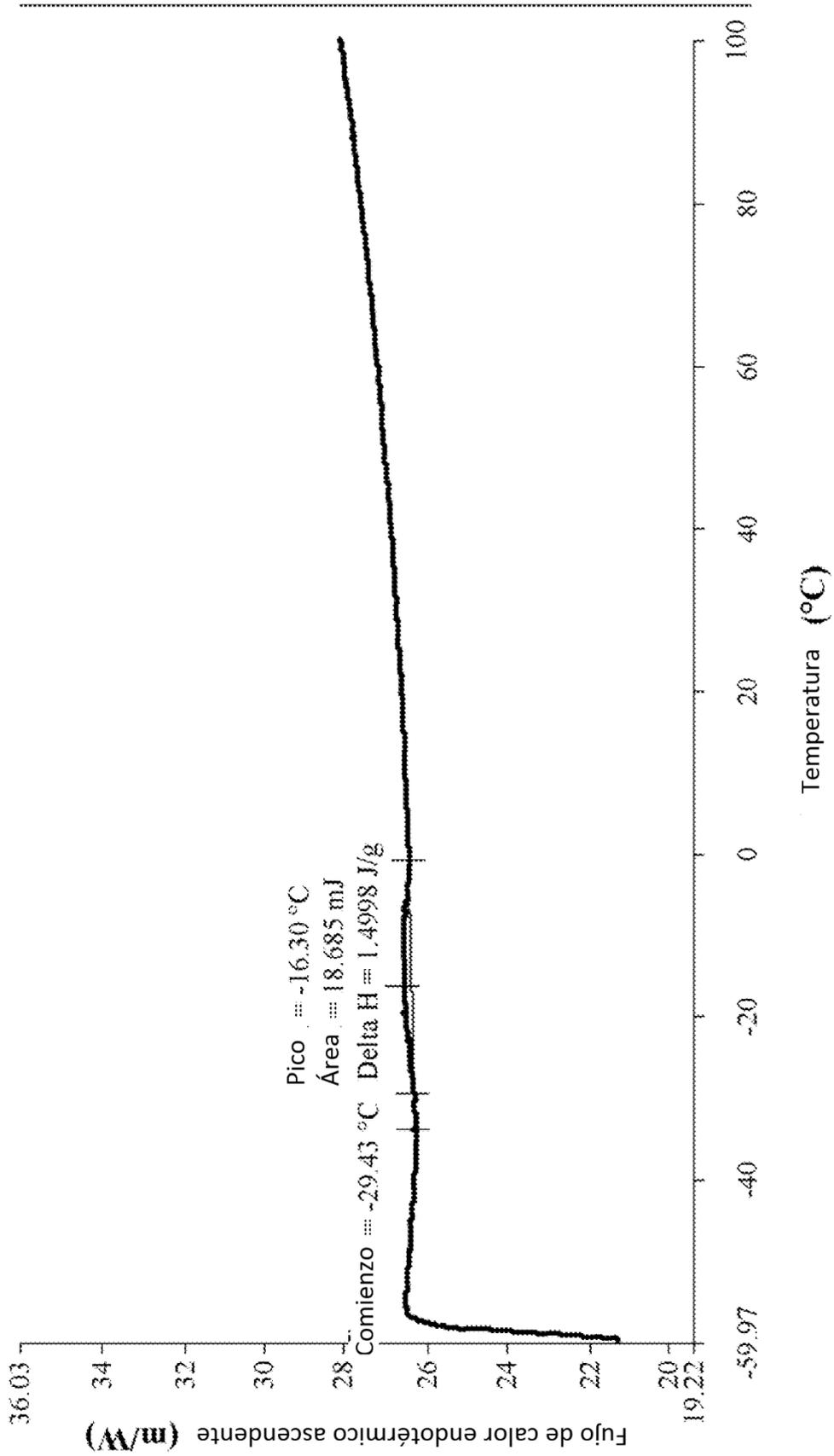


FIG. 9

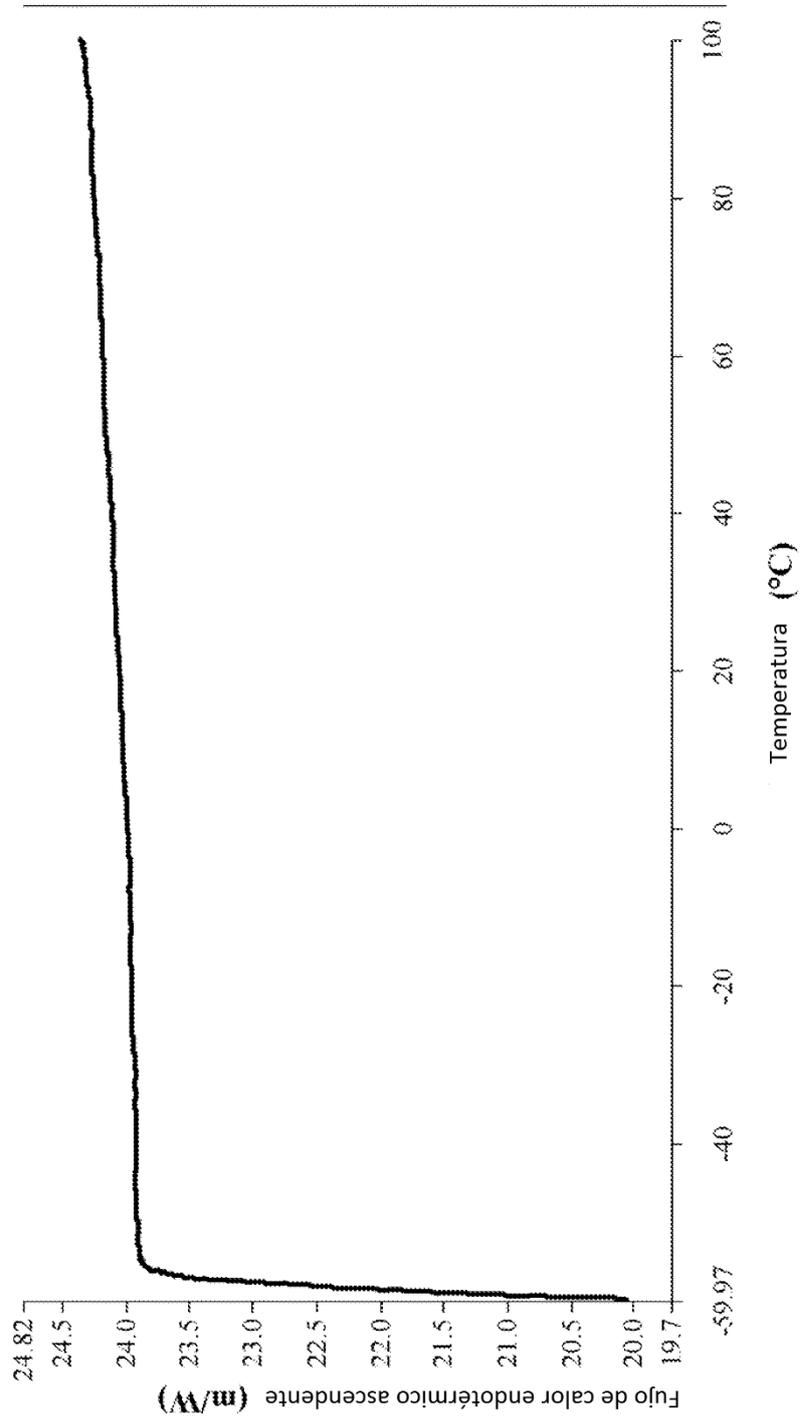


FIG. 10

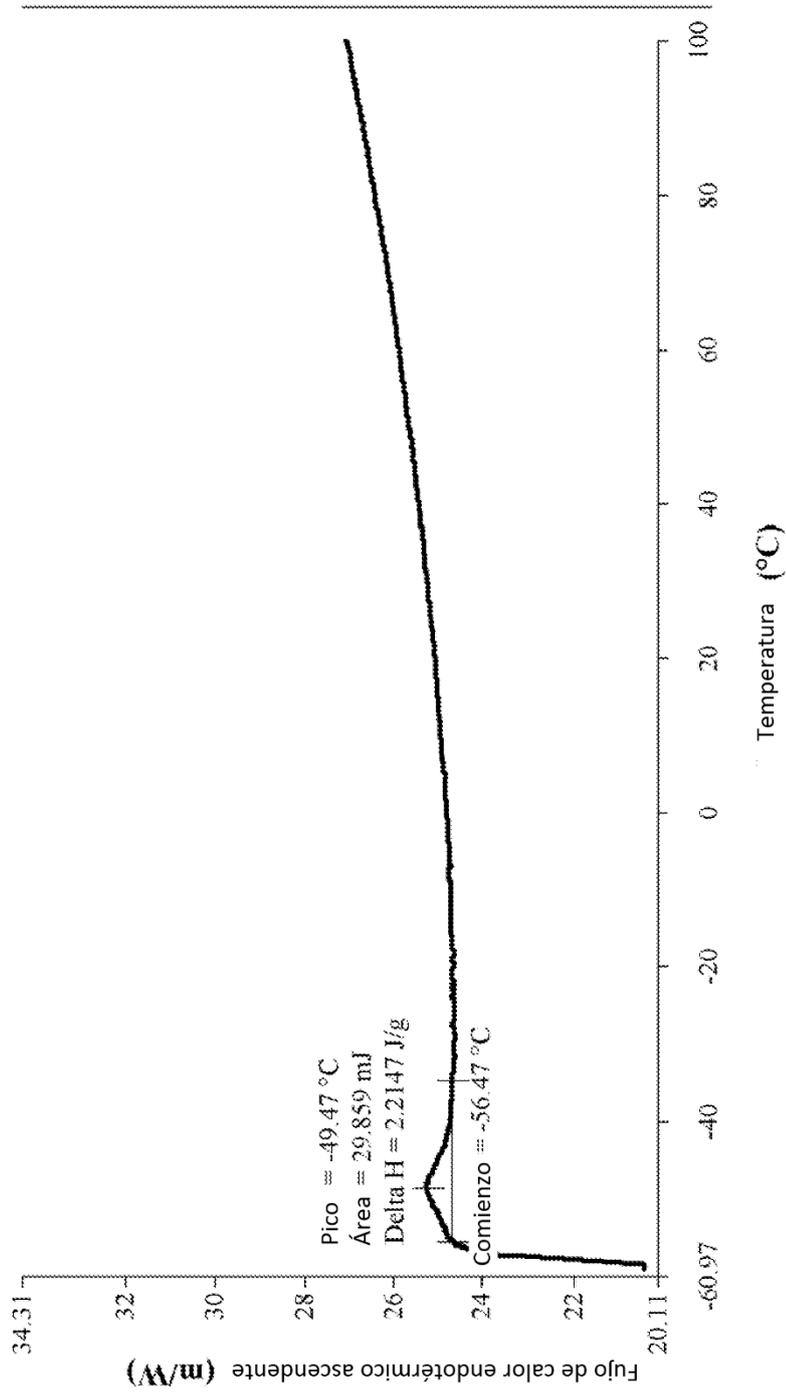


FIG. 11