

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 797 651**

51 Int. Cl.:

<b>C07C 251/20</b>	(2006.01)	<b>C08F 10/02</b>	(2006.01)
<b>C07C 251/24</b>	(2006.01)	<b>C08F 8/04</b>	(2006.01)
<b>C07C 249/02</b>	(2006.01)	<b>C08F 4/26</b>	(2006.01)
<b>C07C 321/30</b>	(2006.01)	<b>C08F 4/70</b>	(2006.01)
<b>C07C 321/20</b>	(2006.01)	<b>C08F 110/02</b>	(2006.01)
<b>C07C 319/20</b>	(2006.01)	<b>C08F 110/06</b>	(2006.01)
<b>C07F 15/04</b>	(2006.01)	<b>C08F 110/08</b>	(2006.01)
<b>C07F 15/00</b>	(2006.01)	<b>C08K 5/01</b>	(2006.01)
<b>C07F 19/00</b>	(2006.01)	<b>C10G 50/02</b>	(2006.01)
<b>C08F 10/00</b>	(2006.01)	<b>C10M 107/04</b>	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.04.2012 PCT/CN2012/074545**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **22.11.2012 WO12155764**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.04.2012 E 12785810 (8)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.02.2020 EP 2711356**

54 Título: **Sistema catalítico para la preparación de alcano altamente ramificado a partir de olefinas**

30 Prioridad:

**16.05.2011 CN 201110126431**  
**05.04.2012 CN 201210098399**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**03.12.2020**

73 Titular/es:

**SHANGHAI CHEMRUN CO. LTD (100.0%)**  
**Room 203-46, No. 528 Xiaomugiao Road, Xuhui District**  
**Shanghai 200032, CN**

72 Inventor/es:

**TANG, YONG;**  
**TAO, WENJIE;**  
**SUN, XIULI;**  
**LI, JUNFANG y**  
**WANG, ZHENG**

74 Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

ES 2 797 651 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

Sistema catalítico para la preparación de alcano altamente ramificado a partir de olefinas

5 **Campo técnico**

La invención se refiere al campo de catálisis y al campo de aceite base lubricante, se refiere particularmente a una serie de catalizadores de  $\alpha$ -diimina níquel o paladio y las técnicas de preparación de los mismos, y a un método para preparar alcano oleoso altamente ramificado a partir de olefina (tal como etileno, propileno, butano) en presencia de esta serie de catalizadores y al uso del alcano oleoso altamente ramificado.

**Antecedentes en la técnica**

15 El aceite base lubricante industrial es una mezcla de varios alcanos ramificados, obtenidos por craqueo de petróleo u oligomerización de  $\alpha$ -olefinas (PAO). En el mismo, PAO, como una serie de aceite base lubricante muy importante y prometedora, se produce por oligomerización de  $\alpha$ -olefinas, y el principal material de partida es  $\alpha$ -olefina cara tal como  $\alpha$ -octeno,  $\alpha$ -deceno,  $\alpha$ -dodeceno y similares.

20 Entonces, para obtener aceite base PAO de alta calidad, la  $\alpha$ -olefina (particularmente  $\alpha$ -deceno), debe obtenerse en primer lugar mediante oligomerización de etileno con catalizadores. Es difícil producir  $\alpha$ -olefina con más de C6 selectivamente, y es económico y eficaz producir aceite base de alta calidad directamente a partir de olefinas baratas tales como etileno, propileno, buteno y similares. Sin embargo, no hay progreso significativo en esta área debido a la falta de un sistema catalítico eficaz.

25 Antes de 1995, se creía que el complejo de níquel era el único que catalizaba la oligomerización de olefina, por ejemplo, el conocido catalizador SHOP podría catalizar eficazmente etileno para producir una serie de  $\alpha$ -olefina con distribución Flory. En 1995, a través de complejos de  $\alpha$ -diimina níquel, Brookhart *et al.* (J. Am. Chem. Soc. 1995, 117, 6414.) demostraron primero que la propiedad del centro activo podía controlarse cambiando la estructura de un ligando, obteniendo así polietileno ramificado con alto peso molecular mediante polimerización de etileno catalizada por complejos de níquel. El punto de fusión ( $T_m$ ) del polímero es 39 °C a 132 °C, menor que la resina de polietileno común. Respecto a esta tecnología, Du pont ha solicitado varias patentes (documentos WO 96 /23010, WO 98 /03521, WO 98 /40374, WO 99 /05189, WO 99 /62968, WO 00 /06620, US 6.103.658, US 6.660.677) para proteger tal clase de productos de polímero. El sistema de paladio correspondiente podría obtener un polímero oleoso altamente ramificado, sin embargo, la actividad de este sistema es relativamente baja. Además, se sabe que este catalizador produce una eliminación  $\beta$ -H severa. En presencia del catalizador, la eliminación  $\beta$ -H que produce doble enlace carbono-carbono y Pd-H son la forma principal de dicho círculo catalítico, de modo que la insaturación es alta (el índice de bromo es alto).

40 La morfología y el rendimiento del polietileno están estrechamente relacionados con el grado de ramificación, y la estructura de los catalizadores es el núcleo para controlar la estructura del polietileno. El polietileno producido por Brookhart *et al.* con catalizadores de níquel ya muestran cierto grado de ramificación, pero aún no podía cumplir el requisito para la aplicación como aceite base lubricante, porque los productos polimerizados son sólidos.

45 Sen *et al.* descubrieron (J. Am. Chem. Soc. 1998, 120, 1932.) que Ni(II), Pd(II) /AlCl<sub>3</sub> podrían catalizar la polimerización de etileno para hacer polietileno oleoso altamente ramificado. Sin embargo, el índice de viscosidad del aceite es relativamente bajo y no es adecuado para aceite base lubricante. También descubrieron (J. Am. Chem. Soc. 2000, 122, 1867.) que TaCl<sub>5</sub>, TiCl<sub>4</sub>/cloruro de alquilaluminio podían catalizar la polimerización de etileno para preparar polímero oleoso, básicamente sin ramificación metilo. Respecto a esta tecnología, solicitaron varias patentes (WO 98/33823, WO 99/47627) para proteger los productos y el método de polimerización.

50 El lubricante sintético industrial debe cumplir con el requisito de mantener la viscosidad en un amplio rango de temperatura, lo que significa tener un alto índice de viscosidad. También el lubricante necesita un bajo punto de fluidez, que debe ser igual o inferior al petróleo de tercera clase (aceite base del grupo III). BI, el grado de ramificación del polímero, está conectado con estas propiedades del aceite. BI es la relación entre el número de hidrógenos de metilo y el número de hidrógenos de todos los alquilo. El hidrógeno de metilo se caracteriza como en la parte 0,5-1,05 de RMNH, y el hidrógeno de todos los alquilo se caracteriza como en la parte 0,5-2,1 de RMNH. Generalmente, el punto de fluidez del aceite lubricante disminuye a medida que aumenta BI, lo que significa que la temperatura a la que el aceite lubricante cambia de líquido a sólido disminuye, y la disminución del punto de fluidez es buena para expandir la aplicación de lubricante. Sin embargo, el aumento de BI generalmente resulta en la disminución del índice de viscosidad del aceite, lo cual es desfavorable para la aplicación de lubricante. Por tanto, el lubricante sintético tiene como objetivo garantizar que el aceite permanezca en estado líquido a una temperatura más baja y que tenga un alto índice de viscosidad, por ejemplo, manteniendo una alta viscosidad a alta temperatura, tal como 100 °C.

El documento EP 1284271 A1 desvela compuestos para la polimerización de olefinas.

65 El documento WO 96/23010 A2 desvela un proceso para polimerizar olefinas.

Liu *et al.* (Organometallics, vol. 30, 8, 25, 2011) desvelan dibromuros de 2,6-dibenzhidril-N- (2-

feniliminoacenaftiliden)-4-metilbencenamina níquel como catalizadores para polimerización de etileno.

El documento DE 102009017827 A1 desvela un método para hacer parafinas/mezclas de parafina.

- 5 El documento WO 2006/083540 A1 desvela una composición de polímeros de etileno y un modificador de hidrocarburos líquidos.

El documento US 2005/0077208 A1 desvela aceites base lubricantes que comprenden componentes parafinaicos de hidrocarburos que tienen ramificación optimizada.

10

El documento US 4284835 desvela un proceso para la hidrogenación de hidrocarburos insaturados.

ASTM D2270 / ÍNDICE DE VISCOSIDAD (VI) proporciona una calculadora para el índice de viscosidad (VI).

- 15 Brevemente, no existe un sistema prometedor para producir alcano altamente ramificado directamente a partir de olefina, tal como etileno. Por tanto, es urgente desarrollar un método altamente eficaz para preparar directamente un polímero oleoso altamente ramificado a partir de olefinas de bajo costo tales como etileno y el sistema catalítico correspondiente.

## 20 Sumario de la invención

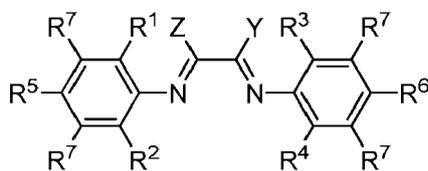
El objetivo de la presente invención es proporcionar un nuevo sistema catalítico y la preparación del catalizador clave en el mismo. Mediante la regulación de la estructura del catalizador, el sistema catalítico podría preparar polímero oleoso altamente ramificado directamente a partir de olefinas de bajo coste, tales como etileno, propileno o buteno.

25

Otro objetivo de la presente invención es proporcionar una aplicación del novedoso sistema catalítico en síntesis de alcano altamente ramificado.

- 30 Otro objetivo de la presente invención es proporcionar una serie de alcano altamente ramificado utilizada para aceite base lubricante avanzado.

En el primer aspecto de la presente invención, se proporciona un compuesto de fórmula I,



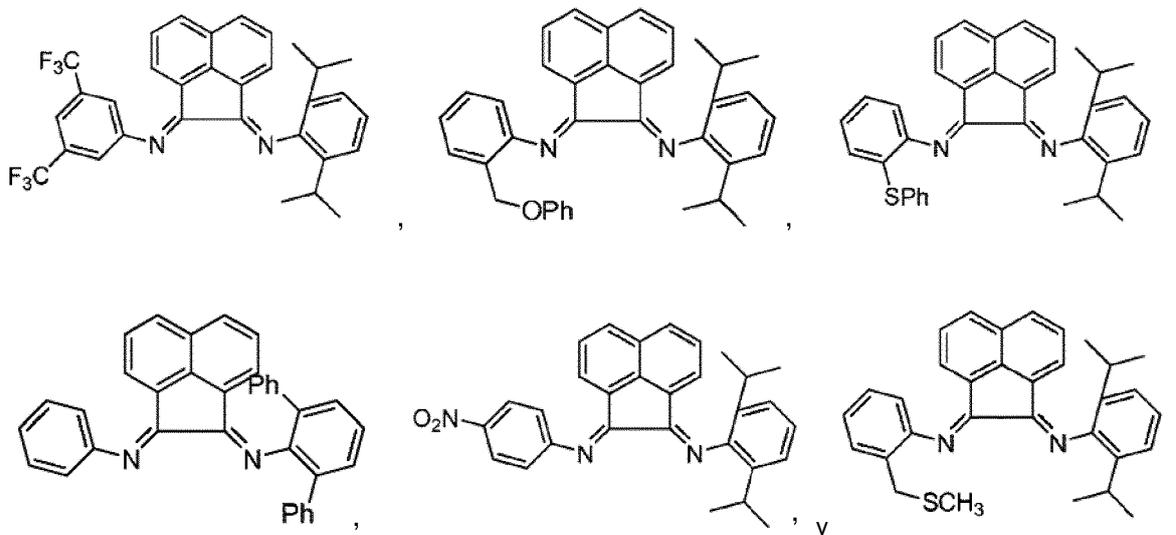
I

35

en donde,

- 40 Z es hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, fenilo sin sustituir o sustituido;  
 Y es alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, fenilo sin sustituir o sustituido;  
 o Z e Y junto con el átomo de carbono adyacente forman un grupo sin sustituir o sustituido seleccionado entre el siguiente grupo: acenaftilo, fenantrilo, y cicloalquilo C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>, en donde el fenilo sustituido, acenaftilo, fenantrilo o cicloalquilo tiene 1 a 5 sustituyentes seleccionados entre el grupo: halógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> y haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>;  
 45 R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> son independientemente alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, o fenilo sin sustituir o sustituido;  
 R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> son independientemente H, halógeno, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, CH<sub>2</sub>-O-R<sub>a</sub>, SR<sub>b</sub> o -CH<sub>2</sub>-S-R<sub>b</sub>, donde R<sub>a</sub> y R<sub>b</sub> son independientemente alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, fenilo sin sustituir o sustituido, y con la condición de que R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup>, (a) R<sup>1</sup>≠R<sup>3</sup> y (b) R<sup>2</sup>≠R<sup>4</sup>; y el fenilo sustituido tiene 1 a 5 sustituyentes seleccionados entre el siguiente grupo: halógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> y haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>;  
 50 R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> y R<sup>7</sup> son independientemente halógeno, nitro, hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, u -O-R<sub>a</sub>, en donde R<sub>a</sub> es alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, fenilo sin sustituir o sustituido; el fenilo sustituido tiene 1 a 5 sustituyentes seleccionados entre los siguientes: halógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> y haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>; o el compuesto es





5 En otra realización preferente, 1 a 3 sustituyentes de R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> son alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> o fenilo sin sustituir o sustituido, y 1 a 3 de los sustituyentes son hidrógeno o halógeno.

En otra realización preferente, el fenilo sustituido tiene 1-3 sustituyentes.

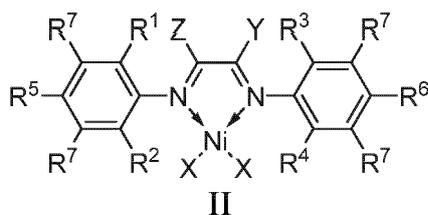
10 En otra realización preferente, Z e Y junto con el átomo de carbono adyacente forman un grupo acenaftileno sin sustituir o sustituido.

En otra realización preferente, R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> se seleccionan entre el siguiente grupo: metilo.

15 En otra realización preferente, R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> se seleccionan entre el siguiente grupo: fenilo.

En el segundo aspecto de la presente invención, se proporciona un complejo, que está formado por el compuesto del primer aspecto de la presente invención y una sal de metal divalente seleccionada entre el siguiente grupo: níquel, paladio o la combinación de los mismos.

20 En otra realización preferente, el complejo se muestra como la fórmula II:



25 en donde,

Z, Y, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> y R<sup>7</sup> se definen como anteriormente;  
X es halógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, alilo o bencilo.

30 En otra realización preferente, X es cloruro, bromo, yodo, metilo, alilo o bencilo.

En otra realización preferente, X es cloruro, bromo o yodo.

35 En el tercer aspecto de la presente invención, se proporciona un proceso para preparar el complejo del segundo aspecto de la presente invención, que comprende una etapa de:

en disolvente inerte, hacer reaccionar el compuesto del primer aspecto de la presente invención con una sal de metal divalente, formando así un complejo del segundo aspecto, en donde el precursor metálico es un compuesto de níquel divalente o un compuesto de paladio divalente.

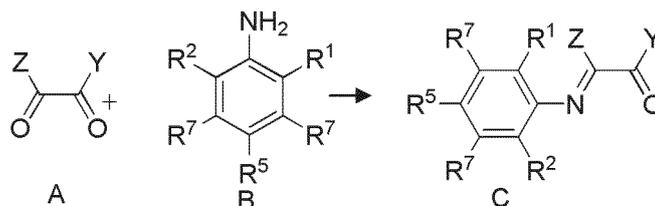
40 En otra realización preferente, el precursor metálico incluye: NiCl<sub>2</sub>, NiBr<sub>2</sub>, NiI<sub>2</sub>, (DME)NiBr<sub>2</sub>, PdCl<sub>2</sub>, PdBr<sub>2</sub>, Pd(OTf)<sub>2</sub>, Pd(OAc)<sub>2</sub> o la combinación de los mismos.

En otra realización preferente, la reacción se realiza en condiciones básicamente anhidras (por ejemplo, contenido de agua  $\leq 0,1\%$ ).

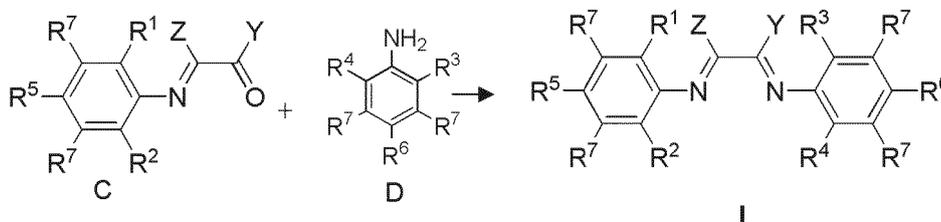
En otra realización preferente, la reacción se realiza en atmósfera inerte (por ejemplo, nitrógeno)

5 En el cuarto aspecto de la presente invención, se proporciona un proceso para preparar el compuesto de fórmula I, que comprende las etapas de:

10 (a) hacer reaccionar Dicetona de fórmula A con compuestos de amina de fórmula B, para formar compuestos de fórmula C;



15 (b) Hace reaccionar Compuestos de fórmula C con compuestos de amina de fórmula D, para formar compuestos de fórmula I;



20 en donde, Z, Y, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> y R<sup>7</sup> se definen como anteriormente.

En otra realización preferente, la etapa (a) o etapa (b) se realiza en disolvente inerte, y se calienta separadamente durante 1-96 horas (preferentemente 2 a 72 horas).

25 En otra realización preferente, en la etapa (a) o etapa (b), se añade 0,001 a 100 % de un catalizador apropiado que promueve la reacción de condensación, en donde, preferentemente el catalizador es ácido acético, ácido p-toluenosulfónico, TiCl<sub>4</sub>, u ortosilicato.

En otra realización preferente, en la etapa (a), la relación de compuesto A y B es (0,7-1,2):1.

30 En otra realización preferente, en la etapa (b), la relación de compuesto C y D es (0,7-1,2):1.

En otra realización preferente, en la etapa (a) o etapa (b), el disolvente inerte incluye: alcoholes, hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos alifáticos, hidrocarburos halogenados, éteres, ésteres.

35 En otra realización preferente, en la etapa (a) y la etapa (b), el disolvente inerte es metanol, etanol, tolueno, xileno o mesitileno.

En el quinto aspecto de la presente invención, se proporciona un proceso para preparar poliolefina oleosa, que comprende una etapa de:

40 (a) en presencia del complejo del segundo aspecto de la invención como catalizador para polimerización de olefinas, polimerizar olefina, formando así poliolefina oleosa.

45 En otra realización preferente, la olefina es alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub> sin sustituir, alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub> sustituido o sus combinaciones.

En otra realización preferente, la olefina es etileno, propileno, butileno o sus combinaciones.

50 En otra realización preferente, la olefina es cualquier combinación de etileno, propileno y/o buteno con una olefina C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>.

En otra realización preferente, la olefina es etileno.

En otra realización preferente, el polietileno oleoso está altamente ramificado; preferentemente, hay 100-500 metilos por 1000 metilenos (CH<sub>2</sub>) en el polietileno altamente ramificado.

5 En otra realización preferente, también hay un cocatalizador en la etapa (a).

Más preferentemente, el cocatalizador se selecciona entre el siguiente grupo o su combinación: reactivos de alquilaluminio (tal como alquilaluminóxanos, cloruro de dietilaluminio y dicloruro de etilaluminio).

10 En otra realización preferente, en la etapa (a), la temperatura de reacción es 0-100 °C.

En otra realización preferente, en la etapa (a), la condición de reacción es: la presión (presión manométrica) es 0,1-3 MPa, el cocatalizador es alquilaluminóxano o cloruro de dietilaluminio, en donde la relación molar de aluminio en cocatalizador y níquel en cocatalizador es 10-5000.

15 En otra realización preferente, la etapa (a) se realiza en un disolvente de polimerización que se selecciona entre el siguiente grupo: tolueno, *n*-hexano, diclorometano, 1,2-dicloroetano, clorobenceno, tetrahidrofurano, o sus combinaciones.

20 En otra realización preferente, la etapa (a) se podría realizar en polietileno oleoso o mezcla de alcanos oleosooleosos.

En otra realización preferente, el proceso comprende además una etapa de:

25 (b) Hidrogenar la poliolefina oleosa obtenida en la etapa (a), obteniendo así una mezcla de alcanos oleosooleosos hidrogenados.

En otra realización preferente, la mezcla de alcanos oleosooleosos tienen las siguientes características:

- 30 (i) hay 100-500 metilos por 1000 metilenos en la cadena de polímero.  
 (ii) el índice de bromo es menos de 0,5 g/100 g.  
 (iii) el peso molecular es 300-500.000 g/mol.

En otra realización preferente, una etapa siguiente está comprendida además entre la etapa (a) y la etapa (b): separar la poliolefina oleosa.

35 En otra realización preferente, en la etapa (a), la reacción de hidrogenación se realiza simultáneamente.

En otra realización preferente, la etapa (b) podría realizarse en disolvente inerte o realizarse directamente en aceite de poliolefina como disolvente.

40 En el sexto aspecto de la presente invención, se proporciona un polímero de olefina oleoso, que posee las siguientes características: hay 100-500 metilos por 1000 metilenos, y el peso molecular es 300-500.000 g/mol.

45 En otra realización preferente, el polímero oleoso se prepara mediante el método del quinto aspecto de la presente invención.

En otra realización preferente, el polímero oleoso es polietileno oleoso.

50 En el séptimo aspecto de la presente invención, se proporciona una mezcla de alcanos oleosooleosos, que posee la siguiente característica: hay 100-500 metilos por 1000 metilenos y el índice de bromo es menos de 0,5 g/100 g.

En otra realización preferente, la mezcla de alcanos oleosooleosos es un producto de hidrogenación del polímero de olefina oleoso del sexto aspecto de la invención.

55 En otra realización preferente, la mezcla de alcanos oleosooleosos es un producto de hidrogenación de polietileno oleoso.

En otra realización preferente, la mezcla de alcanos oleosooleosos se prepara mediante el siguiente método:

60 (b) Hidrogenar la poliolefina obtenida en la etapa (a), obteniendo así una mezcla de alcanos oleosooleosos hidrogenados.

En otra realización preferente, la mezcla de alcanos oleosooleosos tiene la siguiente característica:

- 65 (i) hay 100-500 metilos por 1000 metilenos en la cadena de polímero.  
 (ii) el índice de bromo es menos de 0,5 g/100 g, y  
 (iii) el peso molecular es 300-500.000 g/mol.

En otra realización preferente, una etapa siguiente está comprendida además entre la etapa (a) y la etapa (b): separar el polietileno oleoso.

5 En otra realización preferente, en la etapa (a), la reacción de hidrogenación se realiza simultáneamente.

En otra realización preferente, la etapa (b) se realiza en disolvente inerte o se realiza directamente en aceite de poliolefina como disolvente.

10 También se proporciona un uso de la mezcla de alcanos oleosooleosos del séptimo aspecto de la invención como aceite base lubricante, un aditivo de lubricante, un plastificante o un adyuvante de procesamiento de resina.

Además, se proporciona un lubricante, que comprende la mezcla de alcanos oleosooleosos del séptimo aspecto de la invención.

15 En otra realización preferente, el lubricante contiene 0,1-100 % en peso (preferentemente 1-90 % en peso) de la mezcla de alcanos oleosooleosos.

20 En otro aspecto de la presente invención se proporciona un uso del complejo del segundo aspecto de la invención como catalizador para polimerización de olefinas.

En otra realización preferente, la polimerización de olefinas se realiza en condiciones homogéneas.

25 En otra realización preferente, el catalizador se carga sobre un portador inorgánico o un portador orgánico.

En otro aspecto de la presente invención, se proporciona una mezcla de alcanos oleosooleosos, que tiene la siguiente característica:

- 30 (a) el índice de viscosidad es 100-300.  
 (b) el punto de fluidez es -50 °C a -10 °C.  
 (c) el peso molecular es 300 a 500.000 g/mol; y  
 (d) hay 100-500 metilos por 1000 metilenos.

En otra realización preferente, la mezcla de alcanos oleosooleosos tiene la siguiente característica:

- 35 (e) el grado de ramificación BI es  $\geq 0,20$ ; y/o  
 (f) el índice de bromo es  $\leq 0,5$  g/100 g.

40 En otra realización preferente, el índice de viscosidad de la mezcla de alcanos oleosooleosos es 150-300, más preferentemente 180-300, lo más preferentemente 200-290.

En otra realización preferente, el grado de ramificación es 0,22 ~ 0,50, preferentemente 0,22 ~ 0,45, más preferentemente 0,24 ~ 0,40.

45 En otra realización preferente, el peso molecular de la mezcla de alcanos oleosooleosos es 500 a 500.000 g/mol, más preferentemente 800 a 200.000 g/mol, 1000 a 100.000 g/mol.

50 También se proporciona un método para preparar la mezcla de alcanos oleosooleosos del aspecto anterior de la invención, que comprende las etapas de: hidrogenar la poliolefina oleosa para formar la mezcla de alcanos oleosooleosos, y la poliolefina oleosa tiene las siguientes características: hay 100-500 metilos por 1000 metilenos y el peso molecular es 300 a 500.000 g/mol.

55 En otra realización preferente, del polímero de olefina oleosa (es decir, la poliolefina oleosa), hay aproximadamente 100 a 500 cadenas ramificadas alquilo por 1000 metilenos, y por cada 100 cadenas ramificadas metilo hay 20-100 cadenas ramificadas etilo, 2-50 cadenas ramificadas propilo, 20-100 cadenas ramificadas butilo, 2-50 cadenas ramificadas pentilo y 20-200 cadenas ramificadas hexilo o mayores.

60 Más preferentemente, hay aproximadamente 150 a 300 cadenas ramificadas alquilo por 1000 metilenos, y por cada 100 cadenas ramificadas metilo hay aproximadamente 50-100 cadenas ramificadas etilo, aproximadamente 5-20 cadenas ramificadas propilo, aproximadamente 30-80 cadenas ramificadas butilo, aproximadamente 5-20 cadenas ramificadas pentilo y aproximadamente 50-100 cadenas ramificadas hexilo o mayores.

También se proporciona un uso de la mezcla de alcanos oleosooleosos del aspecto anterior de la invención, seleccionado entre el siguiente grupo:

- 65 (a) para preparar un lubricante;

- (b) como aditivo lubricante o aceite base lubricante;
- (c) como adyuvante de procesamiento de resina; o
- (d) como plastificante.

5 Se proporciona un lubricante, que comprende aceite base y un aditivo, y el aceite base es la mezcla de alcanos oleosoleosos del aspecto anterior de la invención.

10 En otra realización preferente, el aditivo se selecciona entre: un mejorador del índice de viscosidad, un depresor del punto de fluidez, un antioxidante, un detergente, un moderador de fricción, un agente oleoso, un agente de presión extrema, un agente antiespumante, un agente desactivador de metales, un agente emulsionante, un inhibidor de corrosión, un inhibidor de óxido, un demulsificador, un inhibidor de corrosión antioxidante o sus combinaciones.

15 También se proporciona un método para preparar un lubricante, que comprende la etapa de mezclar la mezcla de alcanos oleosoleosos del aspecto anterior de la invención uniformemente con uno o varios aditivos, obteniendo así el lubricante.

20 En otra realización preferente, el aditivo se selecciona entre: un mejorador del índice de viscosidad, un depresor del punto de fluidez, un antioxidante, un detergente, un moderador de fricción, un agente oleoso, un agente de presión extrema, un agente antiespumante, un agente desactivador de metales, un agente emulsionante, un inhibidor de corrosión, un inhibidor de óxido, un demulsificador, un agente anticorrosión o sus combinaciones.

25 Debe entenderse que en el alcance de la invención, las características técnicas de la invención descritas anteriormente y las características técnicas descritas específicamente a continuación (ejemplo) pueden combinarse entre sí, y por tanto constituyen una solución técnica nueva o preferente. Debido a limitaciones de espacio, esto ya no se describe.

### Descripción de figuras de la invención

30 Figura 1 muestra RMN <sup>13</sup>C del polímero preparado en un ejemplo de la presente invención.  
Figura 2 muestra estructura del complejo preparado en un ejemplo en la presente invención.

### Descripción detallada de la invención

35 Después de extensos y profundos estudios, los presentes inventores han preparado un nuevo compuesto ligando, un complejo y un sistema catalítico cambiando la estructura del catalizador, así, el polímero oleoso altamente ramificado se obtiene primero polimerizando etileno directamente con alta actividad catalítica. Mediante el ajuste de la estructura del catalizador, el sistema catalítico podría polimerizar propileno o butileno directamente con alta actividad catalítica para obtener un polímero oleoso altamente ramificado. El polímero oleoso de la presente invención podría usarse para preparar alcanos de alta ramificación con excelente rendimiento, reduciendo así significativamente el coste de lubricante prometedor. Basándose en esto, la presente invención se completa.

### Términos

45 Como se usa en este documento, "aceite base del grupo I" se refiere al aceite base cuyo proceso está dominado básicamente por el proceso físico sin cambiar la estructura del hidrocarburo. La calidad del aceite base del grupo I se ve muy afectada por el material de partida y, por tanto, el rendimiento es limitado.

50 Como se usa en este documento, "aceite base del grupo II" se refiere al aceite base obtenido por un proceso combinado (una combinación de un proceso de disolvente y un proceso de hidrogenación). Aunque su rendimiento, tal como estabilidad térmica, mejora, el índice de viscosidad y el punto de fluidez y otras propiedades aún no son satisfactorias.

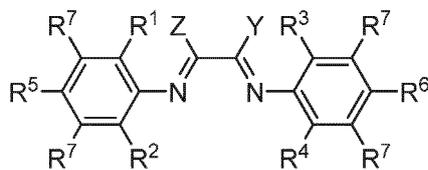
55 Como se usa en este documento, "aceite base del grupo III" significa el aceite base obtenido por el proceso de hidrogenación. Aunque el aceite base del Grupo III tiene ventajas tales como una baja volatilidad, etc., algunas propiedades como el índice de viscosidad y el punto de fluidez, etc. podrían no satisfacer alguna aplicación específica.

60 Como se usa en este documento, "olefina" significa compuestos polimerizables que contienen enlace "C=C". Olefina representativa incluye olefina C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub> sustituida o sin sustituir, preferentemente olefinas C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, tales como etileno, propileno, buteno, etc. Los sustituyentes no están particularmente limitados en especie y número. Habitualmente un monómero puede contener 1-5 sustituyentes. Sustituyentes representativos incluyen (pero sin limitación) hidroxilo, grupo éster, grupo sililano, amino (amino sustituido), ciano, halógeno, carbonilo de cetona, grupo heterocíclico, carboxilo, trifluorometilo. Olefinas sustituidas representativas son un monómero polar que contiene varios grupos funcionales que aún podrían polimerizarse.

65

**Ligando**

La presente invención proporciona un compuesto ligando de fórmula I.



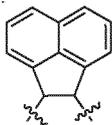
I

5 en donde, cada grupo se define como anteriormente.

Los sustituyentes funcionales de grupos hidrocarbilo pueden estar presentes en Z, Y, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> y R<sup>7</sup> incluyen: hidroxilo, grupo éter, grupo éster, dialquilamino, carboxilo, oxo (aldehído y cetona), grupo nitro, amida, tioéter, preferentemente, hidroxilo, grupo éter, dialquilamina.

Preferentemente, Z e Y son independientemente metilo, fenilo, o fenilo sustituido con alquilo, halógeno, alcoxilo; el halógeno incluye: flúor, cloro, bromo o yodo; el alcoxilo es preferentemente metoxilo, etoxilo, isopropoxilo; el fenilo sustituido con alquilo es preferentemente fenilo sustituido con alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, más preferentemente fenilo sustituido con alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, lo más preferentemente fenilo sustituido con metilo, etilo, isopropilo o butilo. Los sustituyentes podrían estar en cualquier posición del anillo de fenilo.

Preferentemente, Z e Y junto con el átomo de carbono adyacente forman acenaftenilo



20 Preferentemente, Z e Y junto con el átomo de carbono adyacente forman ciclohexilo.

Preferentemente, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> es alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> sustituido, y R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> es hidrógeno, halógeno o CF<sub>3</sub>; siempre que R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> no sean idénticos;

Preferentemente, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> es alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> sustituido, y R<sup>3</sup> es hidrógeno, halógeno o CF<sub>3</sub>, y R<sup>4</sup> es alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> sustituido.

30 Preferentemente, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> es alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> sustituido, y R<sup>3</sup> es halógeno o CF<sub>3</sub>, y R<sup>4</sup> es halógeno.

En otra realización preferente, R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> son H, metilo, halógeno, -CH<sub>2</sub>-O-R<sub>a</sub> o -O-R<sub>a</sub>.

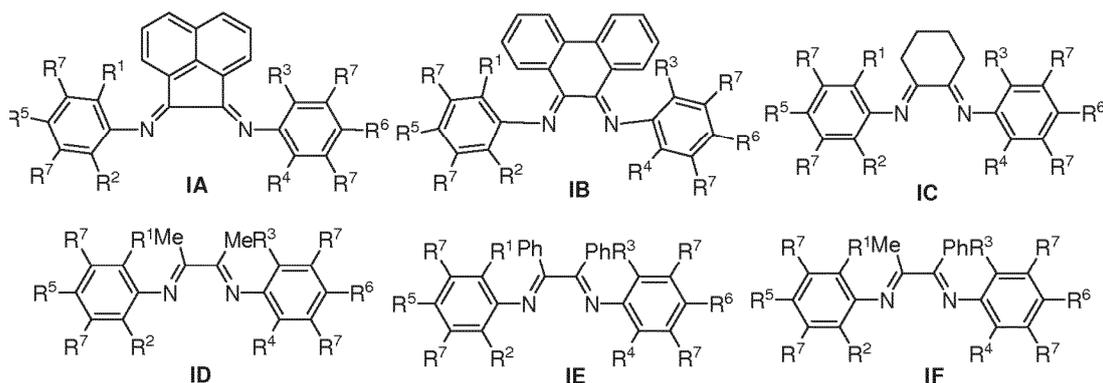
En otra realización preferente, R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> son fenilo, bencilo, halógeno, -CH<sub>2</sub>-O-R<sub>a</sub>, o -O-R<sub>a</sub>.

35 En otra realización preferente, R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> se seleccionan entre el grupo: -SR<sub>b</sub> o -CH<sub>2</sub>-S-R<sub>b</sub>.

Preferentemente, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> es hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> sustituido, halógeno, nitro, metoxilo, dimetilamino, trifluorometilo;

40 El alquilo sustituido es preferentemente alquilo sustituido con halógeno, alcoxi, fenoxi; en donde halógeno incluye flúor, cloro, bromo o yodo; el alcoxilo es preferentemente metoxilo, etoxilo, isopropoxilo, más preferentemente metoxilo.

45 La estructura del ligando preferente incluye:

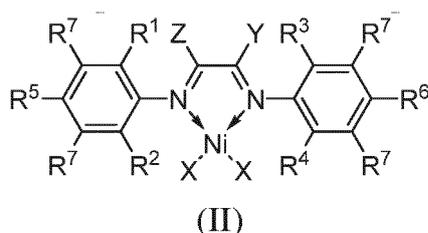


en donde, cada grupo se define como anteriormente.

5 **Complejo**

En la presente invención, los compuestos de fórmula I podría reaccionar con sales de níquel o paladio divalente para formar el correspondiente complejo de níquel o paladio.

10 En la presente invención, el complejo de fórmula II es preferente:



en donde, cada grupo se define como anteriormente.

15 X puede ser halógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, alilo, bencilo; en donde el alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> es preferentemente metilo; el halógeno es preferentemente bromo, cloro o yodo.

En otra realización preferente, X es cloro, bromo, yodo, metilo, alilo o bencilo.

20 En otra realización preferente, X es cloro, bromo o yodo.

En la presente invención, el compuesto ligando de la presente invención podría reaccionar con un precursor de metal divalente, formando así el correspondiente complejo.

25 En la presente invención, el precursor de metal divalente incluye: NiCl<sub>2</sub>, NiBr<sub>2</sub>, NiI<sub>2</sub>, (DME)NiBr<sub>2</sub>, (DME)NiCl<sub>2</sub>, (DME)NiI<sub>2</sub>, PdCl<sub>2</sub>, PdBr<sub>2</sub>, Pd(OTf)<sub>2</sub> y Pd(OAc)<sub>2</sub>.

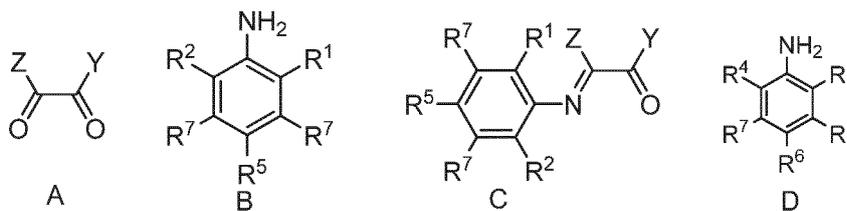
30 El complejo metálico de la presente invención podría catalizar la polimerización de etileno para producir polímero oleoso en presencia de cocatalizador.

**Preparación de compuestos ligando y complejos**

35 La presente invención también proporciona la síntesis de los compuestos ligando de fórmula I, que comprende las etapas de:

- (a) hacer reaccionar dicetona A con compuesto de amina B para obtener compuesto C.
- (b) hacer reaccionar compuesto C con compuesto de amina D para obtener ligando I.

40 El compuesto A, B, C, o D se muestra a continuación:



0,001 a 100 % de un catalizador correspondiente se necesita para promover la reacción de condensación, tal como ácido acético, ácido p-toluenosulfónico, TIC14, éster de ortosilicato. Particularmente, diceone A se mezcló con amina B en disolvente inerte para formar imina individual C Bajo la activación de un catalizador tal como 0,001-100 % de ácido acético. Compuesto C reacciona con amina D para formar el producto de fórmula (I). El disolvente inerte usado en la reacción de condensación incluye alcoholes, hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos alifáticos, hidrocarburos halogenados, éteres, y ésteres; preferentemente los alcoholes, tales como metanol, etanol; el hidrocarburo aromático también puede mostrar excelente resultados, tal como tolueno, xileno, mesitileno, etc. Para obtener buenos resultados, se seleccionarían diferentes sustituyentes en amina B y D, particularmente, en R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, pero los sustituyentes en la posición 2 y la posición 6 de la misma amina pueden ser idénticos o diferentes.

Preferentemente, la etapa (a) o etapa (b) es respectivamente calentar durante 1-96 horas en disolvente inerte.

Preferentemente, en la etapa (a) o etapa (b), se añade 0,001-100 % de un catalizador para promover la reacción de condensación, preferentemente, ácido acético, ácido p-toluenosulfónico, TIC14, ortosilicato.

Preferentemente, en la etapa (a), la relación de compuesto A y B es (0,7-1,2):1.

Preferentemente, en la etapa (b), la relación de compuesto C y D es (0,7-1,2):1.

Preferentemente, el disolvente inerte de la etapa (a) o etapa (b) es alcoholes, hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos alifáticos, hidrocarburos halogenados, éteres, ésteres.

Preferentemente, el disolvente inerte de la etapa (a) o etapa (b) es metanol, etanol, tolueno, xileno o mesitileno.

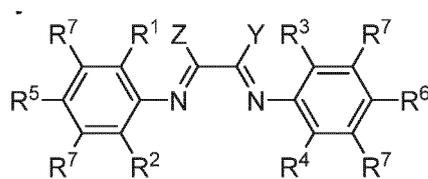
Compuesto C obtenido en la etapa (a) se usa en la etapa (b) con o sin separación y purificación.

La invención también proporciona un método para preparar complejos. Por ejemplo, podrían sintetizarse complejos de níquel mediante compuesto I y precursores metálicos (incluyendo NiCl<sub>2</sub>, NiBr<sub>2</sub>, NiI<sub>2</sub> o (DME)NiBr<sub>2</sub>, (DME)NiCl<sub>2</sub>, (DME)NiI<sub>2</sub>) en condiciones anhidras y anaerobias y en disolvente inerte. El disolvente inerte usado puede ser cualquier disolvente convencional que no afecta a la reacción, incluyendo alcoholes, hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos alifáticos, hidrocarburos halogenados, éteres, ésteres, y nitrilos, preferentemente hidrocarburos halogenados. Podrían obtenerse mejores resultados en disolvente de hidrocarburo halogenado y ésteres, ejemplos preferentes son cloruro de metileno, 1,2-dicloroetano, acetato de etilo, tetrahidrofurano.

R<sup>1</sup>-R<sup>7</sup>, X se define como anteriormente. DME se refiere a un etilenglicol dimetil éter; complejo II (cuando X es un grupo hidrocarburo, por ejemplo metilo o bencilo) generalmente se puede preparar a partir del cloruro o bromuro II correspondiente con el reactivo de Grignard o el reactivo de bencil Grignard en condiciones convencionales de la reacción similar. No importa qué es X (X es halógeno, grupo hidrocarburo o cualquier otro grupo que pueda coordinar con níquel, tal como compuestos que contienen nitrógeno, compuesto que contiene oxígeno), siempre que el enlace Ni-C o el enlace Ni-H puedan formarse en presencia de alquilaluminio, la catálisis se realiza. Estos compuestos tienen el mismo sitio activo para catalizar la polimerización de etileno, y por tanto exhiben las mismas propiedades similares.

#### Sistemas catalíticos y aplicaciones

La presente invención proporciona un sistema catalítico para polimerización de olefinas (tal como etileno) para obtener una mezcla de alcanos altamente ramificados, el sistema catalítico comprende 1) los complejos formados por precursor metálico de níquel o paladio con ligando de fórmula I; 2) sistema de hidrogenación.



(I)

en donde, cada grupo se define como anteriormente.

- 5 Los alcanos altamente ramificados se podrían preparar directamente a partir de olefinas de bajo costo (tales como etileno, propileno, butano) en presencia de un sistema catalítico constituido por el sistema catalítico anterior y catalizador de hidrogenación. Alcanos altamente ramificados significan hidrocarburos alifáticos que tienen las siguientes características: hay 100-500 metilos por 1000 metilenos en la cadena de polímero, y el índice de bromo es menos de 0,5 g/100 g. Normalmente, el método incluye las siguientes dos etapas:

- 10 1) bajo la acción conjunta de los complejos metálicos y el cocatalizador mencionados anteriormente, preparar poliolefina oleosa altamente ramificada (tal como polietileno) directamente a partir de olefina (tal como etileno).  
2) Hidrogenar la poliolefina oleosa (tal como polietileno) obtenida en la etapa (1) para obtener la mezcla alcanos oleosooleosos hidrogenados.

15 El complejo metálico es el coordinado mediante compuestos de fórmula I y níquel o paladio divalente, preferentemente, es complejos de níquel de fórmula II.

20 El cocatalizador es reactivos que pueden promover la reacción catalítica, pueden ser compuestos de alquilaluminio o reactivos orgánicos de boro.

25 El compuesto alquilaluminio comprende cualquier compuesto que contenga enlaces carbono-aluminio, incluyendo metilaluminóxano (MAO), metilaluminóxano modificado (MMAO), trietilaluminio, trisobutilaluminio, cloruro de dietilaluminio, dicloruro de etilaluminio, etc. En donde la relación de aluminio en cocatalizador y níquel o paladio en catalizador es 10 a 5000; los reactivos de metilaluminóxano o alquilaluminio en la presente memoria pueden implementarse como cocatalizador para ayudar al complejo de níquel o paladio a catalizar la polimerización de olefinas para obtener poliolefina oleosa, y la estructura de los reactivos de metilaluminóxano o alquilaluminio no afectaría el efecto de cocatálisis, excepto que el grado de ramificación y el peso molecular del polímero obtenido sería diferente, debido a la estructura del cocatalizador, en donde metilaluminóxano, cloruro de dietilaluminio, y  
30 dicloruro de etilaluminio podrían obtener los mejores resultados.

En otro caso, los resultados deseados podrían obtenerse con cocatálisis mediante  $\text{AlCl}_3$  solo o junto con compuestos de alquilaluminio.

35 La poliolefina altamente ramificada (tal como polietileno) de la presente invención puede hidrogenarse para formar alcanos altamente ramificados.

40 La estructura de la poliolefina altamente ramificada (tal como polietileno) está determinada por RMN  $^{13}\text{C}$  y la comparación del peso molecular medido por HT-GPC y el peso molecular real medido por dispersión de luz láser. Por ejemplo, el peso molecular del polímero obtenido en el ejemplo 41 es 4.570 g/mol medido por GPC, y el peso molecular medido por dispersión de luz láser es 46.400 g/mol, que demostró la estructura esférica del polietileno altamente ramificado.

45 El aceite altamente ramificado de alcano es claro y transparente con un peso molecular de 500-500.000 g/mol. Alcano altamente ramificado significa que el alcano tiene una estructura esférica o dendrítica, es decir tiene una estructura de  $\text{R}^8\text{R}^9\text{CH}(\text{CH}_2)_n\text{CHR}^{10}\text{R}^{11}$  o  $\text{R}^8\text{R}^9\text{R}^{10}\text{C}(\text{CH}_2)_n\text{CR}^{10}\text{R}^{11}\text{R}^{12}$ , en donde  $\text{R}^8\text{-R}^{12}$  tiene una estructura de  $\text{R}^{13}\text{R}^{14}\text{CH}(\text{CH}_2)_m\text{CHR}^{15}\text{R}^{16}$  o  $\text{R}^{13}\text{R}^{14}\text{R}^{15}\text{C}(\text{CH}_2)_m\text{CR}^{15}\text{R}^{16}\text{R}^{17}$ .  $\text{R}^{13}\text{-R}^{17}$  tiene una estructura de  $\text{R}^{18}\text{R}^{19}\text{CH}(\text{CH}_2)_x\text{CHR}^{20}\text{R}^{21}$  o  $\text{R}^{18}\text{R}^{19}\text{R}^{20}\text{C}(\text{CH}_2)_x\text{CR}^{20}\text{R}^{21}\text{R}^{22}$ ;  $\text{R}^{18}$ ,  $\text{R}^{19}$ ,  $\text{R}^{20}$ ,  $\text{R}^{21}$ ,  $\text{R}^{22}$  es hidrógeno, alcanos de cadena lineal o cadena ramificada; n, m y x es independientemente un entero de 1 a 500, preferentemente, un entero de 1 a  
50 300, más preferentemente, un entero de 1 a 100.

Tomando etileno por ejemplo, dependiendo de los requisitos específicos, en la etapa (1), el tiempo de contacto de los compuestos de etileno y níquel o paladio y compuestos de aluminio en disolvente inerte puede ser de 0,5 a 72 horas, el intervalo de temperatura de reacción es 0-100 grados, el intervalo de presión (significa presión manométrica) es 0,1-3 MPa (1-30 atm).

55 En la etapa (2), el polietileno oleoso altamente ramificado obtenido en la etapa (1) se hizo reaccionar con agentes reductores, o en presencia de uno o más catalizadores de reducción, se puso en contacto la poliolefina oleosa con

hidrógeno para obtener una mezcla de alcanos oleosooleosos altamente ramificados con el índice de bromo inferior a 0,5 g/100 g. El catalizador de reducción puede ser cualquier catalizador para promover el proceso de hidrogenación, preferentemente, catalizadores de hidrogenación seleccionados entre Pd/C, Pd(OH)<sub>2</sub>, PtO<sub>2</sub>, rodio, níquel, rutenio, etc. Los agentes reductores pueden ser cualquier agente que pueda reducir un doble enlace, principalmente son compuestos de borano, trietilsilano, etc.

En otra realización preferente, entre etapa (1) y etapa (2) está comprendida además una etapa de separar polietileno oleoso.

En otra realización preferente, en etapa (1), se realiza simultáneamente reacción de hidrogenación.

En otra realización preferente, la etapa (2) puede realizarse en disolvente inerte o realizarse directamente en el polietileno oleoso como disolvente; la etapa (1) puede realizarse en disolvente inerte o puede realizarse en polietileno oleoso como disolvente.

Particularmente, la etapa (2) también puede completarse mediante las siguientes formas: a) en la etapa (1), se obtiene directamente alcano oleoso altamente ramificado purgando hidrógeno simultáneamente; b) después de la etapa (1), el sistema de polimerización, sin procesar, se purga con hidrógeno, obteniendo así alcano oleoso altamente ramificado; c) después de la etapa (1), el sistema de polimerización, sin procesar, se añade con uno o más catalizadores reductores para hidrogenación, dando así al canon oleoso altamente ramificado; d) después de la etapa (1), separar el polietileno oleoso y realizar la reacción de hidrogenación.

La reacción anterior puede realizarse en disolvente inerte, preferentemente alcoholes, alcanos, hidrocarburos aromáticos e hidrocarburos halogenados. En la etapa (1), es preferente hidrocarburo saturado C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>, tal como hexano, heptano; hidrocarburos halogenados (tales como diclorometano, 1,2-dicloroetano, 1,1,2,2-tetracloroetano), hidrocarburos aromáticos (tales como tolueno, xileno). En la etapa (2), son preferentes hidrocarburos saturados C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>, tal como hexano, heptano, hidrocarburos halogenados (tales como diclorometano, 1,2-dicloroetano, 1,1,2,2-tetracloroetano), hidrocarburos aromáticos (tales como tolueno, xileno).

Además de etileno, ajustando la estructura de sustituyentes de catalizadores, el sistema catalítico puede catalizar eficientemente la polimerización de propileno o butileno para formar polímero oleoso, o contactar con cualquier combinación de etileno, propileno o butileno para lograr la reacción catalítica y para obtener un polímero oleoso. Cuando el sistema de etileno, propileno o buteno contiene alguna otra olefina C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub> (tal como hexano, octeno), no afectaría la polimerización catalítica, y el polímero resultante permanece oleoso, que es altamente ramificado, y es un polímero dendrítico o esférico. El polímero también puede hidrogenarse en la etapa (2) para obtener alcano altamente ramificado. En otra realización preferente, entre la etapa (1) y etapa (2) está comprendida además una etapa de separar el polietileno oleoso. La operación mencionada anteriormente de obtener directamente alcano altamente ramificado de etileno también se puede utilizar para estas olefinas, es decir en otra realización preferente, en la etapa (1), la reacción de hidrogenación se realiza simultáneamente; en otra realización preferente, la etapa (2) puede realizarse en disolvente inerte o puede realizarse en poliolefina oleosa como disolvente; la etapa (1) puede realizarse en disolvente inerte o poliolefina oleosa como disolvente.

Además de etileno, la otra olefina utilizada en la presente invención puede ser con un doble enlace al final u olefinas internas, que no afectaría al efecto catalítico. Olefinas internas significan el doble enlace en cualquier posición que no sea al final. En la solicitud, la olefina interna puede ser una mezcla de varios isómeros o una sola olefina interna. Por ejemplo, como para buteno, puede ser 1-C<sub>4</sub>, 2-C<sub>4</sub>, y 2-C<sub>4</sub> tienen isómeros cis e isómero trans. Como se utiliza, no se limita a 1-C<sub>4</sub> o cis-2-C<sub>4</sub> o trans-2-C<sub>4</sub>, y también puede ser una mezcla de uno o más isómeros, lo que no afectaría a la polimerización.

#### 50 Mezcla de poliolefina oleosa y alcano oleoso

Los catalizadores divulgados en la presente invención pueden aplicarse a los equipos de proceso utilizados industrialmente en la actualidad, para polimerizar todo tipo de etileno, propileno y butano, y equipo de proceso de reducción común. Se pueden utilizar tanto condiciones homogéneas como condiciones no homogéneas con catalizador cargado en portadores orgánicos o inorgánicos.

La presente invención también proporciona un polímero de etileno oleoso y su preparación. El polietileno oleoso de la invención es altamente ramificado; que significa en polietileno hay 100-500 metilos por 1000 metilenos (CH<sub>2</sub>).

En la presente invención, un método de preparación representativo comprende las etapas de:

(a) a 0-100 °C, a una presión (presión manométrica) de 0,1-3 MPa (1-30 atm), catalizar polimerización de etileno con complejos de la presente invención como catalizador de polimerización de olefinas, para formar polietileno oleoso.

Preferentemente, esta etapa comprende además un cocatalizador; preferentemente, el cocatalizador se selecciona

entre el grupo: alquilaluminios (tales como alquilaluminóxano, cloruro de dietilaluminio y dicloruro de etilaluminio); en donde la relación molar de aluminio en cocatalizador y níquel en catalizador es 10 a 5000.

5 En otra realización preferente, la etapa (a) se realiza en el disolvente seleccionado entre: tolueno, *n*-hexano, diclorometano, 1,2-dicloroetano, clorobenceno, tetrahidrofurano o sus combinaciones.

10 En una realización preferente, el cocatalizador puede ser alquilaluminóxano MAO (o alquilaluminóxano modificado MMAO), reactivos de alquilaluminio u orgánicos de boro, en donde la relación molar de cocatalizador y níquel o paladio en catalizador es 1-5000.

15 Dado que tales complejos de níquel o paladio tienen las siguientes características en el proceso de reacción: 1) se produce una eliminación  $\beta$ -H rápida para generar la poliolefina que contiene doble enlace y las especies activas que contienen enlaces Ni(Pd)-H; 2) Las especies activas que contienen enlaces Ni(Pd)-H se coordinan con  $\alpha$ -olefina e insertan para obtener el enlace Ni(Pd)-C; 3) los enlaces Ni(Pd)-C obtenidos reaccionan con etileno en el sistema para reiniciar la polimerización; 4) finalmente terminar la reacción del ciclo catalítico mediante eliminación  $\beta$ -H. Por tanto, el polímero resultante contiene muchas cadenas ramificadas, y el número de cadenas ramificadas se determina mediante la señal (área integral) de  $\text{CH}_2$  y  $\text{CH}_3$  en RMN  $^{13}\text{C}$  cuantitativamente. A medida que el ciclo catalítico termina por la eliminación de  $\beta$ -H del metal, los dobles enlaces están inevitablemente contenidos en la cadena de polímero, y las poliolefinas oleosaoleosas resultantes son altamente insaturadas. Por ejemplo, en una  
20 realización preferente, el índice de bromo del polímero oleoso resultante obtenido por polimerización de etileno catalizado con catalizador de níquel es 38 g/100 g.

25 En un método típico de la presente invención, en la etapa (a), a 0-100 °C, a la presión (presión manométrica) de 0,1-3 MPa (1-30 atm), catalizar la polimerización de propileno, butileno o cualquier combinación de etileno, propileno, butileno y otra olefina  $\text{C}_5$ - $\text{C}_{12}$  en presencia de complejos de la presente invención como catalizador de polimerización de olefinas, formando así poliolefina oleosa.

30 La presente invención también proporciona una mezcla de alcanos oleosooleosos altamente ramificados. La mezcla es el producto hidrogenado de la poliolefina oleosa, en donde la poliolefina oleosa comprende polietileno oleoso, polipropileno oleoso, polibutileno oleoso o polímero oleoso obtenido de una mezcla de los gases mencionados anteriormente con un catalizador. El peso molecular de la mezcla de alcanos oleosooleosos de la presente invención es 500-500.000 g/mol, y hay 100-500 metilos por 1000 metilenos. El alcano altamente ramificado tiene una estructura esférica o dendrítica, es decir tiene una estructura de  $\text{R}^8\text{R}^9\text{C}(\text{CH}_2)_n\text{CHR}^{10}\text{R}^{11}$  o  $\text{R}^8\text{R}^9\text{R}^{10}\text{C}(\text{CH}_2)_n\text{CR}^{10}\text{R}^{11}\text{R}^{12}$  en donde  $\text{R}^8$ - $\text{R}^{12}$  tiene una estructura de  $\text{R}^{13}\text{R}^{14}\text{CH}(\text{CH}_2)_m\text{CHR}^{15}\text{R}^{16}$  o  $\text{R}^{13}\text{R}^{14}\text{R}^{15}\text{C}(\text{CH}_2)_n\text{CR}^{15}\text{R}^{16}\text{R}^{17}$ ,  $\text{R}^{13}$ - $\text{R}^{17}$  tiene una estructura de  $\text{R}^{18}\text{R}^{19}\text{CH}(\text{CH}_2)_x\text{CHR}^{20}\text{R}^{21}$  o  $\text{R}^{18}\text{R}^{19}\text{R}^{20}\text{C}(\text{CH}_2)_x\text{CR}^{20}\text{R}^{21}\text{R}^{22}$ ,  $\text{R}^{18}$ ,  $\text{R}^{19}$ ,  $\text{R}^{20}$ ,  $\text{R}^{21}$ ,  $\text{R}^{22}$  es hidrógeno, alcanos de cadena ligera o cadena ramificada, *n*, *m* y *x* es entero de 1 a 500, preferentemente entero de 1 a 300, más preferentemente entero de 1 a 100.

40 La mezcla de alcanos altamente ramificados de la presente invención tiene alto índice de viscosidad de aproximadamente 100-300 (preferentemente aproximadamente 150-300), punto de fluidez de aproximadamente -50 °C a aproximadamente -10 °C, y la viscosidad cinemática a 100 °C de aproximadamente 5 a 100 cSt. Esta clase de mezcla de alcanos es polímero oleoso, cuyo peso molecular es aproximadamente 500 a 500.000 g/mol y el grado de ramificación (B1) es al menos 0,20.

45 Una característica significativa de la mezcla de alcanos de la presente invención es que hay aproximadamente 100 a 500 metilos por 1000 metilenos, preferentemente 200-400, que hace la mezcla de alcanos de la presente invención microscópicamente diferente de un polímero lineal normal, muestra una estructura esférica o dendrítica, y por tanto es más adecuado para uso como aceite base lubricante.

50 Además, hay aproximadamente 20-100 cadenas ramificadas etilo, aproximadamente 2-50 cadenas ramificadas propilo, aproximadamente 20-100 cadenas ramificadas butilo, aproximadamente 2-50 cadenas ramificadas pentilo y aproximadamente 20-200 cadenas ramificadas hexilo o mayores por 100 cadenas ramificadas metilo en la mezcla de alcanos de la presente invención.

55 El índice de bromo de la mezcla de alcanos de la presente invención es bajo, que satisface el requisito de aceite base. Por ejemplo, en un caso, el índice de bromo de un polímero oleoso polimerizado a partir de etileno catalizado mediante catalizador de níquel es 38 g/100 g, y después de hidrogenación, el índice de bromo se reduce a 0,38 g/100 g. En el uso de aceite lubricante base, la propiedad de tales alcanos oleosooleosos altamente ramificados es superior al aceite base comercial PAO actual, tal como índice de viscosidad de PAO comercial es aproximadamente 139, mientras que el índice de viscosidad de alcano oleoso altamente ramificado obtenido en un ejemplo de la presente invención puede llegar a 261.  
60

65 Para mejorar las propiedades físicas en consecuencia, se pueden agregar varios aditivos o potenciadores mientras se usa este tipo de alcanos saturados altamente ramificados, tal como anticongelante. Además, dicho hidrocarburo saturado altamente ramificado también puede usarse como un aditivo para mejorar las propiedades de procesamiento de resina, tal como usarse como plastificante en el procesamiento de polímeros.

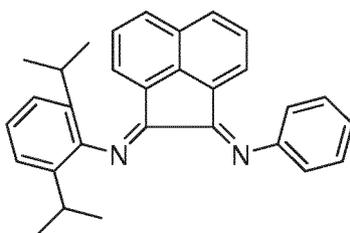
Las principales ventajas de la presente invención incluyen:

- 5 (a) Utilizando un nuevo sistema catalítico, en primer lugar, realizar de manera altamente eficiente la preparación del alcano oleoso altamente ramificado directamente a partir de etileno, lo que hace que la preparación de aceite base ya no dependa de la costosa  $\alpha$ -olefina avanzada y reduce significativamente el costo.
- (b) Tanto  $\alpha$ -olefina como olefina interna pueden aplicarse directamente para tal fin y la olefina interna se puede utilizar mejor.
- 10 (c) Evitar producir  $\alpha$ -olefina avanzada así como PAO a partir de  $\alpha$ -olefina.
- (d) Los alcanos altamente ramificados tienen un bajo índice de bromo, alto índice de viscosidad, y pueden usarse como aceite base para lubricantes avanzados o auxiliares de procesamiento.

Por referencia a una realización específica, ilustramos más en profundidad la presente invención. Debe entenderse que estas realizaciones están destinadas simplemente a ilustrar la invención y no están destinadas a limitar el alcance de la invención. Si no indicamos condiciones específicas de los métodos experimentales, siga las condiciones convencionales según las condiciones recomendadas por el fabricante. A menos que se indique otra cosa, porcentaje y partes son en peso y porcentajes en peso.

### 20 Ejemplo 1

Síntesis de ligando L1a

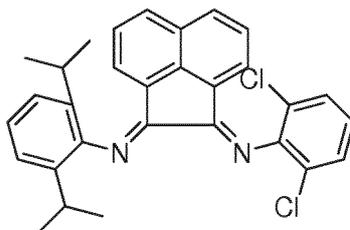


25 En un matraz ovoide de 100 ml, acenaftoquinona (3,644 g, 20 mmol), metanol (40 ml), 2,6-diisopropilanilina (4,0 ml, 20 mmol), dos gotas de ácido acético, se añadieron y la mezcla se agitó a temperatura ambiente. La reacción se controló por TLC hasta finalización. La mezcla de reacción se concentró a presión reducida, y se purificó por cromatografía en columna sobre alúmina N-neutra usando EA:PE de 1:20 a 1:10 para dar la imina individual como producto amarillo naranja (rendimiento 60 %). RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 8,21 (2 H, m), 8,01 (1 H, d), 7,82 (1 H, t), 7,41 (1 H, t), 7,27 (3 H, s), 6,64 (1 H, d), 2,84 (2 H, m), 1,18 (6 H, d), 0,90 (6 H, d).

35 En un matraz ovoide de 100 ml, la imina individual (1,708 g, 5,0 mmol), metanol (40 ml), anilina (7,5 mmol) y dos gotas de ácido acético anhidro, se añadieron. La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente. La reacción se controló por TLC hasta finalización. La mezcla de reacción se concentró a presión reducida, y se purificó por cromatografía en columna sobre alúmina N-neutra usando EA:PE = 1:15 para dar el producto amarillo naranja L1a. RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7,88-6,62 (14 H, m), 3,06 (2 H, m), 1,25-0,93 (12 H, d); RMN <sup>13</sup>C (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 161,4, 151,6, 147,0, 141,1, 135,4, 130,9, 129,1, 128,7, 128,5, 127,6, 127,4, 124,2, 124,1, 123,6, 123,3, 118,1, 77,0, 28,1, 23,4, 23,3.

### 40 Ejemplo 2

Síntesis de ligando L1b



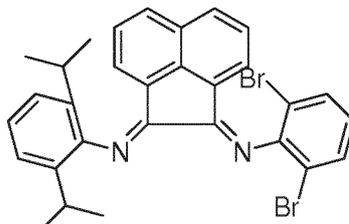
45 Siguiendo la síntesis de ligando L1a de ejemplo 1, un sólido de color naranja se obtuvo en condiciones de operación idénticas excepto que anilina se reemplazó por 2,6-dicloroanilina en la segunda etapa. RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 8,32 (1 H, d), 8,10 (1 H, d), 7,96 (1,5 H, m), 7,53 (2 H, d), 7,41 (3 H, m), 7,38 (2 H, m), 6,91 (0,5 H, m), 6,58 (1 H, t), 2,77 (2 H, m), 1,29 (2 H, d), 0,97 (10 H, d), RMN <sup>13</sup>C (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 162,2, 157,8, 146,1, 133,1, 130,7, 127,5, 124,8, 124,4, 124,3, 123,39, 123,1, 122,7, 120,7, 77,4, 77,6, 28,5, 27,9, 23,5, 22,8. IR (KBr):  $\nu$ (cm<sup>-1</sup>) = 3052, 2960,

2923, 2865, 1674, 1640, 1602, 1463, 1433, 1242, 1077, 1033, 831, 779, 760, 730; C<sub>30</sub>H<sub>26</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>(484,45): Anal. Calc. C 74,22, H 5,40, N 5,77; Encontrado C 73,99, H 5,39, N 5,65.

### Ejemplo 3

5

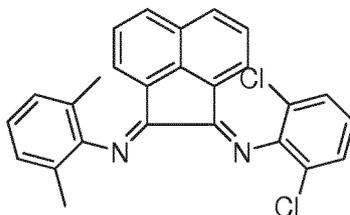
Síntesis de ligando L1c



- 10 Siguiendo la síntesis de ligando L1a en ejemplo 1, un sólido rojo naranja se obtuvo en condiciones de operación idénticas excepto que anilina se reemplazó por 2,6-dibromoanilina en la segunda etapa. RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 8,33 (1 H, d), 8,05 (1 H, d), 7,91 (2 H, m), 7,69 (1,5 H, d), 7,49 (2 H, d), 7,28 (1 H, m), 7,15 (2 H, s), 6,71 (1 H, m), 6,69 (1 H, t), 6,51 (0,5 H, d), 1,23 (2 H, d), 0,97 (10 H, d); RMN <sup>13</sup>C (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 162,2, 157,5, 149,1, 146,2, 141,2, 135,3, 134,7, 131,3, 128,9, 124,4, 120,8, 112,1, 77,0, 58,4, 28,0, 23,8, 23,1, 23,0, 18,4. IR (KBr): ν(cm<sup>-1</sup>) = 3058, 2960, 2922, 2865, 1677, 1640, 1594, 1547, 1462, 1425, 1282, 1241, 1080, 1032, 925, 831, 792, 778, 759, 725; C<sub>30</sub>H<sub>26</sub>Br<sub>2</sub>N<sub>2</sub>(574,35): Anal. Calc. C 62,74, H 4,56, N 4,88; Encontrado C 62,69, H 4,60, N 4,73.

### Ejemplo 4

20 Síntesis de ligando L1d

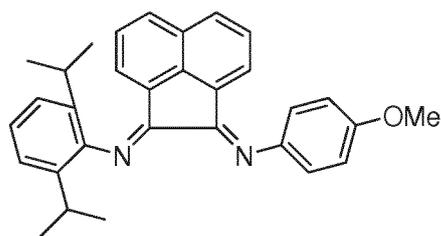


- 25 En un matraz ovoide de 100 ml, acenafthoquinona (1,822 g, 10 mmol), 2,6-dicloroanilina(1,620 g, 10 mmol), TsOH (190 mg, 1 mmol) y tolueno (50 ml), se añadieron. La mezcla de reacción se agitó a la temperatura de reflujo con separación de agua durante 3 h. La reacción se controló por TLC hasta finalización. La mezcla de reacción se enfrió, después se concentró a presión reducida, y se purificó por cromatografía en columna sobre alúmina N-neutra usando EA:PE = 1:20 para dar la imina individual como un producto naranja. RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ=8,28-6,92 (9 H, m); IR (KBr): ν(cm<sup>-1</sup>) =3059, 1734, 1651, 1600, 1590, 1558, 1279, 1233, 1151, 1072, 1028, 910, 832, 791, 778, 768, 745, 687.

- 35 En un matraz ovoide de 100 ml, la imina individual (1,631 g, 5,0 mmol), metanol (30 ml), dos gotas de ácido acético anhidro y 2,6-dimetilanilina (0,93 ml, 7,5 mmol), se añadieron. La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente. La reacción se controló por TLC hasta finalización. La mezcla de reacción se concentró a presión reducida, y se purificó por cromatografía en columna sobre alúmina N-neutra usando EA:PE = 1:15 para dar el producto amarillo naranja. RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ=8,30-6,57 (12 H, m), 2,15-1,90 (6 H, s); RMN <sup>13</sup>C (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ=162,7, 157,4, 148,8, 141,5, 131,0, 130,7, 129,3, 128,9, 128,5, 128,3, 128,1, 127,6, 124,9, 124,7, 124,5, 123,9, 123,0, 122,7, 122,3, 120,7, 77,0, 17,8, 17,6; IR (KBr): ν(cm<sup>-1</sup>) =3059, 2918, 1681, 1640, 1592, 1557, 1469, 1431, 1282, 1243, 1199, 1075, 1031, 924, 828, 774, 764, 729; Anal. Calc. C 72,73, H 4,23, N 6,52; Encontrado C 73,01, H 4,21, N 6,46.

### Ejemplo 5

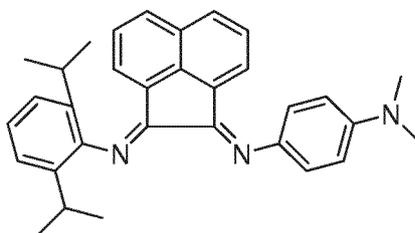
45 Síntesis de ligando L1e



5 Siguiendo la síntesis de ligando L1a en ejemplo 1, un sólido rojo naranja se obtuvo con las condiciones de operación idénticas excepto que anilina se reemplazó por p-metoxianilina en la segunda etapa. RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ =7,94-6,61 (13 H, m), 3,00-2,52 (2 H, m), 1,26-0,91 (12 H, d); RMN <sup>13</sup>C (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 161,3, 154,7, 146,9, 141,4, 135,5, 131,2, 129,4, 129,1, 129,0, 128,3, 128,0, 127,6, 126,7, 124,5, 123,8, 123,7, 123,6, 123,2, 118,5, 117,7, 77,0, 28,3, 23,5, 23,4, 23,1, 22,3; Anal. Calc. C 76,84, H 5,62, N 5,78; Encontrado C 76,63, H 5,62, N 5,73.

### 10 Ejemplo 6

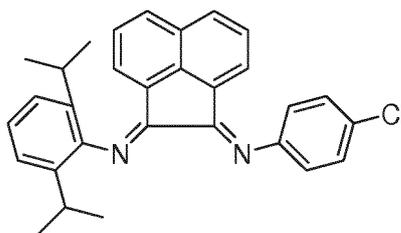
Síntesis de ligando L1f



15 Siguiendo la síntesis de ligando L1a en ejemplo 1, un sólido rojo naranja se obtuvo con las condiciones de operación idénticas excepto que anilina se reemplazó por N,N-dimetilanilina en la segunda etapa. RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ =8,18-6,58 (13 H, m), 3,04 (8 H, m), 1,22-0,91 (12 H, d); RMN <sup>13</sup>C (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 161,8, 159,2, 148,3, 147,4, 141,0, 135,6, 129,5, 129,2, 128,7, 128,3, 127,5, 124,1, 123,4, 123,3, 123,0, 120,7, 112,9, 77,0, 40,8, 28,3, 28,2, 23,7, 23,4, 23,3.

### 20 Ejemplo 7

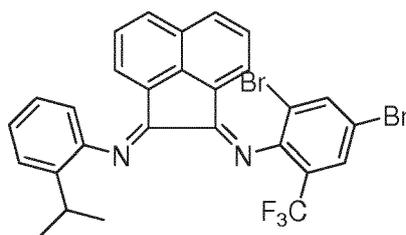
Síntesis de ligando L1g



25 Siguiendo la síntesis de ligando L1a en ejemplo 1, un sólido rojo naranja se obtuvo con las condiciones de operación idénticas excepto que anilina se reemplazó por p-cloroanilina en la segunda etapa. RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ=8,17-6,60 (13 H, m), 3,01-2,97 (2 H, m), 1,23-0,93 (12 H, d); RMN <sup>13</sup>C (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 161,4, 160,9, 150,1, 147,0, 131,1, 141,2, 129,5, 129,4, 129,1, 128,9, 128,4, 128,2, 127,8, 127,5, 124,4, 124,1, 123,7, 123,5, 123,1, 119,8, 119,2, 77,4, 77,0, 28,2, 23,5, 23,4, 23,3, 23,1; Anal. Calc. C 79,89, H 6,03, N 6,21; Encontrado C 79,82, H 6,13, N 6,07.

### 35 Ejemplo 8

Síntesis de ligando L1h

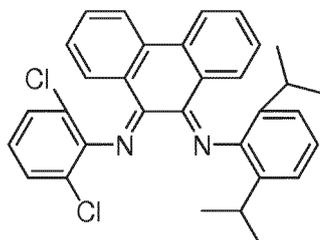


En un matraz ovoide de 100 ml, acenafloquinona (1,093 g, 6,0 mmol), metanol (40 ml), 4,6-dibromo-2-(trifluorometil)anilina (2,105 g, 6,6 mmol) y dos gotas de ácido acético anhidro, se añadieron. La mezcla de reacción se agitó a la temperatura de reflujo. La reacción se controló por TLC hasta finalización. La mezcla de reacción se concentró a presión reducida, y se añadió metanol (20 ml) al producto crudo, que se filtró después de congelar en el congelador, para obtener la imina individual como un producto rojo. RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ=6,846-8,245 (8 H, m). RMN <sup>13</sup>C (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ=187,9, 184,5, 162,8, 161,0, 147,3, 144,4, 139,0, 138,2, 132,3, 130,6, 130,2, 129,5, 129,1, 128,9, 128,6, 128,4, 128,3, 123,1, 122,6, 122,4, 121,3, 117,2, 115,5, 113,3, 77,0; Anal. Calc. C 47,24, H 1,67, N 2,90; Encontrado C 47,04, H 1,90, N 2,88. MS(ESI)(m/z): 483,7(M+1).

En un matraz ovoide de 100 ml, la imina individual (1,449 g, 3 mmol), metanol (40 ml), 2-Isopropilanilina (0,39 ml, 3,15 mmol) y dos gotas de ácido acético anhidro, se añadieron. La mezcla de reacción se agitó a la temperatura de reflujo. La reacción se controló por TLC hasta finalización. La mezcla de reacción se concentró a presión reducida, y se purificó por cromatografía en columna sobre alúmina N-neutra usando CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>:PE = 1:2 para dar el producto amarillo naranja, que después se cristalizó en metanol para dar la diimina. RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ=8,27-6,70 (12 H, m), 3,16-2,64 (1 H, m), 1,25-0,96 (6 H, m); RMN <sup>13</sup>C (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ=163,0, 147,7, 137,8, 132,7, 130,8, 128,9, 128,6, 128,4, 127,8, 126,3, 125,9, 125,4, 123,6, 121,0, 116,6, 114,1, 113,9, 77,0, 28,4, 23,0, 22,7; Anal. Calc. C 56,02, H 3,19, N 4,67; Encontrado C 56,05, H 3,20, N 4,52.

### Ejemplo 9

Síntesis de ligando L1i

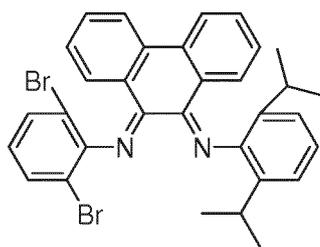


En un matraz ovoide de 250 ml, fenantreno-9,10-diona (2,0 g, 9,6 mmol), 2,6-diisopropilanilina (3,2 ml, 16,9 mmol), diez gotas de ácido fórmico anhidro y 120 ml de metanol, se añadieron. La mezcla de reacción se calentó a reflujo durante 24 h. La reacción se controló por TLC hasta finalización. La mezcla de reacción se enfrió en el congelador a -20 °C durante una noche, y se filtró para dar la imina individual como producto verde. RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ =8,38 (1 H, d), 8,06-7,98 (3 H, d), 7,70-7,63 (2 H, m), 7,50 (1 H, t), 7,38 (1 H, t), 7,18 (2 H, d), 7,10 (1 H, m), 2,66 (2 H, m), 1,28-1,04 (12 H, d).

En un matraz ovoide de 50 ml, la imina individual (311,4 mg, 1 mmol), metanol (25 ml), 2,6-dicloroanilina (199,4 mg, 1,2 mmol), se añadieron. La mezcla de reacción se agitó a la temperatura de reflujo. La reacción se controló por TLC hasta finalización. La mezcla de reacción se concentró a presión reducida, y se purificó por cromatografía en columna sobre alúmina N-neutra usando EA:PE = 1:50 para dar el producto escarlata, que se cristalizó en metanol para dar L1i. RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ=8,46 (1 H, d), 8,46-6,83 (14 H, m), 2,77-1,96 (2 H, m), 0,82-0,67 (12 H, d); RMN <sup>13</sup>C (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ=162,2, 158,3, 146,4, 145,3, 135,0, 134,6, 134,4, 132,7, 132,3, 129,1, 129,0, 128,0, 127,8, 127,6, 127,1, 124,4, 124,2, 124,0, 123,5, 123,4, 123,2, 77,0, 27,6, 23,8, 22,7; Anal. Calc. C 75,14, H 5,52, N 5,48; Encontrado C 74,94, H 5,49, N 5,32.

### Ejemplo 10

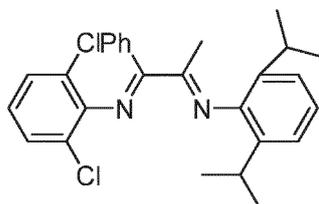
Síntesis de ligando L1j



5 Siguiendo el procedimiento en ejemplo 9, el ligando L1j se obtuvo excepto que 2,6-dicloroanilina se reemplazó por 2,6-dibromoanilina en la segunda etapa. RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ=8,48-6,77 (14 H, m), 2,79-1,97 (2 H, m), 1,13-0,69 (12 H, m); RMN <sup>13</sup>C (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ=161,4, 158,0, 149,0, 145,3, 135,0, 134,6, 134,4, 132,7, 132,2, 131,3, 131,2, 129,2, 129,0, 128,0, 127,8, 127,1, 124,4, 124,2, 124,1, 123,5, 123,4, 113,3, 77,0, 27,6, 23,9, 22,9.

### Ejemplo 11

10 Síntesis de ligando L1k



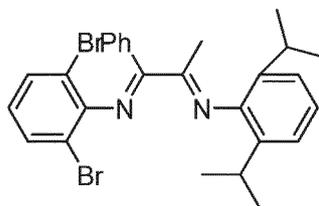
15 En un matraz ovoide de 50 ml, 1-fenilpropano-1,2-diona (1,4 ml, 10,5 mmol), 2,6-diisopropilanilina (2,2 ml, 10,5 mmol), seis gotas de ácido fórmico y metanol (3 ml), se añadieron. La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante 12 h. La reacción se controló por TLC hasta finalización. La mezcla de reacción se concentró a presión reducida, y se purificó por cromatografía en columna sobre alúmina N-neutra usando EA:PE = 1:50 para dar el producto, que se cristalizó en metanol, y después se filtró para dar la imina individual en forma de un sólido de color amarillo. RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ=8,22 (2 H, d), 7,60 (1 H, t), 7,52 (2 H, t), 7,19 (3 H, m), 2,79 (2 H, m), 2,04 (3 H, s), 1,22 (2 H, d), 1,17 (2 H, d).

25 En un matraz ovoide de 50 ml, la imina individual (307,4 mg, 1 mmol), metanol (25 ml), 2,6-dicloroanilina (178,2 mg, 1,1 mmol) y dos gotas de ácido acético, se añadieron. La mezcla de reacción se agitó a la temperatura de reflujo. La reacción se controló por TLC hasta finalización. La mezcla de reacción se concentró a presión reducida, y se purificó por cromatografía en columna sobre alúmina N-neutra usando EA:PE =1:50 para dar el producto amarillo, que se cristalizó en metanol para dar L1k. RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ=8,10-6,74 (11 H, m), 2,68-2,33 (2 H, m), 2,24-1,83 (3 H, s), 1,21-1,05 (12 H, d); RMN <sup>13</sup>C (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ=171,5, 168,1, 146,1, 145,4, 135,2, 134,6, 135,2, 134,6, 128,9, 128,7, 128,5, 127,8, 127,3, 127,2, 124,3, 123,9, 123,7, 123,2, 122,8, 77,0, 28,4, 27,6, 23,9, 23,7, 22,9, 22,6, 17,6; Anal. Calc. C 71,84, H 6,25, N 6,21; Encontrado C 72,10, H 6,52, N 5,92.

30

### Ejemplo 12

Síntesis de ligando L1l

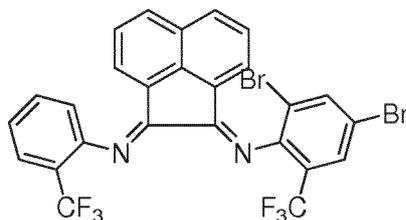


35

40 Siguiendo la síntesis de ligando L1k en ejemplo 11, un sólido rojo naranja se obtuvo con las condiciones de operación idénticas excepto que 2,6-dicloroanilina se reemplazó por 2,6-dibromoanilina en la segunda etapa. RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ=8,01-6,67 (11 H, m), 2,71-2,30 (2 H, m), 2,26-1,86 (3 H, s), 1,22-1,07 (12 H, d); RMN <sup>13</sup>C (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ=170,7, 168,4, 147,8, 146,2, 134,7, 131,7, 131,6, 129,1, 128,7, 127,7, 127,2, 125,2, 123,8, 122,8, 119,3, 113,1, 77,0, 28,4, 23,0, 22,7, 27,7, 17,8; MS(ESI)(m/z): 541(M+1).

### Ejemplo 13

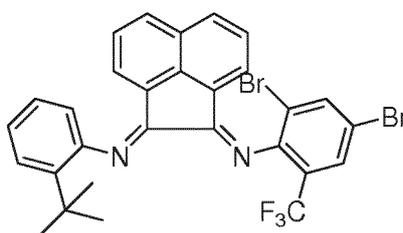
45 Síntesis de ligando L1m



5 Siguiendo el procedimiento en ejemplo 8, el ligando L1m se obtuvo excepto que *o*-isopropilanilina se reemplazó por *o*-trifluorometilanilina en la segunda etapa. RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ=8,27-6,62 (12 H, m).

#### Ejemplo 14

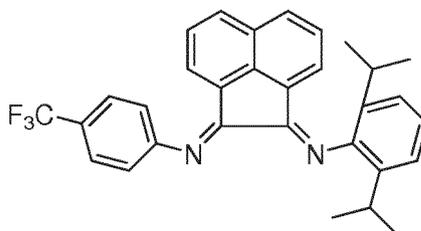
10 Síntesis de ligando L1n



15 Siguiendo el procedimiento en ejemplo 8, el ligando L1n se obtuvo excepto que *o*-isopropilanilina se reemplazó por *o*-*tert*-butil-anilina en la segunda etapa. RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ= 8,26-6,50 (12 H, m), 1,33-1,02 (9 H, m); Anal. Calc. C 56,70, H 3,45, N 4,56; Encontrado C 56,56, H 3,33, N 4,32.

#### Ejemplo 15

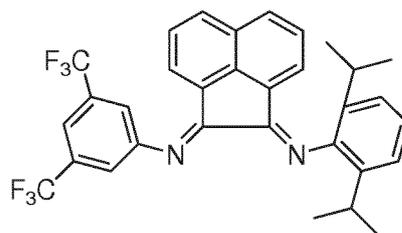
20 Síntesis de ligando L1o



25 Siguiendo el procedimiento en ejemplo 1, el ligando L1o se obtuvo excepto que anilina se reemplazó por *p*-trifluorometilanilina en la segunda etapa. RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ =7,94-6,61 (13 H, m), 3,00-2,52 (2 H, m), 1,26-0,91 (12 H, d); RMN <sup>13</sup>C (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 161,3, 154,7, 146,9, 141,4, 135,5, 131,2, 129,4, 129,1, 129,0, 128,3, 128,0, 127,6, 126,7, 124,5, 123,8, 123,7, 123,6, 123,2, 118,5, 117,7, 77,0, 28,3, 23,5, 23,4, 23,1, 22,3; Anal. Calc. C 76,84, H 5,62, N 5,78; Encontrado C 76,63, H 5,62, N 5,73.

#### Ejemplo 16

30 Síntesis de ligando L1p

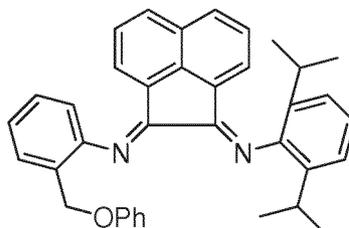


35 Siguiendo el procedimiento en ejemplo 1, el ligando L1p se obtuvo excepto que anilina se reemplazó por 3,5-bis(trifluorometil)anilina en la segunda etapa. RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ =8,08-6,47 (12 H, m), 2,98-2,48 (2 H, m),

1,24-0,88 (12 H, m); RMN  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 162,3, 161,1, 153,2, 152,8, 146,7, 146,3, 141,5, 140,8, 135,4, 134,3, 133,4, 133,0, 132,7, 131,9, 131,6, 130,8, 130,0, 129,5, 129,1, 128,9, 128,5, 128,1, 128,0, 127,7, 124,7, 124,6, 124,5, 123,9, 123,6, 123,5, 123,3, 123,2, 120,4, 119,2, 117,8, 116,3, 77,0, 28,4, 23,6, 23,5, 22,8, 22,6.

## 5 Ejemplo 17

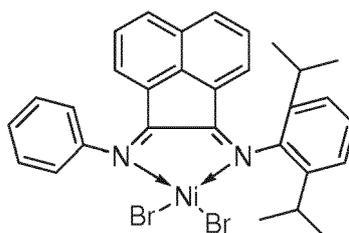
Síntesis de ligando L1q



10 Siguiendo el procedimiento en ejemplo 1, el ligando L1q se obtuvo excepto que anilina se reemplazó por o-fenoximetileno anilina en la segunda etapa. RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  =7,93-6,44(18 H, m), 5,03(2 H, s), 2,82(2 H, m), 1,14-0,84(12 H, d); RMN  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 161,5, 161,2, 158,3, 150,5, 146,9, 141,1, 135,4, 130,9, 129,5, 129,1, 128,9, 127,7, 125,2, 124,3, 124,0, 123,4, 123,3, 120,4, 117,6, 113,9, 77,0, 66,6, 50,7, 28,3, 23,2, 23,1.

## 15 Ejemplo 18

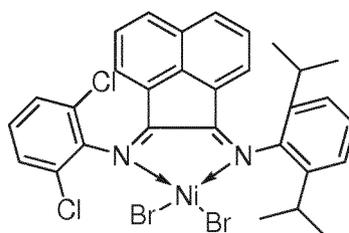
Síntesis de complejo 1a



20 En una caja de guantes, a un tubo Schlenk de 50 ml se añadió  $\text{NiBr}_2(\text{DME})$  (1 mmol) y después L1a (1,05 mmol). Después de purgarse con nitrógeno tres veces, se añadió diclorometano (20 ml). La reacción se agitó durante una noche. La mezcla de reacción se transfirió a otro tubo Schlenk de 50 ml mediante una aguja de doble extremo y se concentró. Después el residuo se lavó con una mezcla de diclorometano (2 ml) y n-hexano (20 ml) 2-3 veces y se filtró. El sólido se secó *al vacío*. Lavar el tubo Schlenk en la caja de guantes con hexano y después se filtró, y el sólido se recogió como un producto rojo. Anal. Calc. Para  $\text{C}_{30}\text{H}_{28}\text{Br}_2\text{N}_2\text{Ni}$ : C, 56,74; H, 4,44; N, 4,41. Encontrado: C, 56,14; H, 4,65; N, 4,25.

## 30 Ejemplo 19

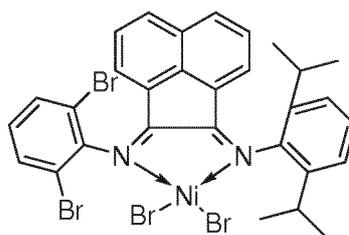
Síntesis de complejo 1b



35 Un complejo pardo rojizo se obtuvo mediante el mismo procedimiento que ejemplo 18 excepto que ligando L1a se reemplazó por ligando L1b, rendimiento 85 %. Anal. Calc. Para  $\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{Br}_2\text{Cl}_2\text{N}_2\text{Ni}$ : C, 51,19; H, 3,72; N, 3,98. Encontrado: C, 51,25; H, 3,64; N, 3,64.

## 40 Ejemplo 20

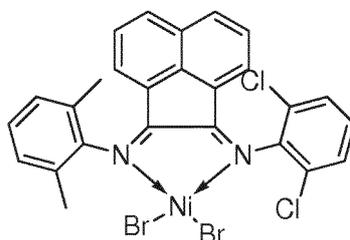
Síntesis de complejo 1c



Un complejo pardo rojizo se obtuvo mediante el mismo procedimiento que ejemplo 18 excepto que ligando L1a se reemplazó por ligando L1c, rendimiento 90 %. Anal. Calc. Para  $C_{30}H_{26}Br_4N_2Ni$ : C, 45,45; H, 3,31; N, 3,53. Encontrado: C, 45,82; H, 3,30; N, 3,30.

### Ejemplo 21

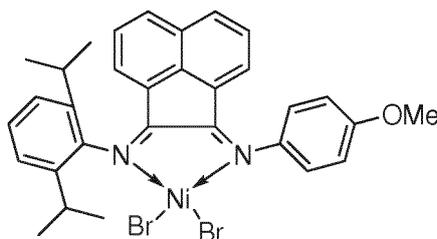
Síntesis de complejo 1d



Un complejo pardo rojizo se obtuvo mediante el mismo procedimiento que ejemplo 18 excepto que ligando L1a se reemplazó por ligando L1d, rendimiento 72 %. Anal. Calc. Para  $C_{26}H_{18}Br_2Cl_2N_2Ni$ : C, 48,20; H, 2,80; N, 4,32. Encontrado: C, 47,58; H, 2,99; N, 4,02.

### Ejemplo 22

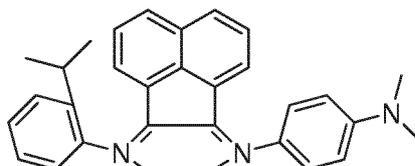
Síntesis de complejo 1e



Un complejo pardo rojizo se obtuvo mediante el mismo procedimiento que ejemplo 18 excepto que ligando L1a se reemplazó por ligando L1e, rendimiento 30 %. Anal. Calc. C 55,98, H 4,55, N 4,21. Encontrado: C 56,24, H 4,71, N 3,94.

### Ejemplo 23

Síntesis de complejo 1f

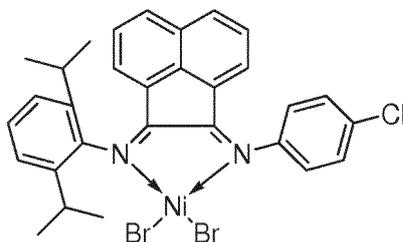


Un complejo pardo rojizo se obtuvo mediante el mismo procedimiento que ejemplo 18 excepto que ligando L1a se reemplazó por ligando L1f, rendimiento 60 %. Anal. Calc. C 56,68, H 4,90, N 6,20. Encontrado: C 56,93, H 5,13, N 5,91.

**Ejemplo 24**

Síntesis de complejo 1g

5



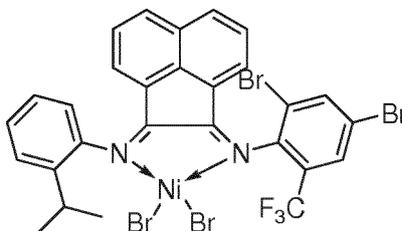
Un complejo pardo rojizo se obtuvo mediante el mismo procedimiento que ejemplo 18 excepto que ligando L1a se reemplazó por ligando L1g, rendimiento 31 %. Anal. Calc. C 53,82, H 4,06, N 4,18. Encontrado: C 54,41, H 4,07, N 3,92.

10

**Ejemplo 25**

Síntesis de complejo 1h

15



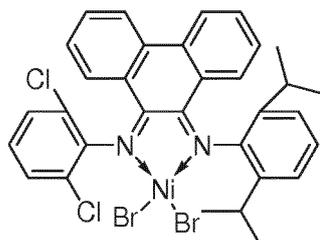
Un complejo pardo rojizo se obtuvo mediante el mismo procedimiento que ejemplo 18 excepto que ligando L1a se reemplazó por ligando L1h, rendimiento 75 %. Anal. Calc. C 41,07, H 2,34, N 3,42. Encontrado: C 41,34, H 2,54, N 3,92.

20

**Ejemplo 26**

Síntesis de complejo 1i

25

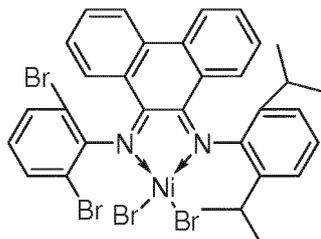


Un complejo pardo rojizo se obtuvo mediante el mismo procedimiento que ejemplo 18 excepto que ligando L1a se reemplazó por ligando L1i, rendimiento 20 %. Anal. Calc. C 52,65, H 3,87, N 3,84. Encontrado: C 52,90, H 3,98, N 3,92.

30

**Ejemplo 27**

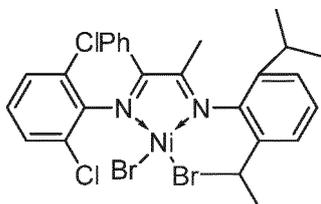
Síntesis de complejo 1j



Un complejo pardo rojizo se obtuvo mediante el mismo procedimiento que ejemplo 18 excepto que ligando L1a se reemplazó por ligando L1j, rendimiento 30 %. Anal. Calc. C 46,93, H 3,45, N 3,42. Encontrado: C 46,50, H 3,23, N 3,32.

### Ejemplo 28

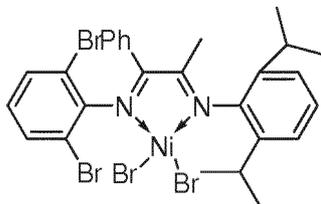
Síntesis de complejo 1k



Un complejo pardo rojizo se obtuvo mediante el mismo procedimiento que ejemplo 18 excepto que ligando L1a se reemplazó por ligando L1k, rendimiento 15 %. Anal. Calc. C 48,41, H 4,21, N 4,18. Encontrado: C 48,20, H 4,00, N 4,02.

### Ejemplo 29

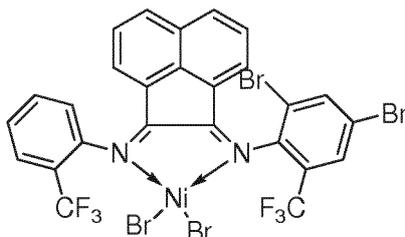
Síntesis de complejo 1l



Un complejo pardo rojizo se obtuvo mediante el mismo procedimiento que ejemplo 18 excepto que ligando L1a se reemplazó por ligando L1l, rendimiento 10 %. Anal. Calc. C 42,74, H 3,72, N 3,69. Encontrado: C 42,50, H 3,56, N 3,52.

### Ejemplo 30

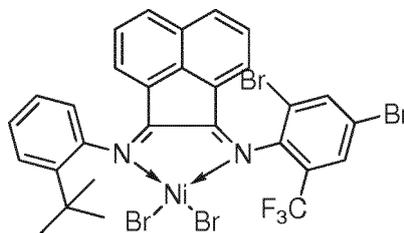
Síntesis de complejo 1m



Un complejo pardo rojizo se obtuvo mediante el mismo procedimiento que ejemplo 18 excepto que ligando L1a se reemplazó por ligando L1m, rendimiento 60 %. Anal. Calc. C 36,97, H 1,43, N 3,32. Encontrado: C 36,87, H 1,32, N 3,22.

**Ejemplo 31**

Síntesis de complejo 1n



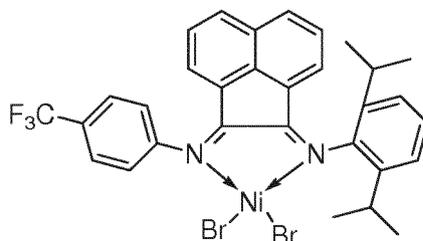
5

Un complejo pardo rojizo se obtuvo mediante el mismo procedimiento que ejemplo 18 excepto que ligando L1a se reemplazó por ligando L1n, rendimiento 50 %. Anal. Calc. C 41,82, H 2,54, N 3,36. Encontrado: C 41,90, H 2,40, N 3,42.

10

**Ejemplo 32**

Síntesis de complejo 1o



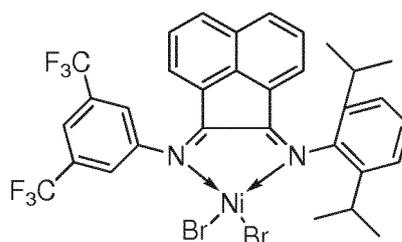
15

Un complejo pardo rojizo se obtuvo mediante el mismo procedimiento que ejemplo 18 excepto que ligando L1a se reemplazó por ligando L1o, rendimiento 35 %. Anal. Calc.: C, 52,96; H, 3,87; N, 3,98. Encontrado: C, 53,15; H, 3,93; N, 4,12.

20

**Ejemplo 33**

Síntesis de complejo 1p



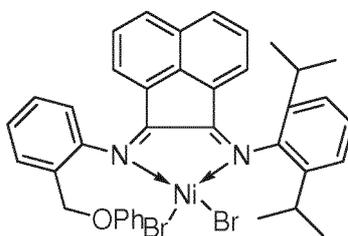
25

Un complejo pardo rojizo se obtuvo mediante el mismo procedimiento que ejemplo 18 excepto que ligando L1a se reemplazó por ligando L1p, rendimiento 70 %. Anal. Calc.: C, 49,85; H, 3,40; N, 3,63. Encontrado: C, 49,80; H, 3,38; N, 3,57.

30

**Ejemplo 34**

Síntesis de complejo 1q



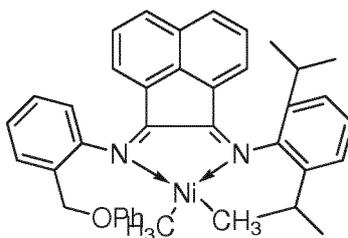
35

Un complejo pardo rojizo se obtuvo mediante el mismo procedimiento que ejemplo 18 excepto que ligando L1a se reemplazó por ligando L1q, rendimiento 70 %. Anal. Calc.: C, 59,96; H, 4,62; N, 3,78. Encontrado: C, 60,80; H, 4,96; N, 3,62.

5

**Ejemplo 35**

Síntesis de complejo 1r

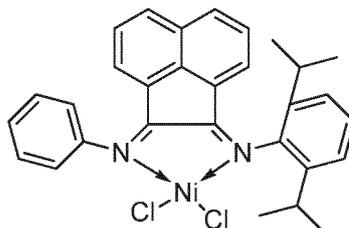


10

Hacer reaccionar complejo 1q con bromuro de metilmagnesio, para obtener complejo 1r. Anal. Calc.: C, 76,61; H, 6,59; N, 4,58. Encontrado: C, 77,01; H, 6,89; N, 4,89.

15 **Ejemplo 36**

Síntesis de complejo 1t

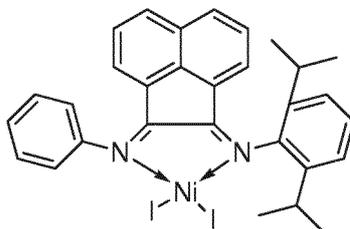


20

Complejo 1t obtuvo mediante el mismo procedimiento que ejemplo 18 excepto que (DME)NiBr<sub>2</sub> se reemplazó por (DME)NiCl<sub>2</sub>. Anal. Calc. C 65,97, H 5,17, N 5,13. Encontrado: C 65,81, H 5,00, N 5,02.

25 **Ejemplo 37**

Síntesis de complejo 1u

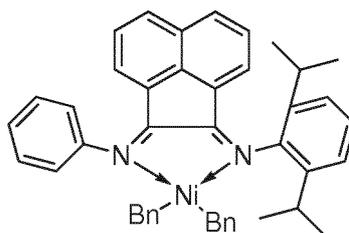


30

Complejo 1u se obtuvo mediante el mismo procedimiento que ejemplo 18 excepto que (DME)NiBr<sub>2</sub> se reemplazó por (DME)NiI<sub>2</sub>. Anal. Calc. C 49,42, H 3,87, N 3,84. Encontrado: C 49,85, H 4,12, N 4,00.

35 **Ejemplo 38**

Síntesis de complejo 1v



Hacer reaccionar complejo 1a con bromuro de bencilmagnesio para obtener complejo 1v. Anal. Calc. C 80,37, H 6,44, N 4,26. Encontrado: C 80,90, H 6,85, N 4,40.

5

**Ejemplo 39**

Un matraz Schlenk (200 ml) se purgó primeramente con nitrógeno, después se hizo vacío y después se purgó con etileno. En atmósfera de etileno, se añadieron 25 ml de DCE y después  $\text{AlEt}_2\text{Cl}$  (0,9 M en tolueno, 0,30 ml). Después complejo **1a** (5  $\mu\text{mol}$ ) se añadió a 60 °C y a 1 atm y la mezcla de reacción se agitó durante 30 min. Cuando la reacción se completó, se detuvo la purga de etileno y se concentró la mezcla de reacción. El residuo se purificó por columna de gel de sílice con éter de petróleo. El filtrado se concentró para obtener polietileno oleoso. Actividad:  $3,0 \times 10^6$  g/mol·h·atm. RMN  $^1\text{H}$  250 Me/1000  $\text{CH}_2$ . Índice de bromo: 38 g/100 g. Peso molecular ( $M_n$ ): 2000 g/mol.

10

**Ejemplo 40**

Repetir el procedimiento de ejemplo 39, la diferencia es el uso de complejo 1b (2  $\mu\text{mol}$ ) en lugar de complejo 1a, y se añadió cocatalizador  $\text{AlEt}_2\text{Cl}$  (0,22 ml, 0,9 M en tolueno).

20 Resultado: se obtuvieron 7,0 g de polietileno oleoso. Actividad:  $7,0 \times 10^6$  g/mol·h·atm. Índice de bromo: 33 g/100 g.  $M_n$ : 50.000 g/mol.

**Ejemplo 41**

25 Repetir el procedimiento de ejemplo 39, la diferencia es el uso de complejo 1c (2  $\mu\text{mol}$ ) en lugar de complejo 1a.

Resultado: 9,0 g de polietileno oleoso. Actividad:  $9,0 \times 10^6$  g/mol·h·atm, índice de bromo 35 g/100 g.  $M_{w, \text{GPC}}$  4.570 g/mol,  $M_{w, \text{LLS}}$  46.400 g/mol. Se ha de observar que la relación de  $M_w$ , LLS y  $M_w$ , GPC alcanzó 10:1, que indicó que la estructura del polietileno altamente ramificado es esférica.

30

**Ejemplo 42**

Repetir el procedimiento de ejemplo 39, la diferencia es el uso de complejo 1d (5  $\mu\text{mol}$ ) en lugar de complejo 1a.

35 Resultado: se obtuvieron 2,5 g de polietileno oleoso. Actividad:  $1,0 \times 10^6$  g/mol·h·atm. RMN  $^1\text{H}$  260 Me/1000  $\text{CH}_2$ .

**Ejemplo 43**

Repetir el procedimiento de ejemplo 39, la diferencia es el uso de complejo 1e (5  $\mu\text{mol}$ ) en lugar de complejo 1a.

40

Resultado: se obtuvieron 5,0 g de polietileno oleoso. Actividad:  $2,0 \times 10^6$  g/mol·h·atm, RMN  $^1\text{H}$  280 Me/1000  $\text{CH}_2$ .

**Ejemplo 44**

45 Repetir el procedimiento de ejemplo 39, la diferencia es el uso de complejo 1f (5  $\mu\text{mol}$ ) en lugar de complejo 1a.

Resultado: se obtuvieron 5,0 g de polietileno oleoso. Actividad:  $2,0 \times 10^6$  g/mol·h·atm. RMN  $^1\text{H}$  270 Me/1000  $\text{CH}_2$ . Índice de bromo 40 g/100 g.

**Ejemplo 45**

Repetir el procedimiento de ejemplo 39, la diferencia es el uso de complejo 1g (5  $\mu\text{mol}$ ) en lugar de complejo 1a.

Resultado: se obtuvieron 5,0 g de polietileno oleoso. Actividad:  $2,0 \times 10^6$  g/mol·h·atm, RMN  $^1\text{H}$  200 Me/1000  $\text{CH}_2$ .

55

**Ejemplo 46**

Repetir el procedimiento de ejemplo 39, la diferencia es el uso de complejo 1h (5  $\mu\text{mol}$ ) en lugar de complejo 1a.

Resultado: se obtuvieron 2,5 g de polietileno oleoso. Actividad:  $1,0 \times 10^6$  g/mol·h·atm, RMN  $^1\text{H}$  280 Me/1000 CH<sub>2</sub>. Índice de bromo: 60 g/100 g.

5 **Ejemplo 47**

Repetir el procedimiento de ejemplo 39, la diferencia es el uso de complejo 1i (1 μmol) en lugar de complejo 1a y el tiempo de polimerización es 5 min.

10 Resultado: se obtuvieron 4,2 g de polietileno oleoso. Actividad:  $5,0 \times 10^7$  g/mol·h·atm, RMN  $^1\text{H}$  200 Me/1000 CH<sub>2</sub>. Mn: 110.000 g/mol.

**Ejemplo 48**

15 Repetir el procedimiento de ejemplo 39, la diferencia es el uso de complejo 1j (1 μmol) en lugar de complejo 1a.

Resultado: se obtuvieron 10,0 g de polietileno oleoso. Actividad:  $4,0 \times 10^6$  g/mol·h·atm, RMN  $^1\text{H}$  200 Me/1000 CH<sub>2</sub>. Índice de bromo: 30 g/100 g. Mn: 120.000 g/mol.

20 **Ejemplo 49**

Repetir el procedimiento de ejemplo 39, la diferencia es el uso de complejo 1k (1 μmol) en lugar de complejo 1a.

25 Resultado: se obtuvo polietileno oleoso. Actividad:  $5,0 \times 10^6$  g/mol·h·atm. RMN  $^1\text{H}$  110 Me/1000 CH<sub>2</sub>. Índice de bromo: 25 g/100 g.

**Ejemplo 50**

30 Repetir el procedimiento de ejemplo 39, la diferencia es el uso de complejo 1l (5 μmol) en lugar de complejo 1a.

Resultado: se obtuvo polietileno oleoso. Actividad:  $6,0 \times 10^6$  g/mol·h·atm, RMN  $^1\text{H}$  130 Me/1000 CH<sub>2</sub>.

**Ejemplo 51**

35 Repetir el procedimiento de ejemplo 39, la diferencia es el uso de complejo 1m (5 μmol) en lugar de complejo 1a.

Resultado: se obtuvo polietileno oleoso. Actividad:  $4,5 \times 10^6$  g/mol·h·atm, RMN  $^1\text{H}$  190 Me/1000 CH<sub>2</sub>. Índice de bromo 40 g/100 g.

40 **Ejemplo 52**

Repetir el procedimiento de ejemplo 39, la diferencia es el uso de complejo 1n (1 μmol) en lugar de complejo 1a.

45 Resultado: se obtuvo polietileno oleoso. Actividad:  $8 \times 10^6$  g/mol·h·atm, RMN  $^1\text{H}$  165 Me/1000 CH<sub>2</sub>.

**Ejemplo 53**

Repetir el procedimiento de ejemplo 39, usando complejo 1o (5 μmol) en lugar de complejo 1a.

50 Resultado: se obtuvo polietileno oleoso. Actividad:  $2,0 \times 10^6$  g/mol·h·atm, RMN  $^1\text{H}$  280 Me/1000 CH<sub>2</sub>. Índice de bromo 55 g/100 g.

**Ejemplo 54**

55 Repetir el procedimiento de ejemplo 39, la diferencia es el uso de complejo 1p (5 μmol) en lugar de complejo 1a.

Resultado: se obtuvo polietileno oleoso. Actividad:  $2,0 \times 10^6$  g/mol·h·atm, RMN  $^1\text{H}$  320 Me/1000 CH<sub>2</sub>.

**Ejemplo 55**

60 Repetir el procedimiento de ejemplo 39, la diferencia es el uso de complejo 1q (5 μmol) en lugar de complejo 1a.

Resultado: se obtuvo polietileno oleoso. Actividad:  $1,0 \times 10^6$  g/mol·h·atm, RMN  $^1\text{H}$  300 Me/1000 CH<sub>2</sub>.

65 **Ejemplo 56 (catalizador de alquilníquel)**

Repetir el procedimiento de ejemplo 39, la diferencia es el uso de complejo 1r (5  $\mu$ mol) en lugar de complejo 1a, y añadir cocatalizador MMAO (0,30 ml, 1,9 M).

Resultado: se obtuvo polietileno oleoso. Actividad:  $8,0 \times 10^6$  g/mol·h·atm, RMN  $^1\text{H}$  150 Me/1000  $\text{CH}_2$ .

5

#### **Ejemplo 57(disolvente tolueno)**

Repetir el procedimiento de ejemplo 39, la diferencia es el uso de complejo 1j (5  $\mu$ mol) en lugar de complejo 1a y tolueno como disolvente.

10

Resultado: se obtuvo polietileno oleoso. Actividad:  $5,0 \times 10^6$  g/mol·h·atm. Índice de bromo 40 g/100 g. Mn: 200.000 g/mol.

#### **Ejemplo 58 (disolvente hexano)**

15

Repetir el procedimiento de ejemplo 39, la diferencia es el uso de complejo 1j (5  $\mu$ mol) en lugar de complejo 1a y hexano como disolvente.

Resultado: se obtuvo polietileno oleoso. Actividad:  $1 \times 10^6$  g/mol·h·atm, Mn 125. 000 g/mol.

20

#### **Ejemplo 59 (disolvente clorobenceno)**

Repetir el procedimiento de ejemplo 39, la diferencia es el uso de complejo 1j (5  $\mu$ mol) en lugar de complejo 1a y clorobenceno como disolvente.

25

Resultado: se obtuvo polietileno oleoso. Actividad:  $1 \times 10^6$  g/mol·h·atm, índice de bromo 50 g/100 g.

#### **Ejemplo 60 (disolvente diclorometano)**

30

Repetir el procedimiento de ejemplo 39, la diferencia es el uso de complejo 1j (5  $\mu$ mol) en lugar de complejo 1a y DCM como disolvente, la temperatura es 20 °C.

Resultado: se obtuvo polietileno oleoso. Actividad:  $5 \times 10^6$  g/mol·h·atm, índice de bromo 30 g/100 g.

35

#### **Ejemplo 61 (cocatalizador: MMAO)**

Repetir el procedimiento de ejemplo 39, la diferencia es el uso de complejo 1j (5  $\mu$ mol) en lugar de complejo 1a y añadir cocatalizador MMAO (0,30 ml, 1,9 M).

40

Resultado: se obtuvo polietileno oleoso. Actividad:  $6 \times 10^6$  g/mol·h·atm, Índice de bromo: 35,6 g/100 g. RMN  $^1\text{H}$  200 Me/1000  $\text{CH}_2$ . Mn 350. 000 g/mol

#### **Ejemplo 62 (cocatalizador: MAO)**

45

Repetir el procedimiento de ejemplo 39, la diferencia es el uso de complejo 1j (5  $\mu$ mol) en lugar de complejo 1a y añadir cocatalizador MAO (0,30 ml, 1,5 M).

Resultado: se obtuvo polietileno oleoso. Actividad:  $7,0 \times 10^6$  g/mol·h·atm, Índice de bromo: 37 g/100 g. RMN  $^1\text{H}$  180 Me/1000  $\text{CH}_2$ . Mn 400. 000 g/mol

50

#### **Ejemplo 63 (80 °C)**

Repetir el procedimiento de ejemplo 39, la diferencia es que la temperatura es 80 °C.

55

Resultado: se obtuvo polietileno oleoso. Actividad:  $1 \times 10^6$  g/mol·h·atm, Índice de bromo 50 g/100 g. RMN  $^1\text{H}$  480 Me/1000  $\text{CH}_2$ . Mn: 1. 000 g/mol.

#### **Ejemplo 64 (20 °C)**

60

Repetir el procedimiento de ejemplo, la diferencia es que la temperatura es 20 °C.

Resultado: se obtuvo polietileno oleoso. Actividad:  $7 \times 10^6$  g/mol·h·atm, Índice de bromo 30,8 g/100 g. RMN  $^1\text{H}$  120 Me/1000  $\text{CH}_2$ . Mn: 5.000 g/mol.

65

#### **Ejemplo 65 (presión 3 atm)**

- Una autoclave Parr de 300 ml se seca *al vacío* a 120 °C durante una noche. Después a 80 °C, se purgó con nitrógeno y se añadió DCE (100 ml), y cocatalizador AlEt<sub>2</sub>Cl (1,0 ml, 0,9 M). La reacción se agitó durante 10 min, y después se añadió complejo 1a (5 μmol). Después de eso la autoclave se carga con etileno (3 atm) inmediatamente. Después de 30 min, se purgó el etileno. La mezcla de reacción se concentró y se purificó por columna de gel de sílice con éter de petróleo. El filtrado se concentró para obtener polietileno oleoso. Actividad: 6×10<sup>6</sup> g/mol·h·atm, índice de bromo 39,8 g/100 g. Mn 10.000 g/mol.

**Ejemplo 66 (presión 5 atm)**

- 10 Repetir el procedimiento de ejemplo 65, la diferencia es que la presión de etileno es 5 atm, el disolvente es tolueno, y la temperatura de polimerización es 100 °C.

Resultado: se obtuvo polietileno oleoso. Actividad: 3×10<sup>6</sup> g/mol·h·atm, RMN <sup>1</sup>H 100 Me/1000 CH<sub>2</sub>. Mn: 20.000 g/mol.

15 **Ejemplo 67 (cloruro de níquel)**

Repetir el procedimiento de ejemplo 39, la diferencia es el uso de complejo 1t en lugar de complejo 1a y añadir MMAO (0,30 ml, 1,9 M) como cocatalizador.

- 20 Resultado: se obtuvo polietileno oleoso. Actividad: 1×10<sup>6</sup> g/mol·h·atm.

**Ejemplo 68 (yoduro de níquel)**

- 25 Repetir el procedimiento de ejemplo 39, la diferencia es el uso de complejo 1u en lugar de complejo 1a y añadir MAO (0,30 ml, 1,5 M) como cocatalizador.

Resultado: se obtuvo polietileno oleoso. Actividad: 1×10<sup>6</sup> g/mol·h·atm.

**Ejemplo 69 (Bencil níquel)**

- 30 Repetir el procedimiento de ejemplo 39, la diferencia es el uso de complejo 1v en lugar de complejo 1a.

Resultado: se obtuvo polietileno oleoso. Actividad: 5×10<sup>6</sup> g/mol·h·atm, RMN <sup>1</sup>H 250 Me/1000 CH<sub>2</sub>.

35 **Ejemplo 70 (hexahidrato perclorato de níquel)**

- 40 Un matraz Schlenk (200 ml) se purgó primero con nitrógeno tres veces y después se hizo vacío, y después se purgó con etileno. En atmósfera de etileno, 30 ml de DCE, Ni(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (5 μmol) y L1a (5,0 μmol), se añadieron, y la reacción se agitó durante 2 h. Después se añadió cocatalizador AlEt<sub>2</sub>Cl (0,9 M, 1,0 ml), y la mezcla de reacción se agitó a 1 atm a 60 °C durante 30 min. Cuando la reacción se completó, se purgó el etileno. La mezcla de reacción se concentró y se purificó por columna de gel de sílice con éter de petróleo. El filtrado se concentró para obtener polietileno oleoso. Actividad: 1,5×10<sup>6</sup> g/mol·h·atm.

**Ejemplo 71 (trifluorometanosulfonato de níquel)**

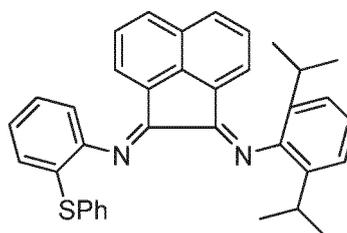
- 45 Repetir el procedimiento de ejemplo 70, la diferencia es el uso de Ni(OTf)<sub>2</sub>. Resultado: se obtuvo polietileno oleoso. Actividad: 1,5×10<sup>6</sup> g/mol·h·atm.

**Ejemplo 72 ((COD)N)**

- 50 Repetir el procedimiento de ejemplo 70, la diferencia es el uso de Ni(COD). Resultado: se obtuvo polietileno oleoso. Actividad: 1,0×10<sup>6</sup> g/mol·h·atm.

**Ejemplo 73**

- 55 Síntesis de ligando L1w

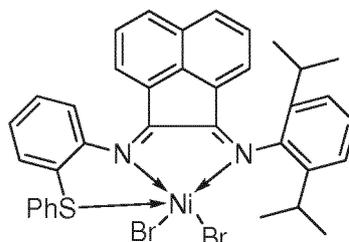


Siguiendo el procedimiento de ejemplo 1, el Ligando L1w se obtuvo excepto que se usó 2-(feniltio)anilina en lugar de anilina en la segunda etapa. RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  =7,87-6,58 (18 H, m), 3,00-2,66 (2 H, m), 1,20-0,92 (12 H, d); Anal. Calc. C 82,40, H 6,15, N 5,34; Encontrado C 82,41, H 6,13, N 5,16.

5

**Ejemplo 74**

Síntesis de complejo 1w



10

Siguiendo el procedimiento de ejemplo 18, se obtuvo complejo excepto que se usó ligando L1w en lugar de L1a. La estructura del complejo es como la figura 2. Anal. Calc. Para  $\text{C}_{36}\text{H}_{32}\text{Br}_2\text{N}_2\text{NiS}$ : C 58,18, H 4,34, N 3,77. Encontrado: C 58,05, H 4,49, N 3,71.

15

**Ejemplo 75**

Repetir el procedimiento de ejemplo 39, excepto que se usó complejo 1w en lugar de complejo 1a para polimerización de etileno para obtener 2,5 g de polietileno oleoso Actividad:  $1,0 \times 10^6$  g/mol·h·atm.

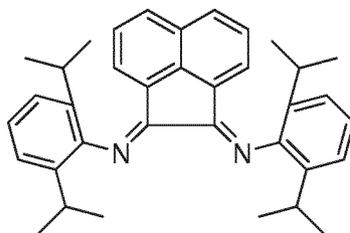
20

**Ejemplos 78-82** son ejemplos comparativos que usan catalizadores citados en la bibliografía, solo se obtuvo polietileno sólido usando tal catalizador en las mismas condiciones que ejemplo 39, 63, 64, 57, 62.

**Ejemplo 76**

25

Síntesis de ligando L1s (ligando comparativo)



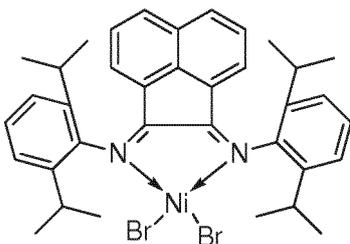
30

En un matraz ovoide de 100 ml, acenaftoquinona (1,822 g, 10 mmol), 2,6-diisopropilanilina (4,0 ml, 21 mmol) y dos gotas de ácido acético anhidro, se añadieron. La reacción se calentó a reflujo y se monitorizó por TLC hasta finalización. Una vez completada la reacción, el producto de diimina rojo naranja se obtuvo por cristalización en metanol anhidro. RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  =7,89 (2 H, d), 7,36 (2 H, t), 7,26 (6 H, s), 6,64 (2 H, d), 3,03 (4 H, m), 1,24 (12 H, d), 0,98 (12 H, d).

35

**Ejemplo 77**

Síntesis de complejo 1s



40

Siguiendo el procedimiento de ejemplo 18, un complejo pardo rojizo se obtuvo excepto que se usó ligando L1s en

lugar de L1a rendimiento 80 %. Anal. Calc. Para  $C_{36}H_{40}Br_2N_2Ni$ : C 60,12, H 5,61, N, 3,89. Encontrado: C 60,65, H 5,87, N 4,24.

**Ejemplo 78 (comparativo con ejemplo 39)**

5 Un matraz Schlenk (200 ml) se purgó primero con nitrógeno 3 veces, después se hizo vacío, y después se purgó con etileno. En atmósfera de etileno, se añadieron 25 ml DCE y después cocatalizador  $AlEt_2Cl$  (0,9 M, 0,3 ml). A 1 atm, a 60 °C, se añadió complejo 1s (5  $\mu$ mol) y la mezcla de reacción se agitó durante 30 min. Cuando la reacción se completó, se purgó el etileno. La mezcla de reacción se vertió en etanol acidificado. Después el polímero sólido precipitó y se filtró. El sólido se secó *al vacío* para obtener 2,0 g de polímero sólido. Actividad:  $0,8 \times 10^6$  g/mol·h·atm.

**Ejemplo 79 (comparativo con ejemplo 63)**

15 Un matraz Schlenk (200 ml) se purgó primero con nitrógeno 3 veces, después se hizo vacío, y después se purgó con etileno. En atmósfera de etileno, se añadieron 25 ml DCE y después cocatalizador  $AlEt_2Cl$  (0,9 M, 0,3 ml). A 1 atm, a 80 °C, se añadió complejo 1s (5  $\mu$ mol) y la mezcla de reacción se agitó durante 30 min. Cuando la reacción se completó, se purgó el etileno. La mezcla de reacción se vertió en etanol acidificado. Después el polímero sólido precipitó y se filtró. El sólido se secó *al vacío* para obtener 1,5 g de polímero sólido. Actividad:  $0,6 \times 10^6$  g/mol·h·atm.

**Ejemplo 80 (comparativo con ejemplo 64)**

20 Un matraz Schlenk (200 ml) se purgó primero con nitrógeno 3 veces, después se hizo vacío, y después se purgó con etileno. En atmósfera de etileno, se añadieron 25 ml de tolueno y después cocatalizador  $AlEt_2Cl$  (0,9 M, 0,3 ml). A 1 atm, a 20 °C, se añadió complejo 1s (5  $\mu$ mol) y la mezcla de reacción se agitó durante 30 min. Cuando la reacción se completó, se purgó el etileno. La mezcla de reacción se vertió en etanol acidificado. Después el polímero sólido precipitó y se filtró. El sólido se secó *al vacío* para obtener 7,5 g de polímero sólido. Actividad:  $3,0 \times 10^6$  g/mol·h·atm.

**Ejemplo 81 (comparativo con ejemplo 57)**

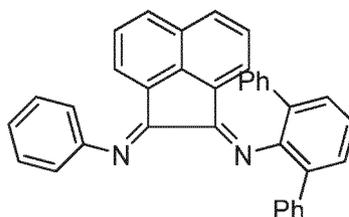
30 Un matraz Schlenk (200 ml) se purgó primero con nitrógeno 3 veces, después se hizo vacío, y después se purgó con etileno. En atmósfera de etileno, se añadieron 25 ml de tolueno y después cocatalizador  $AlEt_2Cl$  (0,9 M, 0,3 ml). A 1 atm, a 60 °C, se añadió complejo 1s (5  $\mu$ mol) y la mezcla de reacción se agitó durante 30 min. Cuando la reacción se completó, se purgó el etileno. La mezcla de reacción se vertió en etanol acidificado. Después el polímero sólido precipitó y se filtró. El sólido se secó *al vacío* para obtener 1,0 g de polímero sólido. Actividad:  $0,4 \times 10^6$  g/mol·h·atm.

**Ejemplo 82 (comparativo con ejemplo 62)**

40 Un matraz Schlenk (200 ml) se purgó primero con nitrógeno 3 veces, después se hizo vacío, y después se purgó con etileno. En atmósfera de etileno, se añadieron 25 ml DCE y después cocatalizador MAO (1,5 M, 0,3 ml). A 1 atm, a 60 °C, se añadió complejo 1s (5  $\mu$ mol) y la mezcla de reacción se agitó durante 30 min. Cuando la reacción se completó, se purgó el etileno. La mezcla de reacción se vertió en etanol acidificado. Después el polímero sólido precipitó y se filtró. El sólido se secó *al vacío* para obtener 2,0 g de polímero sólido. Actividad:  $0,8 \times 10^6$  g/mol·h·atm, no hay polietileno oleoso en el filtrado.

**Ejemplo 83**

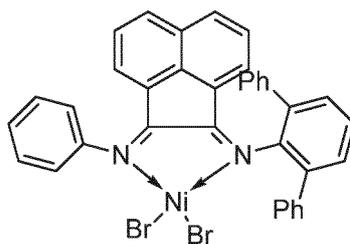
Síntesis de ligando L1x



50 Siguiendo el procedimiento de ejemplo 1, excepto que se usó 2,6-difenilaniлина en lugar de 2,6-diisopropilaniлина en la primera etapa, se obtuvo ligando L1x. Anal. Calc. C 89,23, H 4,99, N 5,78; Encontrado C 82,50, H 6,24, N 5,30.

**Ejemplo 84**

55 Síntesis de complejo 1x



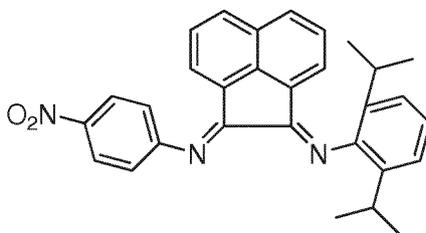
5 Siguiendo el procedimiento de ejemplo 18, excepto que se usó L1x en lugar de L1a, se obtuvo complejo 1x. Anal. Calc. C 61,50, H 3,44, N 3,98; Encontrado C 61,75, H 3,78, N 4,20.

#### Ejemplo 85

10 Siguiendo el procedimiento de ejemplo 39, excepto que se usó complejo 1x en lugar de 1a, se obtuvieron 7,6 g de polietileno oleoso. Actividad:  $3,1 \times 10^6$  g/mol·h·atm, RMN  $^1\text{H}$  160 Me/1000  $\text{CH}_2$ .

#### Ejemplo 86

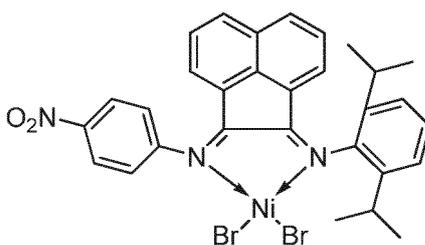
Síntesis de ligando 1y



15 Siguiendo el procedimiento de ejemplo 1, excepto que se usó 4-nitroanilina en lugar de anilina, se obtuvo L1y. RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta=8,33-6,48$ (13 H, m), 2,91-2,43(2 H, m), 1,15-0,81(12 H, m); RMN  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta=161,0, 157,7, 146,9, 144,4, 141,4, 135,3, 134,0, 131,1, 129,9, 129,1, 128,8, 127,6, 125,5, 124,7, 124,5, 123,9, 123,8, 123,6, 123,4, 123,3, 123,2, 121,8, 120,6, 118,8, 117,8, 77,0, 28,3, 23,5, 23,4, 23,3, 22,4$ .

#### Ejemplo 87

25 Síntesis de complejo 1y



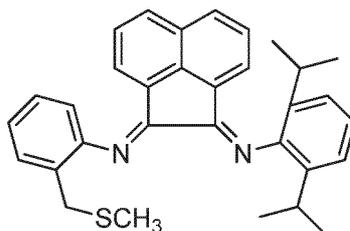
30 Siguiendo el procedimiento de ejemplo 18, excepto que se usó ligando L1y en lugar de L1a, y se obtuvo complejo 1y. Anal. Calc. C 52,98, H 4,00, N 6,18; Encontrado C 53,33, H 4,34, N 6,04.

#### Ejemplo 88

35 Siguiendo el procedimiento de ejemplo 39, excepto que se usó complejo 1y en lugar de 1a, se usó propeno en lugar de etileno y se obtuvieron 0,8 g de polipropileno oleoso. Actividad:  $3,2 \times 10^6$  g/mol·h·atm, RMN  $^1\text{H}$  260 Me/1000  $\text{CH}_2$ . Mn: 1500 g/mol.

#### Ejemplo 89

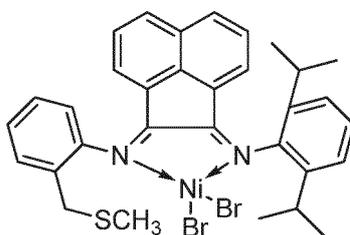
40 Síntesis de ligando 1z



5 Siguiendo el procedimiento de ejemplo 1, excepto que se usó 2-((metiltio)metil)anilina en lugar de anilina, y se obtuvo L1z. RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ =8,19-6,59 (13 H, m), 3,75 (2 H, s), 3,04 (2 H, m), 1,89 (3 H, s), 1,24-0,97 (12 H, m); Anal. Calc. C 80,63, H 6,77, N 5,88; Encontrado C 80,55, H 6,72, N 5,75.

### Ejemplo 90

10 Síntesis de complejo 1z



15 Siguiendo el procedimiento de ejemplo 18, excepto que se usó ligando L1z en lugar de L1a, y se obtuvo complejo 1z. Anal. Calc. C 55,29, H 4,64, N 4,03; Encontrado C 54,99, H 4,55, N 3,94.

### Ejemplo 91

20 Siguiendo el procedimiento de ejemplo 39, excepto que se usó complejo 1z en lugar de 1a y se usó but-2-eno en lugar de etileno, y se obtuvieron 2,5 g de polibutileno oleoso altamente ramificado. Actividad:  $1 \times 10^6$  g/mol·h·atm.

Los resultados se resumen en la Tabla 1.

Tabla 1

Compuesto	Y y Z juntos formando	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	R <sup>6</sup>	R <sup>7</sup>	Complejo	Actividad 10 <sup>6</sup> g/mol·h·atm (forma de producto)
1	Naftilo	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	H	H	H	H	1a	3,0 (aceite)
2	Naftilo	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Cl	Cl	H	H	H	1b	7,0 (aceite)
3	Naftilo	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Br	Br	H	H	H	1c	9,0 (aceite)
4	Naftilo	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Cl	Cl	H	H	H	1d	1,0 (aceite)
5	Naftilo	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	H	H	OCH <sub>3</sub>	H	1e	2,0 (aceite)
6	Naftilo	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	H	H	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	1f	2,0 (aceite)
7	Naftilo	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	H	H	Cl	H	1g	2,0 (aceite)
8	Naftilo	CF <sub>3</sub>	Br	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	Br	H	H	1h	1,0 (aceite)
9	fenantrilo	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Cl	Cl	H	H	H	1i	50 (aceite)
10	fenantrilo	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Br	Br	H	H	H	1j	4,0 (aceite)
11	Z: fenilo Y: CH <sub>3</sub>	Cl	Cl	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	H	H	1k	5,0 (aceite)
12	Z: fenilo Y: CH <sub>3</sub>	Br	Br	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	H	H	1l	6,0 (aceite)
13	Naftilo	CF <sub>3</sub>	Br	CF <sub>3</sub>	H	Br	H	H	1m	4,5 (aceite)
14	Naftilo	CF <sub>3</sub>	Br	t-Bu	H	Br	H	H	1n	8,0 (aceite)
15	Naftilo	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	H	H	cf <sub>3</sub>	H	1o	2,0 (aceite)
16	Naftilo	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	H	H	H	cf <sub>3</sub>	1p	2,0 (aceite)
17	Naftilo	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	PhOCH <sub>2</sub>	H	H	H	H	1q	1,0 (aceite)
18	Naftilo	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	PhOCH <sub>2</sub>	H	H	H	H	1 r (X es CH <sub>3</sub> )	8,0 (aceite)
19*	Naftilo	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	H	H	1s	0,8 (sólido)			
20	Naftilo	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	PhS-	H	H	H	H	1w	1,0 (aceite)
21	Naftilo	fenilo	fenilo	H	H	H	H	H	1x	3,1 (aceite)
22	Naftilo	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	H	H	no <sub>2</sub>	H	1y	3,2 (aceite)
23	Naftilo	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	CH <sub>3</sub> SCH <sub>2</sub>	H	H	H	1z	1,0 (aceite)

\*Compuesto 19 como compuesto comparativo.

**Preparación de alcano oleoso altamente ramificado por hidrogenación (mezcla de alcanos oleosooleosos)****Ejemplo 92**

5 En un matraz ovoide de 50 ml, polietileno oleoso altamente ramificado (2,5 g) obtenido en ejemplo 47, Pd/C(50 mg) y n-hexano(10 ml), se añadieron. El matraz se purgó después con hidrógeno tres veces y a presión atmosférica, la reacción se agitó durante una noche a temperatura ambiente. Detener la hidrogenación hasta que el material de partida se hidrogenó completamente determinado por RMN <sup>1</sup>H. La mezcla de reacción se filtró a través de columna de gel de sílice. El filtrado se concentró para obtener alcano oleoso altamente ramificado. Índice de bromo: 10 0,31 g/100 g. RMN <sup>1</sup>H 230 Me/1000 CH<sub>2</sub>. VI 261. Viscosidad cinética (100 °C): 7,9 cSt. Los espectros de RMN <sup>13</sup>C se muestran como Figura 1. El peso molecular es aproximadamente 110.000 g/mol. El punto de fluidez es -15 °C, punto de inflamación es 194 °C, Perdido de evaporación es 3,8 % p/p.

**Ejemplo 93 (puro)**

15 En un matraz ovoide de 50 ml, polietileno oleoso altamente ramificado (2,5 g) obtenido en ejemplo 47, y Pd/C (50 mg), se añadieron. El matraz se purgó después con hidrógeno tres veces y a presión atmosférica, la reacción se agitó durante una noche a temperatura ambiente. Detener la hidrogenación hasta que el material de partida se hidrogenó completamente determinado por RMN <sup>1</sup>H. La mezcla de reacción se filtró a través de columna de gel de sílice. El filtrado se concentró para obtener alcano oleoso altamente ramificado. Índice de bromo: 20 0,33 g/100 g. RMN <sup>1</sup>H 260 Me/1000 CH<sub>2</sub>.

**Ejemplo 94**

25 Repetir el procedimiento de ejemplo 92, excepto que se usó Pd(OH)<sub>2</sub> en lugar de Pd/C.

Resultado: se obtuvo polietileno oleoso, índice de bromo: 0,39 g/100 g.

**Ejemplo 95**

30 Repetir el procedimiento de ejemplo 92, excepto que se usó polietileno oleoso producido en ejemplo 48 como sustrato a hidrogenar.

35 Resultado: se obtuvo alcano oleoso altamente ramificado, índice de bromo: 0,38 g/100 g. RMN <sup>1</sup>H 240 Me/1000 CH<sub>2</sub>. VI: 300.

**Ejemplo 96**

40 Repetir el procedimiento de ejemplo 92, excepto que se usó en su lugar polietileno oleoso producido en ejemplo 41.

Resultado: se obtuvo alcano oleoso altamente ramificado, índice de bromo: 0,36 g/100 g.

**Ejemplo 97**

45 Repetir el procedimiento de ejemplo 39, excepto que se usó propileno en lugar de etileno para obtener polipropileno oleoso. Después repetir el procedimiento de ejemplo 92, excepto que se usó en su lugar el polipropileno oleoso.

50 Resultado: se obtuvo alcano oleoso altamente ramificado, índice de bromo: 0,10 g/100 g. Punto de fluidez: -40 °C. Punto de inflamación: 190 °C.

**Ejemplo 98**

55 Repetir el procedimiento de ejemplo 39, excepto que se usó buteno en lugar de etileno para obtener polibutileno oleoso. Después en las mismas condiciones que ejemplo 92, hidrogenar el polibutileno oleoso para obtener alcano oleoso altamente ramificado. Índice de bromo: 0,49 g/100 g.

**Ejemplo 99**

60 Repetir el procedimiento de ejemplo 39, excepto que se usó complejo 1i para catalizar la polimerización de 1-buteno en lugar de la, para obtener 3,2 g de polibutileno oleoso. Después en las mismas condiciones que ejemplo 92, hidrogenar el polibutileno oleoso para obtener alcano oleoso altamente ramificado.

Índice de bromo: 0,43 g/100 g. Punto de fluidez: -15 °C. Punto de inflamación: 200 °C. VI: 195.

**Ejemplo 100**

Repetir el procedimiento de ejemplo 39, excepto que se usó complejo la para catalizar la copolimerización de etileno y 1-buteno para obtener 5,8 g de polímero oleoso. Después en las mismas condiciones que ejemplo 92, hidrogenar el polímero oleoso para obtener alcano oleoso altamente ramificado.

5 Índice de bromo: 0,31 g/100 g. Punto de fluidez: -17 °C. Punto de inflamación: 193 °C. VI: 186.

#### Ejemplo 101

10 Repetir el procedimiento de ejemplo 47, excepto que seis reaccionar etileno con el catalizador para polimerización y purgar hidrógeno simultáneamente. Después de completar la hidrogenación, filtrar la mezcla de reacción y concentrar el filtrado para obtener alcano oleoso altamente ramificado.

Índice de bromo: 0,48 g/100 g. RMN <sup>1</sup>H 320 Me/1000 CH<sub>2</sub>. VI: 189. Punto de fluidez: -26 °C. Punto de inflamación: 190 °C.

15

#### Ejemplo 102

20 Repetir el procedimiento de ejemplo 47, excepto que después de reaccionar etileno con el catalizador para polimerización durante 30 min, a la mezcla de reacción se añadió Pd/C (50 mg) sin procesamiento y se purgó con hidrógeno. Después de completar la hidrogenación, filtrar la mezcla de reacción y concentrar el filtrado para obtener alcano oleoso altamente ramificado. RMH <sup>1</sup>H: 260 Me/1000 CH<sub>2</sub>.

#### Ejemplo 103

25 Repetir el procedimiento de ejemplo 47, excepto que después de reaccionar etileno con el catalizador para polimerización durante 30 min, la reacción se purgó directamente con hidrógeno sin procesamiento y reaccionó en atmósfera de hidrógeno hasta finalización. La mezcla de reacción se filtró y el filtrado se concentró para obtener alcano oleoso altamente ramificado. Índice de bromo: 0,34 g/100 g.

#### Ejemplo 104

30 Una autoclave Parr de 300 ml se seca *al vacío* en un baño de aceite a 120 °C durante una noche. Se purgó con nitrógeno tres veces, y después en un baño de aceite a 60 °C, se añadieron DCE (50 ml) y MMAO (1,0 ml). Después en atmósfera de hidrógeno (0,5 atm), se añadió catalizador 1b (5 µmol). Después se purgó etileno y la reacción se realizó durante 30 min. Después de eso, la reacción se enfrió y se abrió la autoclave. La mezcla de reacción se filtró y el filtrado se concentró para obtener 3,0 g de polietileno oleoso. Índice de bromo 0,48 g/100 g. RMN <sup>1</sup>H: 230 Me/1000 CH<sub>2</sub>. Punto de fluidez: -23 °C.

35

#### Ejemplo 105

40 Una autoclave Parr de 300 ml se seca *al vacío* en un baño de aceite a 120 °C durante una noche. Se purgó con nitrógeno tres veces, y después en un baño de aceite a 80 °C, se añadieron DCE (50 ml) y MMAO (1,0 ml). Después en atmósfera de hidrógeno (0,5 atm), se añadió catalizador 1b (5 µmol). Después se purgó etileno y la reacción se realizó durante 30 min. Después de eso, la reacción se enfrió y se abrió la autoclave. La mezcla de reacción se filtró y el filtrado se concentró para obtener 1,5 g de polietileno oleoso. Índice de bromo 0,28 g/100 g. RMN <sup>1</sup>H: 300 Me/1000 CH<sub>2</sub>.

45

#### Ejemplo 106

50 Una autoclave Parr de 300 ml se seca *al vacío* en un baño de aceite a 120 °C durante una noche. Se purgó con nitrógeno tres veces, y después en un baño de aceite a 80 °C, se añadieron DCE (50 ml) y AlEt<sub>2</sub>Cl (1,0 ml). Después en atmósfera de hidrógeno (0,5 atm), se añadió catalizador 1b (5 µmol). Después se purgó etileno y la reacción se realizó durante 30 min. Después de eso, la reacción se enfrió y se abrió la autoclave. La mezcla de reacción se filtró y el filtrado se concentró para obtener 1,3 g de polietileno oleoso. Índice de bromo 0,37 g/100 g. RMN <sup>1</sup>H: 450 Me/1000 CH<sub>2</sub>. Punto de fluidez: -32 °C.

55

#### Ejemplo 107

60 Una autoclave Parr de 300 ml se seca *al vacío* en un baño de aceite a 120 °C durante una noche. Se purgó con nitrógeno tres veces, y después en un baño de aceite a 45 °C, 50 ml de polietileno oleoso (Mv: 1500 g/ ml) y MMAO (1,0 ml), se añadieron. Después en atmósfera de hidrógeno (0,5 atm), se añadió catalizador 1c (5 µmol). Después, la reacción se purgó con etileno y se realizó durante 30 min. Después de eso, la reacción se enfrió y se abrió la autoclave. La mezcla de reacción se filtró y el filtrado se concentró para obtener 4,5 g de polietileno oleoso. Índice de bromo 0,39 g/100 g. RMN <sup>1</sup>H 320 Me/1000 CH<sub>2</sub>.

65

#### Ejemplo 108

Repetir el procedimiento de ejemplo 92, excepto que se usó polietileno oleoso obtenido en ejemplo 63 como sustrato para hidrogenación.

5 Resultado: se obtuvo alcano oleoso altamente ramificado, índice de bromo: 0,25 g/100 g. RMN <sup>1</sup>H 490 Me/1000 CH<sub>2</sub>.

#### **Ejemplo 109**

10 Repetir el procedimiento de ejemplo 92, excepto que se usó polietileno oleoso obtenido en ejemplo 49 como sustrato para hidrogenación.

Resultado: se obtuvo alcano oleoso altamente ramificado, índice de bromo: 0,14 g/100 g. RMN <sup>1</sup>H 110 Me/1000 CH<sub>2</sub>.

#### **Ejemplo 110**

15 Repetir el procedimiento de ejemplo 39, excepto que se usó complejo la para catalizar la copolimerización de etileno y hex-5-en-1-ol para producir 9,0 g del copolímero oleoso.

20 Después en las mismas condiciones que ejemplo 92, hidrogenar el polímero oleoso para obtener alcano oleoso altamente ramificado con grupo hidroxilo alcohólico. Índice de bromo: 0,30 g/100 g. Punto de fluidez: -30 °C. Punto de inflamación: 193 °C. VI: 180.

#### **Ejemplo 111**

25 Repetir el procedimiento de ejemplo 39, excepto que se usó complejo la para catalizar la copolimerización de etileno y dec-9-en-1-ol para producir 12,1 g de copolímero oleoso.

30 Después en las mismas condiciones que ejemplo 92, hidrogenar el polímero oleoso para obtener alcano oleoso altamente ramificado con grupo hidroxilo alcohólico. Punto de fluidez: -19 °C.

#### **Ejemplo 112**

35 Repetir el procedimiento de ejemplo 39, excepto que se usó complejo la para catalizar la copolimerización de etileno y dec-9-enoato de metilo para obtener 5,6 g de polímero oleoso.

Después en las mismas condiciones que ejemplo 92, hidrogenar el polímero oleoso para obtener alcano oleoso altamente ramificado con grupo éster. Punto de fluidez: -29 °C. VI: 190. Punto de inflamación: 198 °C.

40 No hay un número específico de grupos metilo en el polímero de alcano oleoso en ejemplo 92-112, se determina que, el número de grupos metilo correspondientes por 1000 metilenos es 160 a 350.

#### **Ejemplo 113**

45 Se hace referencia a ASTM D97 (punto de fluidez del aceite basado en petróleo) para medir el punto de fluidez del producto.

Se hace referencia a método estándar de ASTM D1500 para medir cromas.

50 Se hace referencia a método estándar de ASTM D4052 para medir densidad a 15,6 °C.

Se hace referencia a método estándar de ASTM D445 para medir viscosidad cinemática a 100 °C y 40 °C.

Se hace referencia a método estándar de ASTM D92 para medir índice de bromo.

55 Se hace referencia a método estándar de ASTM D1159 para determinar punto de inflamación.

Se hace referencia a método estándar de ASTM D664 para determinar acidez.

60 En donde, ya que el ensayo de punto de fluidez y punto de inflamación necesita más muestras, amplía la escala de polimerización en las mismas condiciones que en varios ejemplos para obtener la muestra de ensayo.

65 Los resultados se muestran en la Tabla 2. Los resultados muestran que el punto de fluidez, punto de inflamación, cromas, pérdida de evaporación del alcano oleoso altamente ramificado de la presente invención es equivalente al PAO disponible comercialmente o aceite base del Grupo III, pero el índice de viscosidad es mayor que los productos existentes, y puede mantener la viscosidad en un intervalo de temperatura mayor y es más adecuado para aceite base lubricante.

Tabla 2 resultados de ensayo de Rendimiento

ejemplo	chroma	viscosidad (cSt 100 °C)	viscosidad (cSt 40 °C)	Índice de viscosidad	Punto de fluidez (°C)	Punto de inflamabilidad (°C)	Pérdida por evaporación (% p/p)
92	<0,5	7,9	29,3	261	-15	194	3,8
93	<0,5	7,9	29,3	261	-15	194	
94	<0,5	7,9	29,3	261	-15	194	
95	<0,5	8,5	30,2	300	-17	200	
97	<0,5	4,5	20,1	150	-40	190	
98	<0,5	7,4	35,7	180			
99	<0,5	8,4	40,1	195	-15	200	
100	<0,5	7,0	32,4	186	-17	193	
101	<0,5	4,5	18,2	189	-26	190	
102	<0,5	7,9	29,3	261	-15	194	
103	<0,5	7,9	29,3	261	-15	194	
104	<0,5	4,4	17,5	190	-23		
105	<0,5	4,3	16,8	188			
106	<0,5	4,1	16,3	180	-32		3,9
107	<0,5	7,0	28,6	230			
108	<0,5	4,6	19,1	179			
110	<0,5			180	-30	193	
111	<0,5				-19		
112	<0,5			190	-29	198	
PAO (Control)	<0,5	8,0	48,0	139	-48		4,1
Aceite base del Grupo III (Control)	<0,5	4,0		120-130	-18 ~ -20		13-14

**Preparación de lubricante**

5 **Ejemplo 114**

10 Siguiendo el procedimiento de ejemplo 92, ampliar la polimerización para obtener productos derivados del petróleo para usarse como aceite base. Basándose en la calidad del aceite base, 0,2 % en peso-0,5 % en peso de copolímero de acrilato de metilo o un poliacrilato se mezcló con aceite base para producir el lubricante. El punto de fluidez del lubricante es -32 °C a -40 °C.

**Ejemplo 115**

15 Siguiendo el procedimiento de ejemplo 92, ampliar la polimerización para obtener productos derivados del petróleo para usarse como aceite base. Se mezcló copolímero de cadena larga acrilato de alquilo y acrilonitrilo (500 mg/l de productos oleosooleosos) con aceite base para producir el lubricante. El punto de fluidez del lubricante disminuyó a -20 °C ~ -30 °C.

20 **Ejemplo 116**

25 Siguiendo el procedimiento de ejemplo 97, ampliar la polimerización para obtener productos derivados del petróleo para usarse como aceite base. Basándose en la calidad del aceite base, 0,02 % en peso 2,6-di-*terc*-butil- $\alpha$ -dimetilamino-4-metilfenol como antioxidación, y 0,5 % en peso-2 % en peso las sales dodecencilsuccínicas de heptadecenil imidazolina o 0,5 % en peso -4 % en peso dinonil naftaleno sulfonato de bario, y el condensado de amina y epóxido se mezclaron con aceite base para producir el lubricante antiherrumbre y antioxidante.

**Ejemplo 117**

30 Siguiendo el procedimiento de ejemplo 97, ampliar la polimerización para obtener productos derivados del petróleo para usarse como aceite base. Basándose en la calidad del aceite base, 1 % en peso-5 % en peso multialqueniil succimida o monoalqueniil succimida o dialqueniil succimida como dispersante, 0,8 % en peso-1,3 % en peso sulfonato de calcio sintético con alto índice básico o 2 % en peso-3 % en peso alquilsalicilato de calcio como detergente, 0,1 % en peso-0,5 % en peso grasa de silicona como agente desespumante, 0,4 % en peso-0,6 % en peso de condensado de amina y epóxido como agente antiformación de crema se mezclaron con aceite base para producir un lubricante.

**Ejemplo 118**

5 Siguiendo el procedimiento de ejemplo 90, ampliar la polimerización para obtener productos derivados del petróleo para usarse como aceite base. Basándose en la calidad de la base, 0,1 % en peso-1,0 % en peso alquilnaftaleno se mezcló con aceite base para producir un lubricante.

**Ejemplo 119**

10 Siguiendo el procedimiento de ejemplo 97, ampliar la polimerización para obtener productos derivados del petróleo para usarse como aceite base. Basándose en la calidad de la base, 0,3 % en peso de fosfato como modificador de fricción se mezcló con aceite base para producir un lubricante.

**Ejemplo 120**

15 Siguiendo el procedimiento de ejemplo 97, ampliar la polimerización para obtener productos derivados del petróleo para usarse como aceite base. Basándose en la calidad de la base, 0,2 % en peso-0,5 % en peso sal de cinc de ácido dialquifosforoditioico como inhibidor de corrosión antioxidante se mezcló con aceite base para producir un lubricante.

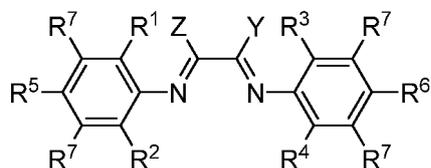
**Ejemplo 121**

20 Siguiendo el procedimiento de ejemplo 97, ampliar la polimerización para obtener productos derivados del petróleo para usarse como aceite base. Basándose en la calidad de la base, 2 % en peso-10 % en peso de oleato de etilenglicol en forma de un agente de lubricidad se mezcló con aceite base para producir un lubricante.

25 Debe entenderse que después de leer la enseñanza anterior, el experto en la materia puede realizar muchas variaciones y modificaciones que también se encuentran dentro del alcance según lo definido mediante las reivindicaciones adjuntas.

## REIVINDICACIONES

1. Un compuesto de fórmula I,



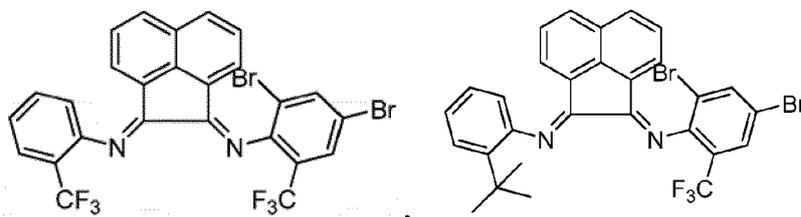
5

I

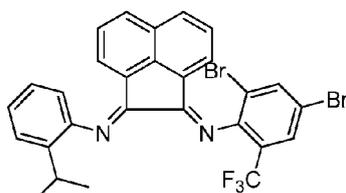
en la que,

- Z es hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, fenilo sin sustituir o sustituido;  
 Y es alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, fenilo sin sustituir o sustituido;  
 o Z e Y junto con el átomo de carbono adyacente forman un grupo sin sustituir o sustituido seleccionado entre el siguiente grupo: acenaftilo, fenantrilo y cicloalquilo C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>, en donde fenilo, acenaftilo, fenantrilo o cicloalquilo sustituidos tienen 1 a 5 sustituyentes seleccionados entre el siguiente grupo: halógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> y haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>;  
 R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> son independientemente alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, o fenilo sin sustituir o sustituido;  
 R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> son independientemente H, halógeno, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, -CH<sub>2</sub>-O-R<sub>a</sub>, -SR<sub>b</sub> o -CH<sub>2</sub>-S-R<sub>b</sub>, en donde R<sub>a</sub> y R<sub>b</sub> son independientemente alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, fenilo sin sustituir o sustituido;  
 y siempre que de R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup>, (a) R<sup>1</sup> ≠ R<sup>3</sup> y (b) R<sup>2</sup> ≠ R<sup>4</sup>;  
 y el fenilo sustituido tiene 1 a 5 sustituyentes seleccionados entre el siguiente grupo: halógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> y haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>;  
 R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> y R<sup>7</sup> son independientemente halógeno, nitro, hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> u -O-R<sub>a</sub>, en donde R<sub>a</sub> es alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, fenilo sin sustituir o sustituido; el fenilo sustituido tiene de 1 a 5 sustituyentes seleccionados entre el siguiente grupo: halógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> y haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>;  
 o el compuesto es

25



o

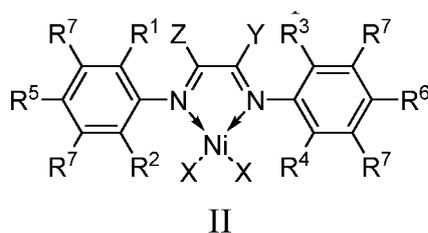


30

2. El compuesto de la reivindicación 1, en donde, R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> se seleccionan entre H, CF<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>SCH<sub>3</sub> o halógeno.

35 3. Un complejo que está formado por el compuesto de la reivindicación 1 y una o varias sales de metal divalente seleccionado entre el siguiente grupo: níquel, paladio o la combinación de los mismos.

4. El complejo de la reivindicación 3 en donde el complejo se muestra como la fórmula II:



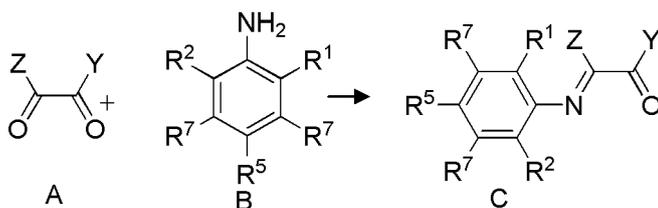
en la que,

- 5 Z, Y, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> y R<sup>7</sup> se definen como en la reivindicación 1;  
X es halógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, alilo o bencilo.

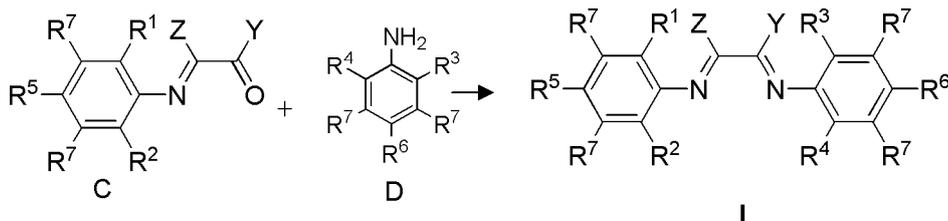
5. Un método para preparar el complejo de la reivindicación 3, que comprende una etapa de: en disolvente inerte, hacer reaccionar el compuesto de la reivindicación 1 con una o varias sales de metal divalente como precursor metálico, formando así el complejo de la reivindicación 3, en donde el precursor metálico es un compuesto de níquel divalente o un compuesto de paladio divalente.

6. El método de la reivindicación 5, en donde el precursor metálico contiene NiCl<sub>2</sub>, NiBr<sub>2</sub>, NiI<sub>2</sub>, (DME)NiBr<sub>2</sub>, PdCl<sub>2</sub>, PdBr<sub>2</sub>, Pd(OTf)<sub>2</sub>, Pd(OAc)<sub>2</sub> o la combinación de los mismos.

7. Un método para preparar compuestos de fórmula I según la reivindicación 1, que comprende las etapas de:  
(a) hacer reaccionar dicetona de fórmula A con compuestos de amina de fórmula B, para formar compuestos de fórmula C;



(b) hacer reaccionar compuestos de fórmula C con compuestos de amina de fórmula D, para formar compuestos de fórmula I;



en las que, Z, Y, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> y R<sup>7</sup> se definen como en la reivindicación 1.

8. Un método para preparar poliolefina oleosa, que comprende una etapa de:

(a) en presencia del complejo o los complejos de la reivindicación 3 como catalizador para la polimerización de olefinas, catalizar polimerización de olefinas, formando así una poliolefina oleosa.

9. El método de la reivindicación 8, que comprende además una etapa de:

(b) hidrogenar la poliolefina oleosa obtenida en la etapa (a), obteniendo así la mezcla de alcanos oleosoleosos hidrogenados.

10. El método de la reivindicación 8, en donde la poliolefina oleosa posee las siguientes características: hay 100-500 metilos por 1000 metilenos y el peso molecular es 300-500.000 g/mol.

11. El método de la reivindicación 9, en donde la mezcla de alcanos oleosoleosos posee las siguientes características: hay 100-500 metilos por 1000 metilenos y el índice de bromo es menor de 0,5 g/100 g.

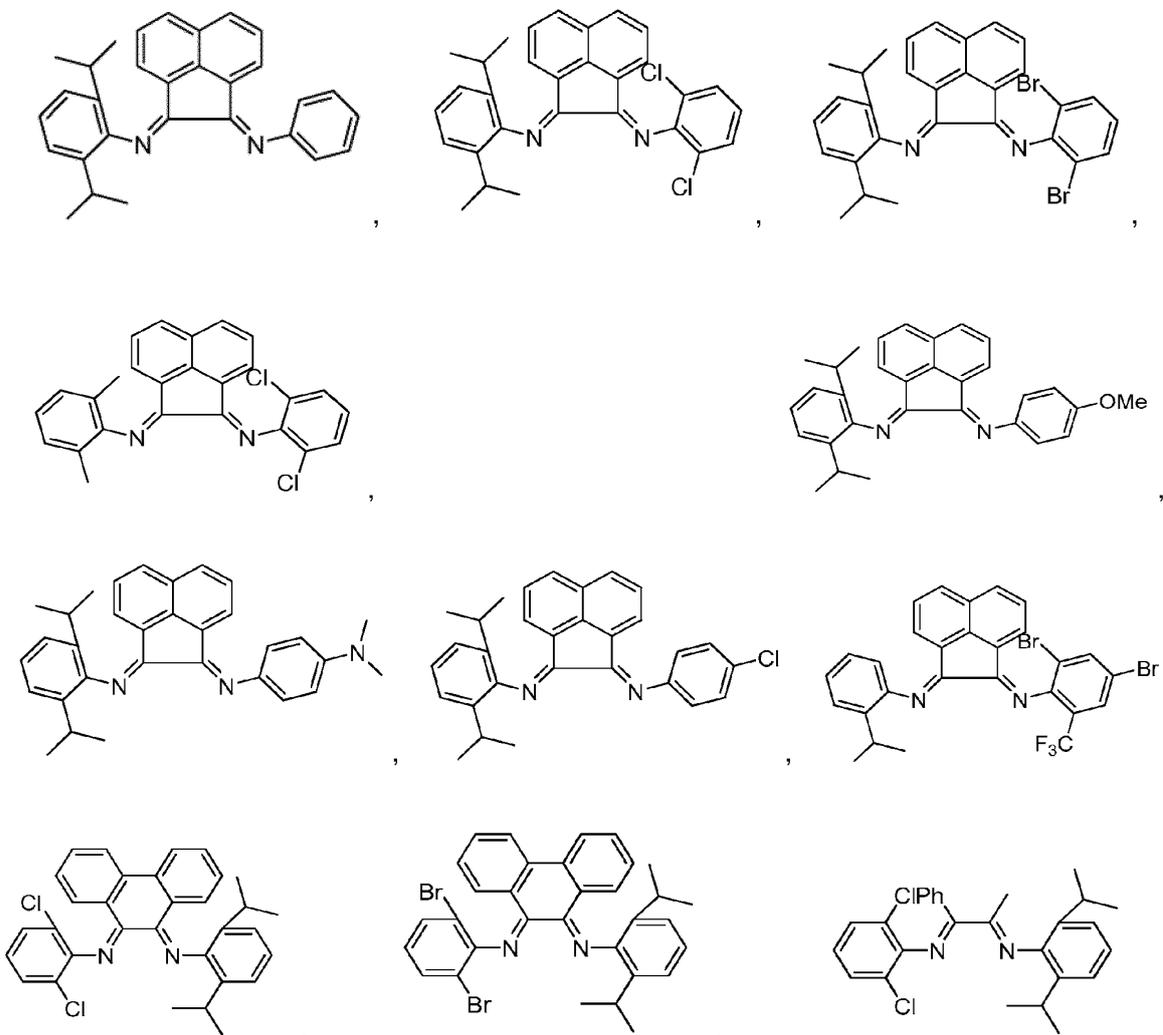
12. Un uso del complejo de la reivindicación 3 como catalizador para polimerización de olefinas.

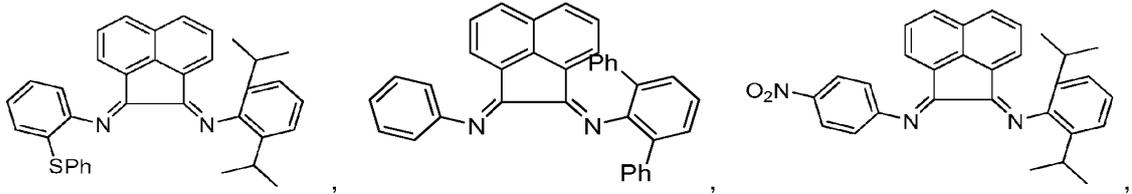
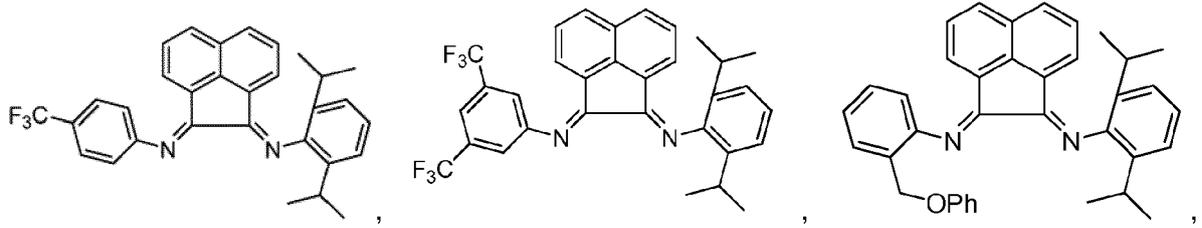
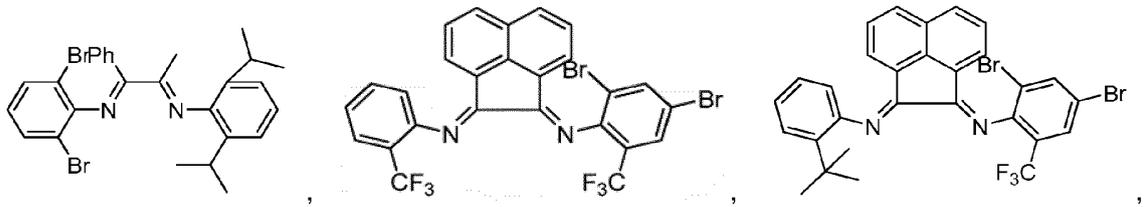
13. El método de la reivindicación 9, en donde la mezcla de alcanos oleosooleosos posee las siguientes características:

- (a) el índice de viscosidad es de 100 a 300;
- (b) el punto de fluidez es de -50 °C a -10 °C;
- (c) el peso molecular es de 300 a 500.000 g/mol; y
- (d) hay 100 a 500 metilos por 1000 metilenos.

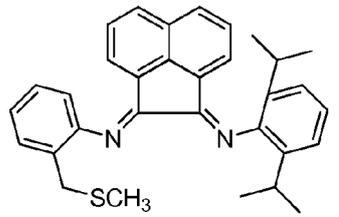
14. El método de la reivindicación 13, en donde la mezcla de alcanos oleosooleosos posee además la siguiente característica: (e) el grado de ramificación BI  $\geq$  0,20; y/o (f) el índice de bromo  $<$  0,5 g/100 g; y/o el índice de viscosidad es 150 a 300, preferentemente 180 a 300, lo más preferentemente 200 a 290, y/o el grado de ramificación BI es de 0,20 a 0,50, preferentemente de 0,22 a 0,45, más preferentemente de 0,24 a 0,40.

15. El compuesto de la reivindicación 1, que se selecciona entre los siguientes:





y



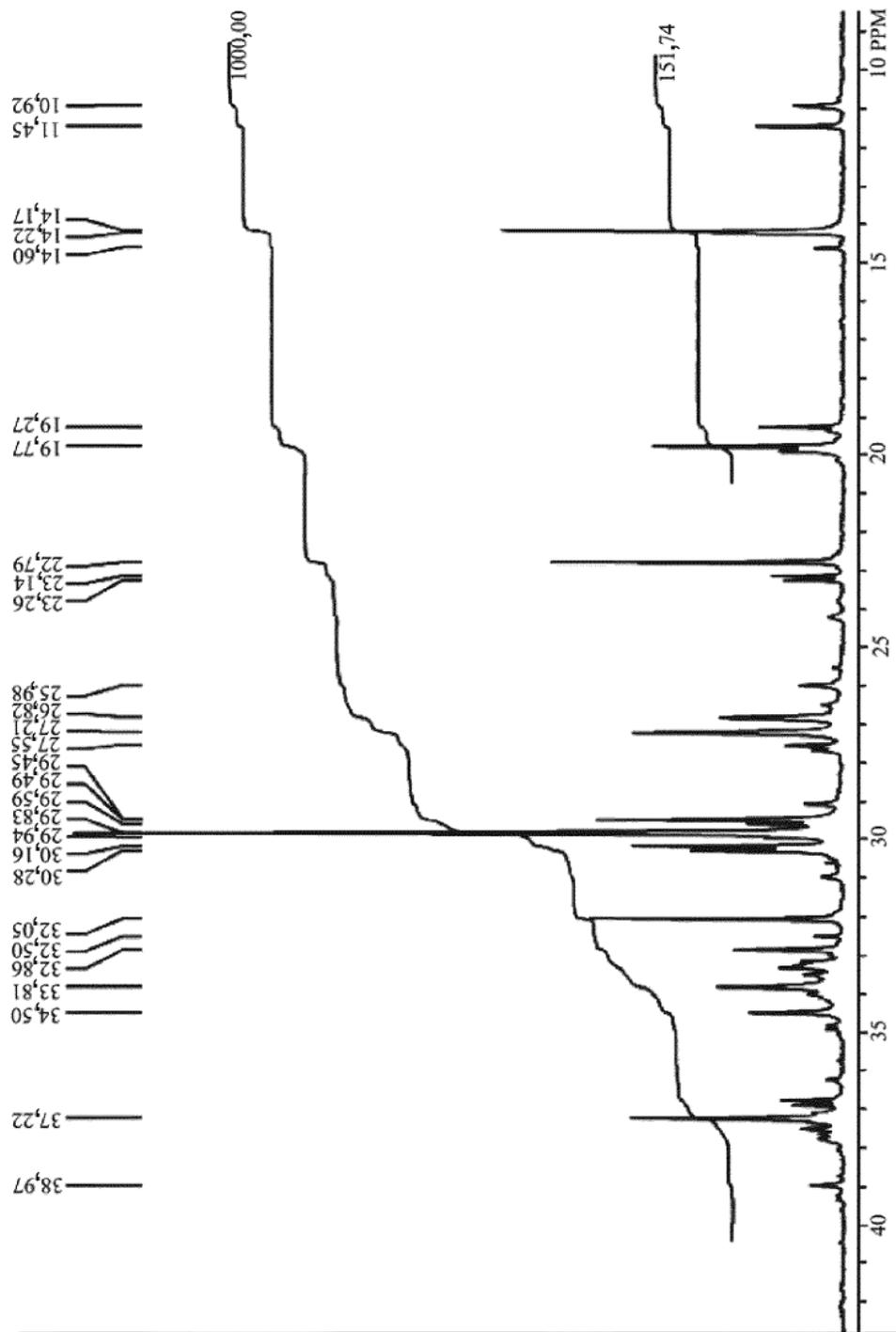


Figura 1

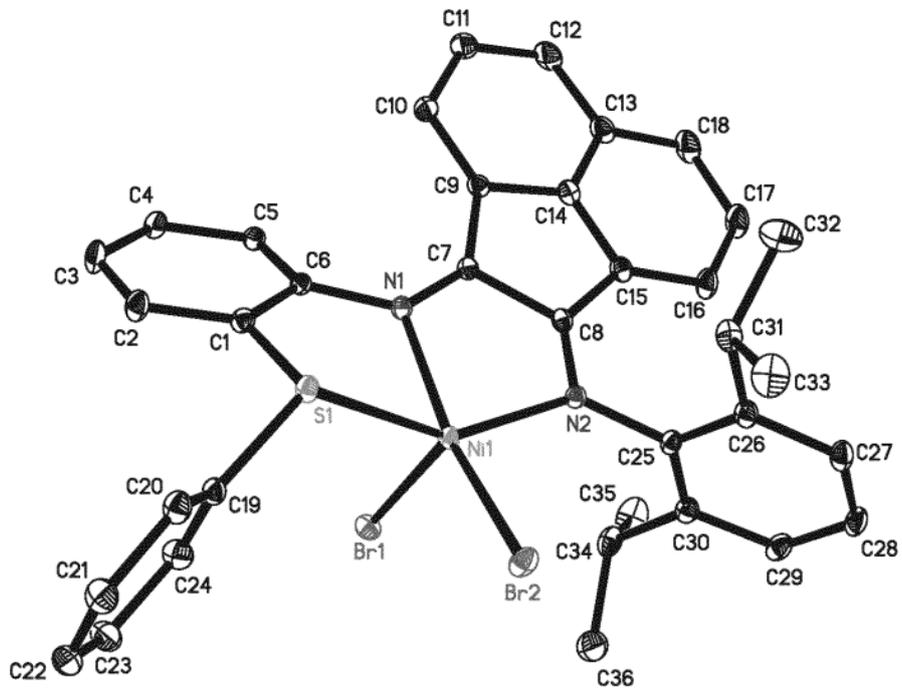


Figura 2