



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) PI 1008844-0 A2



(22) Data do Depósito: 15/02/2010

(43) Data da Publicação Nacional: 10/03/2020

(54) Título: OLIGOMERIZAÇÃO DE COMPOSTOS OLEFÍNICOS NA PRESENÇA DE UM CATALISADOR DE OLIGOMERIZAÇÃO ATIVADO

(51) Int. Cl.: B01J 31/18; B01J 31/14.

(30) Prioridade Unionista: 16/02/2009 ZA 2009/01074.

(71) Depositante(es): SASOL TECHNOLOGY (PTY) LTD.

(72) Inventor(es): SEAN WILLIAM EWART; BRIAN WILLIAM STIRLING KOLTHAMMER; DAVID MATTHEW SMITH; MARTIN JOHN HANTON; JOHN THOMAS DIXON; DAVID HEDLEY MORGAN; HENRIETTE DE BOD; WILLIAM FULLARD GABRIELLI; STEPHEN JOHN EVANS.

(86) Pedido PCT: PCT IB2010050665 de 15/02/2010

(87) Publicação PCT: WO 2010/092554 de 19/08/2010

(85) Data da Fase Nacional: 16/08/2011

(57) Resumo: OLIGOMERIZAÇÃO DE COMPOSTOS OLEFÍNICOS NA PRESENÇA DE UM CATALISADOR DE OLIGOMERIZAÇÃO ATIVADO A presente invenção refere-se à oligomerização de compostos olefínicos na presença de um catalisador de oligomerização ativado. A invenção também se estende a uma maneira específica para prover um catalisador de oligomerização ativado. De acordo com a presente invenção é provido um processo para a produção de um produto oligomérico através da oligomerização de pelo menos um composto olefínico, o processo incluindo (a) prover um catalisador de oligomerização ativado através da combinação em qualquer ordem de (iii) uma fonte de cromo; iv) um composto de ligação da fórmula (R1)_m X1 (Y) X2 (R2)_n, em que : X1 e X2 são independentemente um átomo selecionado a partir do grupo que consiste em nitrogênio, fósforo arsênico, antimônio, bismuto, oxigênio, enxofre e selênio ou o referido átomo oxidado por S, Se, N ou O em que a valência de X1 e/ou de X2 permitem essa oxidação; Y é um grupo de ligação entre X1 e X2 cujo grupo de ligação contém pelo menos um átomo de nitrogênio que está diretamente ligado a X1 ou X2 ; m e n são independentemente 0, 1 ou um número inteiro maior; e R1(...).

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "**OLIGOMERIZAÇÃO DE COMPOSTOS OLEFÍNICOS NA PRESENÇA DE UM CATALISADOR DE OLIGOMERIZAÇÃO ATIVADO**".

CAMPO TECNICO

5 A presente invenção refere-se à oligomerização de compostos olefínicos na presença de um catalisador de oligomerização ativado. A invenção também se estende a uma maneira específica para prover um catalisador de oligomerização ativado.

ANTECEDENTES DA TÉCNICA

10 Uma quantidade de tecnologias de oligomerização diferentes é conhecida para a produção de α -olefinas. Alguns desses processos, incluindo o Shell Higher Olefins Process e tecnologias do tipo de Ziegler tem sido resumidas na WO 04/056479 A1. O mesmo documento também descreve que a técnica anterior (como por exemplo, a WO 03/053891 e WO 02/04119)

15 informa que os catalisadores com base em cromo e que contem ligantes heterocromáticos com ambos os hetero átomos de fósforo e de nitrogênio, catalisam de forma seletiva a trimerização do etileno para o 1-hexeno.

Processos nos quais metais de transição e ligantes hetero aromáticos são combinados para a formação de catalisadores para a trimerização, tetramerização, oligomerização e polimerização de compostos olefínicos tem sido descritos em pedidos de patente diferentes tais como as WO 20 03/053890 A1 , WO 03/053891 , WO 04/056479 A1 , WO 04/056477 A1 , WO 04/056480 A1 , WO 04/056478 A1 , WO 05/123884 A2, WO 05/123633 A1 e a patente U.S. No 7.285.607.

25 Os catalisadores usados nos processos de trimerização, tetramerização, oligomerização ou polimerização todos incluem um ou mais ativadores para ativar o catalisador. Tal ativador é um composto que gera um catalisador ativo quando o ativador é combinado com o catalisador.

Os ativadores adequados incluem compostos de organo alumínio, compostos de organoboro, sais orgânicos, tais como brometo de metil lítio e metil magnésio, ácidos e sais inorgânicos, tais como o eterato do ácido tetrafluorobórico, tetrafluoroborato de prata, hexaflúor antimonato de só-

30

dio e os semelhantes.

Um ativador de catalisador comum usado em combinação com catalisadores com base em Cr para a oligomerização de compostos olefínicos é o alquilaluminoxano, especificamente o metilaluminoxano (MAO). É bem conhecido que o MAO inclui quantidades significativas de alquilalumínio na forma de trimetilalumínio (TMA), e em efeito o ativador de catalisador é uma combinação de TMA e MAO. O MAO também pode ser substituído com MAO modificado (MMAO).

Os ativadores que contêm compostos de alumínio são caros, na medida em que eles tem um impacto significativo parte econômica do processo das tecnologias de oligomerização de olefina que utiliza essa classe de ativadores. Por essa razão, é desejável a operação de processos comerciais de oligomerização em baixas concentrações de ativador. No entanto, no caso em que um composto que contém alumínio foi usado como um ativador para catalisadores de oligomerização com base em metal de transição, foi descoberto que nas condições de concentrações iniciais baixas de alumínio (como por exemplo < 6 mmols/), resultaram baixas taxas de reação e altos níveis de formação de sólidos indesejáveis (polietileno (PR) e ceras) quando o etileno foi oligomerizado. Isso apresentou um obstáculo principal uma vez que as concentrações finais de alumínio durante a catálise é necessária e desejável com relação a uma operação comercial com sucesso.

O uso de compostos de organoboro como ativador de catalisador é conhecido

A WO 07/088329 se relaciona com um sistema de catalisador de metal de transição para a trimerização e a tetramerização de olefinas. O sistema de catalisador compreende um composto de metal de transição, especificamente compostos metálicos de cromo, um ligante de difosfina e um ativador de catalisador. A especificação menciona que o ativador do catalisador pode ser um composto de organoalumínio, um composto de organoboro ou um ácido e sal inorgânicos. No entanto ela não contém especificações com relação ao uso de qualquer um dos compostos de organoboro mencionados na mesma como um ativador. Esses compostos de organoboro são

como estão mencionados nas linhas de 18 – 23 na pagina 5 daquela especificação. As exemplificações do processo para a trimerização e a tetramerização do etileno providas pela WO 07/ 088329 são todos executados tanto em clorobenzeno ou tolueno e nenhum exemplo dos processos executados em solventes alifáticos é provido.

A U.S. 5.919.983, se refere a um ativador de catalisador para ser usado na polimerização de α -olefina, com a utilização de catalisadores de polimerização de Ziegler-Natta e Metalloceno para a formação de polímeros de alto peso molecular. Os ativadores relatados são os sais de boro que compreendem respectivamente um cátion que é um ácido de Brønsted capaz de doar um próton, e um ânion não coordenador inerte que inclui um átomo de boro. A pessoa versada na técnica sabe que a tecnologia de polimerização de Ziegler-Natta e Metalloceno pertence a um campo diferente da técnica e é fundamentalmente diferente com relação às tecnologias de oligomerização seletiva.

Na IPCOM000031729D, publicada em 7 de outubro de 2004, ativadores contendo boro foram usados para a ativação de sistemas de catalisação de oligomerização seletivos em tolueno ou em um solvente aromático. Quando $[\text{Ph}_3\text{C}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ e $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ foram usados para a ativação desses catalisadores foi obtida uma baixa produtividade com as produtividades mais elevadas ficando em torno de 15000 g/gCr.

Foi agora descoberto que os ativadores de borato descritos aqui, neste pedido de patente levam a uma produtividade aumentada dos catalisadores de oligomerização, quando usados na presença de um solvente alifático.

Os inventores da presente invenção descobriram em consequência que a utilização de ativadores de borato nos processos de oligomerização descritos mais abaixo aqui, neste pedido de patente, resultam na ativação melhorada dos catalisadores, eficiência aumentada dos catalisadores e redução na formação de sólidos, cujos aperfeiçoamentos são referidos coletivamente aqui, neste pedido de patente como uma produtividade aumentada do catalisador ativado.

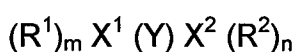
DESCRIÇÃO DA INVENÇÃO

De acordo com a presente invenção, é provido um processo para a produção de um produto oligomérico através da oligomerização de pelo menos um composto olefínico, o processo incluindo:

5 (a) prover um catalisador de oligomerização ativado através da combinação em qualquer ordem.

(i) uma fonte de cromo;

(ii) um composto de ligação da fórmula



10 na qual: X^1 e X^2 são independentemente um átomo selecionado a partir do grupo que consiste em nitrogênio, fósforo, arsênico, antimônio, bismuto, oxigênio, enxofre e selênio ou o referido átomo oxidado por S, Se, N ou O em que a valência de X^1 e/ou de X^2 permitem essa oxidação;

15 Y é um grupo de ligação entre X^1 e X^2 cujo grupo de ligação contém pelo menos um átomo de nitrogênio que está diretamente ligado a X^1 ou X^2 ;

m e n são independentemente 0, 1 ou um número inteiro maior;

e

20 R^1 e R^2 são independentemente hidrogênio, um grupo hidrocarbila, um grupo organo-heterila ou um grupo hetero-hidrocarbila, e os respectivos grupos R^1 são os mesmos ou diferentes quando $n > 1$;

(iii) um ativador de catalisação que é um composto de organoboro que inclui um cátion e um ânion não coordenador da fórmula geral



25 na qual L^* é um átomo selecionado a partir do grupo que consiste em N, S e P;

o cátion $[(R^{10})_x L^* - H]^+$ é um ácido de Bronsted;

x é um número inteiro 1, 2 ou 3;

30 cada R^{10} é o mesmo ou é diferente quando x for 2 ou 3 e cada um é um -H, grupo hidrocarbila ou um grupo hetero-hidrocarbila;

contanto que pelo menos um de R^{10} compreenda pelo menos 6 átomos de carbono e contanto ainda que o número total de átomos de car-

bono em (R^{10}) , coletivamente, seja maior do que 12;

R^{20} independentemente em cada ocorrência é selecionado a partir do grupo que consiste em radicais de hidreto, dialquilamino, halogene-to, alcóxido, arilóxido, hidrocarbila, hidrocarbila substituída com halo, alcóxi-
5 do substituído com halo, arilóxi substituído com halo e uma parte de anel aromático substituída com halo com pelo menos um substituinte de halogê-nio no anel aromático; e

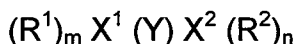
(iv) um solvente alifático; e

(b) pondo em contato o pelo menos um composto olefínico com
10 o catalisador de oligomerização ativado para a produção de um produto oli-gomérico.

De acordo com a presente invenção também é provido um pro-
cesso para a ativação de um catalisador de oligomerização para a produção
de um produto oligomérico, o processo compreendendo a combinação, em
15 qualquer ordem de

(i) uma fonte de cromo;

(ii) um composto de ligação da fórmula



na qual: X^1 e X^2 são independentemente um átomo selecionado
20 a partir do grupo que consiste em nitrogênio, fósforo, arsênico, antimônio, bismuto, oxigênio, enxofre e selênio ou o referido átomo oxidado por S, Se, N ou O em que a valência de X^1 e/ou de X^2 permitam essa oxidação;

Y é um grupo de ligação entre X^1 e X^2 cujo grupo de ligação con-
tém pelo menos um átomo de nitrogênio que está diretamente ligado a X^1 ou
25 X^2 ;

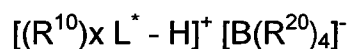
m e n são independentemente 0, 1 ou um número inteiro maior;

e

R^1 e R^2 são independentemente hidrogênio, um grupo hidrocar-
bila, um grupo organo-heterila ou um grupo hetero-hidrocarbila, e os respec-
30 tivos grupos R^1 são os mesmos ou diferente quando $m >$, e os respectivos grupos R^2 são os mesmos ou diferentes quando $n > 1$

(iii) um ativador de catalisação que é um composto de organobo-

ro que inclui um cátion e um ânion não coordenador da fórmula geral



na qual L^* é um átomo selecionado a partir do grupo que consiste em N, S e P;

5 o cátion $[(R^{10})_x L^* - H]^+$ é um ácido de Bronsted;

x é um número inteiro 1, 2 ou 3;

cada R^{10} é o mesmo ou é diferente quando x for 2 ou 3 e cada um é um $-H$, grupo hidrocarbila ou um grupo heterohidrocarbila;

10 contanto que pelo menos um de R^{10} compreenda pelo menos 6 átomos de carbono e contanto ainda que o número total de átomos de carbono em (R^{10}) , coletivamente, seja maior do que 12;

R^{20} independentemente em cada ocorrência é selecionado a partir do grupo que consiste em radicais de hidreto, dialquilamino, halogênio, alcóxido, arilóxido, hidrocarbila, hidrocarbila substituída com halo, alcóxido substituído com halo, arilóxi substituído com halo e uma parte de anel aromático substituída com halo com pelo menos um substituinte de halogênio no anel aromático; e

15 (iv) um solvente alifático.

Nesta especificação, se aplicam as seguintes definições:

20 A expressão composto olefínico indica uma olefina ou qualquer composto que inclua uma ligação dupla de carbono a carbono e a parte olefínica tem o significado correspondente;

Um grupo hidrocarbila é um grupo trivalente formado através da remoção de um átomo de hidrogênio a partir de um hidrocarboneto;

25 Um grupo hidrocarbilenos é um grupo divalente formado através da remoção de dois átomos de hidrogênio a partir do mesmo ou de átomos de carbono diferentes em um hidrocarboneto, as valências livres resultantes dos quais não estão envolvidas em uma ligação dupla;

30 Um grupo hetero- hidrocarbila é um grupo univalente formado através da remoção de um átomo de hidrogênio a partir de um hetero hidrocarboneto que inclua pelo menos um hetero átomo (isto é, não sendo H ou C) e cujo grupo se liga com outras partes através das valências livres resul-

tantes naquele átomo de carbono;

Um grupo hetero-hidrocarbilenos é um grupo divalente formado através da remoção de dois átomos de hidrogênio a partir do mesmo ou de átomos de carbono diferentes em uma hetero hidrocarboneto, as valências livres dos qual não estão envolvidas em uma ligação dupla e cujo grupo se
5
liga com outras partes através das valências livres resultantes nesse ou nesses átomos de carbono; e

Um grupo organo-heterila é um grupo univalente que contém átomos de carbono e pelo menos um hetero átomo, e que tem a sua valência livre em um outro átomo que não o átomo de carbono.
10

O catalisador de oligomerização da presente invenção é de preferência um catalisador de trimerização ou um catalisador de tetramerização.

O processo de oligomerização para a produção de um produto oligomérico é de preferência um processo de trimerização para a produção de um produto trimérico através da utilização de um catalisador de trimerização ou um processo de tetramerização para a produção de um produto tetramérico através da utilização de um catalisador de tetramerização.
15

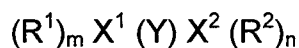
Os inventores da presente invenção descobriram de forma surpreendente que sob as condições estabelecidas acima, a solubilidade do ativador de catalisador é aumentada em compostos alifáticos. Além disso, a oligomerização na presença de um catalisador ativado dessa forma não resulta em produtos de alta polimerização não aceitáveis tais como a formação de sólidos (polietileno (PE) e ceras).
20

Catalisador de Oligomerização

O catalisador de oligomerização pode ser qualquer catalisador de oligomerização adequado.
25

Em uma modalidade da invenção, o catalisador de oligomerização inclui uma combinação de:

- (i) uma fonte de cromo;
- (ii) um composto de ligação da fórmula
30



na qual: X^1 e X^2 são independentemente um átomo selecionado

a partir do grupo que consiste em nitrogênio, fósforo, arsênio, antimônio, bismuto, oxigênio, enxofre e selênio ou o referido átomo oxidado por S, Se, N ou O em que a valência de X^1 e/ou de X^2 permitem essa oxidação;

Y é um grupo de ligação entre X^1 e X^2 cujo grupo de ligação contém pelo menos um átomo de nitrogênio que está diretamente ligado a X^1 ou X^2 ;

m e n são independentemente 0, 1 ou um número inteiro maior;

e

R^1 e R^2 são independentemente hidrogênio, um grupo hidrocarbila, um grupo organo-heterila ou um grupo hetero-hidrocarbila, e os respectivos grupos R^1 são os mesmos ou diferentes quando $n > 1$.

Fonte de cromo (I):

A fonte de cromo pode ser um sal inorgânico, um sal orgânico, um composto de coordenação ou um complexo organometálico de cromo.

De preferência a fonte de cromo é selecionada a partir do grupo que consiste em complexo de tricloreto de tristetra-hidrofurano de cromo; (benzeno) tricarbonil cromo; octanoato de cromo (III); cromo hexacarbonila; acetilacetato de cromo (III); naftenato de cromo (III); 2-etilhexanoato de cromo (III); acetato de cromo (III); 2,2,6,6-tetrametilheptadionato de cromo (III), cloreto de cromo (III). De preferência ele é o acetilacetato de cromo (III).

Composto de ligação (II)

X^1 e X^2 podem ser um doador potencial de elétron para a coordenação com o cromo referido em (I).

Um doador de elétron é definido como qualquer entidade que doa elétrons usados na química, incluindo covalente dativo, formação de ligação.

X^1 e X^2 podem ser independentemente oxidados por S, Se, N ou O.

X^1 e X^2 podem ser independentemente fósforo, ou fósforo oxidado por S ou Se ou N ou O. De preferência X^1 e X^2 são o mesmo e de preferência ambos são P.

Será observado que m e n são dependentes de fatores tais como a Valência e o estado de oxidação de X^1 e X^2 , formação da ligação de Y com X^1 e X^2 respectivamente, e formação da ligação de R^1 e R^2 com X^1 e X^2 respectivamente. De preferência ambos o m e n não são 0.

5 De preferência o composto de ligação é um ligante bidentado.

De preferência o composto ligante é da fórmula:



na qual Y é como definido aqui, neste pedido de patente, X^1 e X^2 são independentemente selecionados a partir do grupo que consiste em nitrogênio, fósforo, arsênio antimônio e bismuto e R^3 até R^6 são cada um independentemente um grupo hidrocarbila ou um grupo hetero-hidrocarbila .

10

De preferência, X^1 e X^2 são independentemente selecionados a partir do grupo que consiste em fósforo e nitrogênio.

De preferência, X^1 e X^2 são o mesmo. De preferência, ambos X^1 e X^2 são fósforo.

15

Um ou mais de R^3 até R^6 pode ser um grupo hidrocarbila substituído ou um grupo hetero-hidrocarbila substituído, no qual pelo menos um substituinte está ligado a um grupo hidrocarbila ou a um grupo hetero-hidrocarbila .

Neste pedido de patente, um substituinte com relação aos compostos ligados a X^1 e/ou X^2 é uma parte (excluindo H) que está ligada a uma estrutura linear ou a uma estrutura cíclica ligada a X^1 e/ou X^2 , porém o substituinte não faz parte da estrutura linear ou cíclica.

20

A estrutura linear ou cíclica pode ser selecionada a partir do grupo que consiste em uma hidrocarbila linear, uma hetero-hidrocarbila linear, um grupo de uma hidrocarbila cíclica e hetero-hidrocarbila cíclica. A hidrocarbila linear pode ser selecionada a partir do grupo de metila, etila, propila, butila, pentila, hexila, heptila, octila, nonila, decila, etenila, propenila, butenila, pentenila, hexenila, heptenila, octenila, nonenila, decenila, etinila, propini-

25

la, butinila, pentinila, hexinila, heptinila, octinila, noninila e decinila.

A hetero-hidrocarbila linear pode incluir metóxi, etóxi, tiometóxi, tioetóxi, metilsilila, etilsilila, metilamino, metilfosfina, metóximetila e tiometoximetila. A hidrocarbila cíclica pode incluir ciclopropila, ciclobutila, ciclopentila, ciclo-hexila, ciclo-heptila, ciclooctila, ciclonoila, ciclodecila, ciclopenteni-
 5 la, ciclo-hexenila, ciclo-octenila, fenila, ciclopentadienila, naftaleneila, norbornila, adamantila, fenantretreila, antraceneila, fenaletreila, tetrahidronaftaleneila, decalinila, indenila e tetra-hidroindenila. A hetero-hidrocarbila cíclica pode incluir tetra-hidrofuranila, tetra-hidrotiofeneila, pirro-
 10 lideneila, piperidineila, pirrolineila, oxazolila, tiazolila, furanila, tiofeneila, pirazolinila, pirazolila, imidazolila, benzofuranila, coumaranila e indolila.

R^3 até R^6 também podem ser selecionados a partir de um grupo de metalocenos tais como um grupo ferroceneila, zirconoceneila e titanoceneila.

15 De preferência nenhum de R^3 até R^6 é aromático com um átomo de anel da estrutura do anel aromático ligado tanto a X^1 ou X^2 , e com um substituinte polar como um átomo que não do anel ligado a um átomo do anel da estrutura do anel aromático adjacente ao átomo do anel ligado a X^1 ou X^2 .

20 Nesta especificação um substituinte polar é um substituinte com um momento dipolo permanente elétrico ou induzido.

De preferência se dois ou mais de R^3 a R^6 forem aromáticos com um átomo de anel da estrutura do anel aromático ligado tanto a X^1 ou X^2 , não mais do que dois dos referidos R^3 e R^6 aromáticos tem um substituinte
 25 como um átomo que não do anel ligado a um átomo do anel da estrutura do anel aromático adjacente ao átomo do anel ligado a X^1 ou X^2 .

Em uma modalidade da invenção, R^3 até R^6 são mesmo ou são diferentes e cada um é um grupo hidrocarbila, ou um grupo hetero-hidrocarbila (de preferência um grupo organila) que não contenha substituin-
 30 te ou que contenha um substituinte não polar. De preferência cada um de R^3 a R^6 não inclui nenhum substituinte polar. Em uma modalidade da invenção pelo menos dois do (porém de preferência todos de) R^3 até R^6 são aromáti-

cos com um átomo do anel da estrutura do anel aromático ligado a X^1 ou X^2 , porém de preferência não mais do que dois dos referidos R^3 a R^6 aromáticos tem um substituinte não polar que não H como um átomo que não é do anel ligado a um átomo do anel da estrutura do anel aromático adjacente ao átomo do anel ligado a X^1 ou X^2 .

De preferência, nenhum dos aromáticos de R^3 a R^6 tem um substituinte não polar como um átomo que não do anel ligado a um átomo do anel da estrutura do anel aromático adjacente ao átomo do anel ligado a X^1 ou X^2 . De preferência, todos os R^3 a R^6 aromáticos são compostos aromáticos não substituídos. Os R^3 a R^6 podem ser selecionados independentemente a partir do grupo que consiste em um composto não aromático; um composto aromático; e um composto heteroaromático. De preferência cada um de R^3 a R^6 é um composto aromático ou heteroaromático, de mais preferência um composto aromático (incluindo um composto aromático substituído). O composto aromático (ou o composto aromático substituído) pode compreender fenila ou fenila substituída.

Nesta especificação, um substituinte não polar é um substituinte sem um momento dipolo permanente elétrico ou induzido.

Os exemplos de substituintes não polares adequados incluem porem não estão limitados a etenila, propila, isopropila, ciclopropila, propenila, propinila, butila, sec-butila, terc-butila, ciclobutila, butenila, butinila, pentila, isopentila, neopentila, ciclopentila, pentenila, pentinila, hexila, sec-hexila, ciclo-hexila, 2- metilciclo-hexila, 2-etilciclo-hexila, 2-isopropilciclo-hexila, ciclo-hexenila, hexenila, hexinila, octila, ciclo- octila, ciclo-octenila, decila, benzila, fenila, tolila, xilila, o-metilfenila, o-etilfenila, o-isopropilfenila, o-t-butilfenila, cumila, mesitila, bifenila, naftila, antracenila e semelhantes.

Qualquer um de R^3 a R^6 pode estar independentemente ligado a um ou mais de um ao outro, ou a Y para a formação de uma estrutura cíclica.

R^3 e R^4 podem ser o mesmo e R^5 e R^6 pode ser o mesmo. R^3 a R^6 podem todos ser o mesmo.

Em outra modalidade da invenção, R^3 a R^6 são o mesmo ou são

diferentes e cada um é um grupo hidrocarbila, ou um grupo hetero-
 hidrocarbila (de preferência um grupo organila) contanto que pelo menos
 um de R^3 até R^6 contenha um substituinte polar em um átomo de carbono,
 porém nenhum de R^3 até R^6 contém um substituinte polar em um átomo de
 5 carbono de R^3 até R^6 adjacente a um átomo de carbono ligado a X^1 ou X^2 .
 Um ou mais ou todos de R^3 até R^6 podem ser selecionados independentemente
 a partir do grupo que consiste em um composto não aromático substituído,
 um composto aromático substituído, e um composto heteroaromático
 substituído. De preferência cada um de R^3 até R^6 é um composto aromático
 10 substituído ou um composto heteroaromático substituído, de mais preferência
 um composto aromático substituído. O composto aromático substituído
 pode compreender uma fenila substituída. Em uma modalidade da invenção
 pelo menos dois de (porém de preferência todos de) R^3 a R^6 são aromáticos
 com um átomo do anel da estrutura do anel aromático ligado a X^1 ou X^2 , po-
 15 rém de preferência não mais do que dois dos referidos R^3 a R^6 aromáticos
 tem um substituinte como um átomo que não do anel ligado a um átomo do
 anel da estrutura de anel aromático adjacente ao átomo do anel ligado a X^1
 ou a X^2 .

Os substituintes polares adequados podem ser um metóxi, etóxi,
 20 isopropóxi, C_3 - C_{20} alcóxi, fenóxi, metóximetila, metiltiomtela, 1,3-oxazolila,
 metoximetóxi, hidroxila, amino, pentafluorofenóxi, tosila, metilsulfanila, trime-
 tilsilóxi, dimetilamino, sulfato, nitro, halogênios ou semelhantes.

Y pode ser selecionado a partir do grupo que consiste em um
 grupo de ligação inorgânico que compreenda um espaçador ligante de um
 25 único ou de dois átomos; e um grupo compreendendo 1,2-diarilhidrazina-1,2-
 diil (-N(Ar)-N(Ar)-) onde Ar é um grupo arila, 1,2-dialquilhidrazina-1,2-diil (-
 N(Alk)-N(Alk)-) onde Alk é um grupo alquila, -B(R^7)-, -Si(R^7)₂-, -P(R^7)- e
 -N(R^7)- onde R^7 é hidrogênio, uma hidrocarbila ou heterocarbila ou halo-
 gênio. De preferência Y pode ser -N(R^7)- e R^7 pode ser selecionado a partir
 30 do grupo que consiste em hidrogênio, alquila, alquila substituída, arila, arila
 substituída, arilóxi, ariloxi substituído, halogênio, alcoxicarbonila, carbonilóxi,
 alcóxi, aminocarbonila, carbonilamino, dialquilamino, grupos silila ou deriva-

dos do mesmo, e arila substituída com qualquer um desses substituintes. De preferência R^7 pode ser uma hidrocarbila ou uma hetero-hidrocarbila ou um grupo organo-heterila. R^7 pode ser metila, etila, propila, isopropila, ciclopropila, allila, butila, terc-butila, sec-butila, ciclobutila, pentila, isopentila, 1,2-

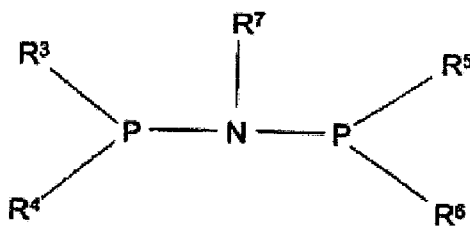
5 dimetilpropil(3-metil-2-butil), 1,2,2-trimetilpropil (R/S-3,3-dimetil-2-butil), 1-(1-metilciclopropil)-etila, neopentila, ciclopentila, ciclo-hexila, cicloheptila, ciclo-octila, decila, ciclodecila, 1,5-dimetilheptila, 2-naftiletila, 1-naftilmetila, adam-

10 mantilmetila, 1-adamantila, 2-adamantila, 2-isopropilciclo-hexila, 2,6-dimetilciclohexila, ciclododecila, 2- metilciclo-hexila, 3-metilciclo-hexila, 4-

15 metilciclo-hexila, 2-etilciclo-hexila, 2-isopropilciclo-hexila, 2,6-dimetil-ciclo-hexila, exo-2-norbomanila, isopinocamfenila, dimetilamino, ftalimido, pirrolila, trimetilsilila, dimetil-terc-butil silila, 3-trimetoxilsilano-propila, indanila, ciclohexanometila, 2- metoxifenila, 3-metoxifenila, 4-metoxifenila, 4-terc-butilfenila, 4-nitrofenila, (1,1'-bis(ciclo-hexil)-4,4'-metileno), 1,6-hexileno, 1-

naftila, 2-naftila, N-morfolina, difenilmetila, 1,2-difenil-etila, feniletila, 2-metilfenila, 3-metilfenila, 4-metilfenila, 2,6-dimetil-fenila, 1,2,3,4-tetrahidronaftila, ou um grupo 2-octila.

De preferência o composto de ligação é da fórmula:



com de R^3 até R^7 como definidos acima.

20 De preferência, cada um de R^3 até R^6 é uma alquila (de preferência metila, etila ou isopropila) ou aromático (de preferência fenila ou fenila ubstituída).

O composto de ligação pode incluir uma parte polimérica para tornar o produto da reação da fonte de cromo e o referido composto de liga-

25 ção serem solúveis em temperaturas mais elevadas e insolúveis em temperaturas mais baixas, como por exemplo, 25°C. Essa abordagem pode permitir a recuperação do complexo a partir da mistura de reação para a reutiliza-

ção e tem sido usado com relação a outros catalisadores como descrito por D E Bergbreiter et al , J Am Chem Soc , 1987, 109, 177-179. Em um veio similar esses catalisadores de cromo também podem ser imobilizados através da ligação do composto ligante a uma estrutura principal de sílica, sílica-gel , polissiloxano ou alumina, tal como por exemplo, demonstrado por C Yuanyin et al , Chinese J React Pol , 1992, 1(2), 152-159 para a imobilização de complexos de platina.

O composto de ligação pode incluir múltiplas unidades de ligação ou derivados das mesmas. Os exemplos não limitativos de tais ligantes incluem os ligantes dendriméricos bem como os ligantes nos quais as unidades de ligação individuais estão acopladas tanto através de um ou mais dos grupos R ou através o grupo de ligação Y. Os exemplos mais específicos, porem não limitando de tais ligantes podem incluir 1,2-di-(N(P(fenil)₂)₂)-benzeno, 1,4-di-(N(P(fenil)₂)₂)-benzeno, N(CH₂ CH₂ N(P(fenil)₂)₂)₃, 1,4-di-(P(fenil)N(metil)P(fenil)₂)-benzeno, 1,2-di-(N(P(p-metóxifenil)₂)₂)-benzeno, 1,4-di-(N(P(p-metóxifenil)₂)₂)-benzeno, N(CH₂ CH₂N(P(p-metóxifenil)₂)₂)₃ e 1,4-di-(P(p-metóxifenil)N(metil)P(p-metóxifenil)₂)-benzeno.

Os compostos de ligação podem ser preparados com a utilização de procedimentos conhecidos de uma pessoa versada na técnica e procedimentos que fazem parte do estado da técnica.

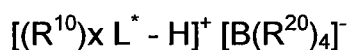
O catalisador de oligomerização pode ser preparado *in situ*, isto é na mistura de reação na qual a reação de oligomerização é para ser executada. Quase sempre o catalisador de oligomerização será preparado *in situ*. Alternativamente o catalisador pode ser pré-formado ou parcialmente pré-formado.

Ativação

Ativador (III)

O ativador de catalisador pode ser um composto que gera um catalisador ativo quando o ativador é combinado com a fonte de cromo, o composto ligante e o composto olefínico.

De preferência o ativador é um composto de organoboro que inclui um cátion e um ânion não coordenador da fórmula geral



na qual L^* é um átomo selecionado a partir do grupo que consiste em N, S e P;

o cátion $[(R^{10})_x L^* - H]^+$ é um ácido de Bronsted;

5 x é um número inteiro 1, 2 ou 3;

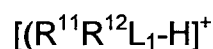
cada R^{10} é o mesmo ou é diferente quando x for 2 ou 3 e cada um é um $-H$, grupo hidrocarbila ou um grupo hetero-hidrocarbila ;

contanto que pelo menos um de R^{10} compreenda pelo menos 6 átomos de carbono e contanto ainda que o número total de átomos de carbono em (R^{10}) , coletivamente, seja maior do que 12;

10 R^{20} independentemente em cada ocorrência é selecionado a partir do grupo que consiste em radicais de hidreto, dialquilamino, halogênio, alcóxido, arilóxido, hidrocarbila, hidrocarbila substituída com halo, alcóxido substituído com halo, arilóxi substituído com halo e uma parte de anel aromático substituída com halo com pelo menos um substituinte de halogênio no anel aromático.

$[(R^{10})_x L^* - H]^+$ é um cátion. Mais especificamente $[(R^{10})_x L^* - H]^+$ é um ácido de Bronsted. Um ácido de Bronsted é qualquer composto que seja capaz de doar um íon de hidrogênio (próton).

20 Quando L^* é um átomo selecionado a partir do grupo que consiste em N ou P, o cátion $[(R^{10})_x L^* - H]^+$ pode ser representado pela fórmula



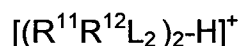
na qual

$L_1 = N$ ou P ;

25 R^{11} , R^{12} e R^{13} são o mesmo ou são diferentes e cada um é $-H$, um grupo hidrocarbila ou um grupo hetero-hidrocarbila ; e

contanto que pelo menos um de R^{11} , R^{12} e R^{13} compreendam pelo menos 6 átomos de carbono a contanto também que o número total de átomos de carbono em R^{11} , R^{12} e R^{13} coletivamente seja maior do que 12.

30 Quando L^* é S, o cátion $[(R^{10})_x L^* - H]^+$ pode ser representado pela fórmula



na qual

$L_2 = s$;

R^{11} e R^{12} são o mesmo ou são diferentes e cada um é $-H$, um grupo hidrocarbila ou um grupo hetero-hidrocarbila ; e

5 contanto que pelo menos um de R^{11} , R^{12} e R^{13} compreendam pelo menos 6 átomos de carbono e contanto também que o número total de átomos de carbono em R^{11} e R^{12} coletivamente seja maior do que 12.

10 R^{11} , R^{12} e R^{13} são cada um independentemente um grupo hidrocarbila alifático ou um grupo hetero-hidrocarbila alifático, de preferência uma hidrocarbila alifática saturada ou uma hetero-hidrocarbila alifática saturada, de mais preferência uma hidrocarbila substituída ou uma hetero-hidrocarbila substituída na qual os substituintes possam ser grupos não polares.

Os exemplos adequados de R^{11} , R^{12} e R^{13} incluem porem não estão limitados a etila, etilenila, propila, propenila, propinila, butila, pentila, hexila, ciclo-hexila, 2-metilciclo-hexila, 2-etilciclo-hexila, octila, 2- etilhexila, iso-octila, decila, dodecila, tetradecila, octadecila, 2-isopropilciclo-hexila, benzila, fenila, toliila, xilila, o-metilfenila, o-etilfenila, o-isopropilfenila, o-t-butilfenila, bifenila, naftila e os semelhantes.

Os exemplos de substituintes não polares adequados incluem porém não estão limitados a butila, pentila, hexila, sec-hexila, ciclohexila, 2-metilciclo-hexila, 2-etilciclo-hexila, 2-isopropilciclo-hexila, ciclohexenila, hexenila, hexinila, octila, ciclo-octila, ciclo-octenila, 2-etilhexila, iso-octila, decila, benzila, fenila, toliila, xilila, o metilfenila, o-etilfenila, o-isopropilfenila, o-f-butilfenila, cumila, mesitila, bifenila, naftila, antracenila, e os semelhantes.

25 Em uma modalidade da invenção, pelo menos um de R^{10} compreende de 6 a 40 átomos de carbono com um total de a partir de 13 até 100 átomos de carbono. De preferência, pelo menos um de R^{10} compreende de 6 a 40 átomos de carbono com um total de a partir de 21 até 90 de carbonos.

30 Acredita-se que a presença de substituintes de hidrocarboneto de cadeia longa, isto é substituintes de hidrocarboneto que tenham pelo menos 6 átomos de carbono, torna o ativador mais solúvel em soluções alifáticas, facilitando dessa forma a ativação do catalisador. Além disso, acredita-

se que quando o número total de átomos de carbono nos substituintes de hidrocarbila que R^{11} , R^{12} e R^{13} tem é maior do que 12, a solubilidade do ativador de catalisador em compostos alifáticos será aumentada resultando por meio disso uma oligomerização de olefina melhorada com uma baixa formação de sólidos.

Como discutido acima, R^{20} pode ser uma parte de anel aromático substituída por halo com pelo menos um substituinte de halogênio no anel aromático. Em uma modalidade de preferência da invenção, a uma parte de anel aromático substituída por halo é pentafluorofenila.

O ativador pode também ser ou conter um composto que atua como um agente de redução ou de oxidação, tal como sódio ou zinco metálico e os semelhantes, ou oxigênio e os semelhantes.

Os exemplos ilustrativos, porém não limitativos dos compostos de organoboro que tenham um cátion e um ânion não coordenador da fórmula da presente invenção mostrado acima, neste pedido de patente, incluem:

- borato de dihexil (metil)amônio tetracis(pentafluorofenil),
- borato de dioctil (metil)amônio tetracis(pentafluorofenil),
- borato de metildi(octil)amônio tetracis(pentafluorofenil),
- borato de decildi(metil) amônio tetracis(pentafluorofenil),
- borato de dodecildi(metil) amônio tetracis(pentafluorofenil),
- borato de tetradecildi(metil) amônio tetracis(pentafluorofenil),
- borato de hexadecildi(metil) amônio tetracis(pentafluorofenil),
- borato de octadecildi(metil) amônio tetracis(pentafluorofenil),
- borato de eicosildi (metil) amônio tetracis(pentafluorofenil),
- borato de metildi(decil) amônio tetracis(pentafluorofenil),
- borato de metildi(dodecil) amônio tetracis(pentafluorofenil),
- borato de metildi(tetradecil) amônio tetracis(pentafluorofenil),
- borato de metildi(hexadecil) amônio tetracis(pentafluorofenil),
- borato de metildi(octadecil) amônio tetracis(pentafluorofenil),
- borato de metildi(eicosil) amônio tetracis(pentafluorofenil),
- borato de trihexilamônio tetracis (pentafluorofenil),

- borato de trioctil amônio tetracis (pentafluorofenil),
 borato de tri(2-etil-hexil) amônio tetracis(pentafluorofenil),
 borato de tri(iso-octil) amônio tetracis(pentafluorofenil),
 borato de tridecil amônioamônio tetracis(pentafluorofenil),
 5 borato de tridodecil amônio tetracis(pentafluorofenil),
 borato de tritetradecil amônio tetracis(pentafluorofenil),
 borato de tri-hexadecill amônio tetracis(pentafluorofenil),
 borato de trioctadecill amônio tetracis (pentafluorofenil),
 borato de trieicosil amônio tetracis (pentafluorofenil),
 10 borato de hexildi(n-butil) amônio tetracis (pentafluorofenil),
 borato de octildi(n-butil) amônio tetracis (pentafluorofenil),
 borato de decildi (n-butil) amônio tetracis (pentafluorofenil),
 borato de dodecildi (n-butil) amônio tetracis (pentafluorofenil),
 borato de octadecildi(n-butil) amônio tetracis (pentafluorofenil),
 15 borato de N,N,-di-hexilanilinio tetracis (pentafluorofenil),
 borato de N,N,-dioctilanilinio tetracis (pentafluorofenil),
 borato de N,N,-didodecilanilinio tetracis (pentafluorofenil),
 borato de N-metil-N-dodecilanilinio tetracis (pentafluorofenil),
 borato de N,N-di-(octadecil)(2,4,6-trimetilanilinio) tetracis (pentafluorofenil),
 20 borato de ciclo-hexildi(dodecil) amônio tetracis (pentafluorofemil),
 borato de metildi(dodecil)amônio tetracis –(2,3,4,6-tetrafluorofenil),
 borato de trioctil fosfônio tetracis (pentafluorofenil),
 borato de trihexil fosfônio tetracis (pentafluorofenil),
 borato de tributil fosfônio tetracis (pentafluorofenil);
 25 borato de dioctil (metil)fosfônio tetracis (pentafluorofenil);
 borato de dimetil (octil) fosfônio tetracis (pentafluorofenil);
 borato de bis(dihexilsulfito)onio tetracis (pentafluorofenil);
 $[(C_6H_{13})_2S]_2H[B(C_6F_5)_4]$,
 borato de bis(dioctilsulfito)onio tetracis (pentafluorofenil)
 30 $[(C_8H_{17})_2S]_2H[B(C_6F_5)_4]$,
 borato de bis(didecilsulfito)ônio tetracis (pentafluorofenil,
 $[(C_{10}H_{21})_2S]_2H[B(C_6F_5)_4]$, e

borato de bis(didodecilsulfito)ônio tetrakis (pentafluorofenil,
[$\{(C_{12}H_{25})_2S\}_2H][B(C_6F_5)_4]$).

A fonte de cromo e o composto de organoboro podem ser combinados em proporções para prover proporções molares de composto de organoboro/cromo a partir de cerca de 0,1 até 50 de organoboro para 1 de cromo, de preferência a partir de cerca de 0,8 a 20 de organoboro para 1 de cromo, e de mais preferência a partir de 1 até 10 de organoboro para 1 de cromo.

De preferência a concentração do boro no catalisador ativado antes da diluição é de pelo menos 0,01 mmol/l. De preferência a concentração do boro é de 0,1 – 100 mmol/l e de maior preferência a concentração é de 0,1 – 10 mmol/l.

Coativador

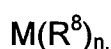
O processo também pode incluir um coativador que é um composto que não cai dentro da definição do ativador. De preferência o coativador é um composto de organoalumínio e/ou um composto de boro orgânico. Alternativamente ele pode ser um sal orgânico tal como o metil lítio e/ou brometo de metil magnésio, ou um ácido ou sal inorgânico tal como o eterato do ácido tetrafluorbórico, tetrafluoroborato de prata, hexafluor antimonato de sódio e os semelhantes.

Os exemplos de compostos de organoboro adequados são as broxinas, trietilborano, tris(pentafluorofenil) borano, tributil borano e os semelhantes.

Os compostos de organoalumínio adequados incluem os compostos da fórmula $Al(R^9)_3$ (R^9 sendo o mesmo ou diferente) em que cada R^9 é independentemente um grupo organila, um grupo organila halogenado ou um halogeneto, com pelo menos um de R^9 sendo um grupo organila ou um grupo organila halogenado. Os exemplos incluem trimetilalumínio (TMA), trietilalumínio (TEA) tri-isobutil alumínio (TIBA), tri-n-octilalumínio, dicloreto de metil alumínio, dicloreto de etilalumínio, cloreto de dimetilalumínio, cloreto de dietilalumínio, isopropóxido de alumínio, sesquicloreto de etilalumínio, sesquicloreto de metilalumínio e aluminoxanos.

Os aluminóxanos são bem conhecidos na técnica como compostos tipicamente oligoméricos que podem ser preparados através da adição controlada de água a um composto de alquil alumínio, por exemplo, trimetilalumínio. Esses compostos podem ser lineares, cíclicos, presos ou misturas dos mesmos. As misturas de aluminóxanos diferentes também podem ser usadas no processo.

Em uma modalidade da invenção o coativador pode compreender um composto da fórmula



na qual

M é selecionado a partir do grupo que consiste em um átomo do grupo 3A, um átomo do grupo 4A, e um átomo de metal, incluindo um átomo de metal alcalino e um átomo de metal alcalino terroso;

n é 1 ou um número inteiro maior; e

R⁸ é um grupo orgânico, R⁸ sendo o mesmo ou sendo diferentes quando n for maior do que 1.

De preferência M é selecionado a partir do grupo que consiste em um átomo do grupo 3A, um átomo do grupo 4A e um átomo de um metal de transição. De preferência o grupo R⁸ está ligado a um átomo do grupo 3A. De preferência o átomo do grupo 3A é selecionado a partir do grupo que consiste em Al e B, de preferência ele é Al.

O grupo orgânico R⁸ pode ser um grupo organila, e de preferência ele compreende um grupo hidrocarbila, de preferência ele compreende um grupo alquila, de preferência metila, etila ou um grupo alquila maior.

Em uma modalidade da invenção o coativador compreende AlR⁸₃ em que R⁸ é um grupo alquila

O cocatalisador pode ser selecionado a partir do grupo que consiste em trimetilalumínio (TMA), trietilalumínio (TEA), tri-isobutilalumínio (TIBA) e tri-ocatilalumínio.

Será observado que o TMA é relativamente caro e por consequência o uso do mesmo pode desejar ser evitado. Foi descoberto que através da utilização de um ativador, como definido na presente invenção, em

combinação com um coativador como definido acima (porém excluindo TMA e MAO), o uso de TMA pode ser evitado como um cocatalisador.

É previsto que um coativador como definido acima aqui, neste pedido de patente será usado de modo usual em combinação com um
5 ativador como definido acima.

A quantidade de coativador empregado pode ser de até 1000 equivalentes com relação ao catalisador de cromo, porém de preferência é de menos do que 600 equivalentes. De preferência ele fica na faixa entre 30 – 300 equivalentes com relação ao catalisador de cromo.

10 Em uso, quando ambos o ativador e o coativador são usados, o coativador pode ser adicionado primeiro e o ativador pode ser adicionado em seguida.

Composto olefínico a ser oligomerizado.

O composto olefínico pode compreender um composto olefínico
15 isolado ou uma mistura de compostos olefínicos. Em uma modalidade da invenção, ele pode compreender uma única olefina.

A olefina pode incluir múltiplas ligações duplas de carbono-carbono, porém de preferência ela compreende uma única ligação dupla de carbono –carbono. A olefina pode compreender uma α -olefina com 2 a 30
20 átomos de carbono, de preferência 2 até 10 átomos de carbono. O composto olefínico pode ser selecionado a partir do grupo que consiste em etileno, propeno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, e 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno, 3-metil-1-penteno, 3-metil-1-penteno, 4-metil-1-penteno, estireno, p-metil estireno, 1-dodeceno ou as combinações dos mesmos. De preferência ele compreende etileno ou propeno, de preferência etileno. O etileno
25 pode ser usado para a produção de hexeno e/ou octeno, de preferência 1-hexeno e/ou 1-octeno.

Oligomerização.

O processo de oligomerização pode compreender um processo
30 de trimerização, alternativamente ou adicionalmente ele pode compreender um processo de tetramerização.

O processo pode ser a oligomerização de dois ou mais compos-

tos olefínicos diferentes para a produção de um oligômero que contenha o produto da reação dos dois ou mais compostos olefínicos. No entanto, de preferência, a oligomerização (de preferência a trimerização e/ou a tetramerização) compreende a oligomerização de um único monômero composto olefínico.

Em uma modalidade de preferência da invenção, o processo é a oligomerização de uma α -olefina única para a produção de uma α -olefina oligomérica. De preferência ele compreende a trimerização e/ou a tetramerização de etileno, de preferência 1-hexeno e/ou 1-octeno.

10 **Produto oligomérico.**

O produto oligomérico pode ser uma olefina, ou um composto que inclui uma parte de olefina. De preferência o produto oligomérico inclui uma olefina, de mais preferência um olefina que contenha uma única ligação dupla de carbono-carbono, e de preferência ele inclui uma α -olefina. O produto de olefina pode incluir hexeno, de preferência 1-hexeno, porém de mais preferência ele inclui octeno, de preferência 1-octeno. Em uma modalidade de preferência da invenção o produto olefínico inclui uma mistura de hexeno e octeno, de preferência uma mistura de 1-hexeno e 1-octano.

Em uma modalidade preferida da invenção o processo de oligomerização é um processo seletivo para a produção de um produto oligomérico que contenha mais do que 30% em massa de um único produto de olefina. O produto de olefina pode ser hexeno, de preferência 1-hexeno, porém alternativamente ele pode ser octeno, de preferência 1-octeno.

De preferência o produto contém pelo menos 35% da referida olefina, de preferência α -olefina, porém ela pode ser mais do que 40%, 50% ou mesmo 60% em peso.

O produto olefínico pode ser ramificado, porém de preferência ele não é ramificado.

Preparação do catalisador.

É previsto que (i) a fonte de cromo e (ii) o referido composto de ligação (referido e, (a)) podem ser primeiro reagidos juntos e o produto resultante pode ainda ser isolado, antes combinando o mesmo com o ativador de

catalisador (iii). No entanto, (i), (ii) e (iii) podem ser combinados em qualquer ordem adequada na presença do solvente alifático (iv), porém de preferência pelo menos algum, porém de preferência todo de (i) e (ii) são primeiro combinados e em seguida postos em contato com o solvente alifático (IV).

5 O contato do composto olefínico com os compostos (i) até (iv) é executado, de preferência sob condições que permitam a oligomerização do composto olefínico. Essas condições são bem conhecidas de uma pessoa versada na técnica e incluem temperatura e pressão elevadas. A oligomerização pode ser executada em temperaturas a partir de 100°C até 250°C,
10 porém temperaturas na faixa de 15°C até 130°C são de preferência, especificamente temperaturas na faixa a partir de 50°C até 120°C. A oligomerização é executada de preferência em uma temperatura de pelo menos 0°C, de mais preferência de pelo menos 40°C, e de maior preferência de pelo menos 50°C. De preferência ela é executada em uma pressão de pelo menos 100
15 kPa, de preferência pelo menos 1000 kPa, de preferência a cerca de 3000 kPa.

A fonte de cromo e o composto de ligação podem ser combinados para prover qualquer proporção molar adequada, de preferência uma proporção molar de cromo para o composto de ligante, a partir de cerca de
20 0,01:100 até 10000:1, de preferência a partir de cerca de 0,1:1 até 10:1.

O processo também pode incluir a combinação de uma ou mais fontes de cromo diferentes, com um ou mais compostos de ligação diferentes.

O catalisador de oligomerização ou os componentes individuais
25 do mesmo, de acordo com a invenção, também podem ser imobilizados através do suporte do mesmo em um material de suporte, por exemplo, sílica, alumina, MgCl₂, zircônia, argilas artificiais de hectorita ou esmectorita, tais como a Laponite[®] RD ou misturas das mesmas, ou sobre um polímero, por exemplo, polietileno, polipropileno, poliestireno ou poli(amino estireno). O
30 catalisador pode ser formado *in situ* na presença do material de suporte, ou o suporte pode ser impregnado previamente ou misturado previamente ao mesmo tempo ou em sequência, com um ou mais dos componentes do cata-

lisador ou do catalisador de oligomerização. Em alguns casos o material de suporte também pode atuar como um componente do ativador. Essa abordagem também poderá facilitar a recuperação do catalisador a partir da mistura de reação para a reutilização.

- 5 É conhecido que outros componentes (hidrogênio, oxigênio e os semelhantes) podem ter um efeito sobre a reação oligomérica e estão presentes em alguns materiais de alimentação de etileno.

Solvente alifático.

10 A referida oligomerização é executada em um meio líquido. De preferência o meio líquido é um meio líquido inerte. O meio líquido compreende um meio alifático e o meio líquido alifático pode compreender um composto acíclico ou cíclico ou uma mistura dos mesmos. O composto cíclico pode incluir hetero átomos (isto é, outros átomos que não H e C), porém de preferência compreende um hidrocarboneto cíclico. O hidrocarboneto cíclico
15 pode incluir um ou mais átomos de carbono não saturados, porém de preferência ele é um hidrocarboneto cíclico saturado. A estrutura do anel do hidrocarboneto cíclico saturado pode consistir em 3 a 12 átomos de carbono., de preferência de 5 a 8 átomos de carbono. Em uma modalidade da invenção, a estrutura do anel do hidrocarboneto cíclico saturado pode consistir em
20 6 átomos de carbono.

 Em uma modalidade de preferência da invenção, o meio líquido pode compreender um fluido isoparafínico/hidrocarboneto, ciclo-hexano ou metil ciclo-hexano. O fluido isoparafínico/hidrocarboneto, especificamente Isopar C, 2,2,4-trimetilpentano (TMP), 1-deceno, 1-dodeceno, 1-
25 tetradecenos, o corte de C₁₀-C₁₄ da mistura do produto produzido pelo catalisador e metilciclo-hexano (MCH) são especialmente adequados a partir de um ponto de reciclagem de separação de produto / solvente em vista da oligomerização do etileno.

 Foi descoberto que os meios líquidos alifáticos tais como o ciclo-
30 hexano proporcionam sistemas de reação mais ativos (comparados com os meios líquidos aromáticos) que podem reduzir o uso do catalisador. Os meios líquidos alifáticos também são mais amigáveis como o meio ambiente do

que os compostos aromáticos.

Em uma modalidade de preferência da invenção o meio líquido é um solvente para o composto olefínico e/ou do catalisador de oligomerização; de preferência de ambos.

5 A invenção também proporciona um processo para a produção de um produto oligomérico. A esse respeito, o composto olefínico ou a mistura do mesmo a ser oligomerizada pode ser introduzido dentro do processo de uma maneira contínua ou de lotes.

De preferência, as condições de reação do processo são esco-
10 lhidas de tal forma a produzir oligômeros (especialmente trímeros e/ou tetrameros) em alto rendimento através da conversão seletiva de materiais de alimentação etilênicos tais como o etileno.

O processo pode incluir um processo para a oligomerização (es-
pecialmente tri- ou tetramerização) de etileno ou de propileno ou de uma
15 mistura de olefinas para produzir um produto seletivamente oligomerizado.

Os produtos da reação derivados a partir da reação de oligome-
rização como descrita aqui, neste pedido de patente, podem ser preparados
com a utilização do catalisador divulgado através de uma reação de fase
liquida homogênea na presença ou na ausência de um solvente inerte, e/ou
20 através de reação de suspensão espessa na qual o catalisador e o produto
polimérico fica em uma forma que exhibe pouca ou nenhuma solubilidade,
e/ou uma reação líquida/líquida de duas fases e/ou uma reação de fase de
volume na qual o reagente puro e/ou o produtos de olefinas servem como o
meio dominante, e/ou em uma reação em fase de gás , com a utilização de
25 equipamento convencional e técnicas de contato.

De acordo com outro aspecto da presente invenção, é provido um produto de oligomerização produzido através do processo substancialmente como descrito mais acima aqui, neste pedido de patente.

A invenção será em seguida também descrita por meio dos e-
30 xemplos não limitativos. Os componentes individuais dos exemplos podem
possivelmente ser omitidos ou substituídos e embora não necessariamente
ideal, a invenção pode concebivelmente ainda ser executada e esses com-

ponentes não serem tomados como sendo essenciais para a execução da invenção.

Exemplos

A catalise geral foi realizada tanto em um Autoclave Engineers
5 Reactor de 300 ml de volume equipado com um recipiente de aço inoxidável
com uma camisa de fluido térmico destacável ou em uma autoclave Premex
de 1,2 litros com um recipiente de aço inoxidável com uma camisa de fluido
térmico destacável. Ambos os reatores são equipados com agitação mecâ-
nica de entrada de gás, e serpentina interna de resfriamento. etileno (grau
10 4,5) foi fornecido por Linde e passado através de colunas de limpeza antes
de ser usado; o fluxo de etileno foi medido com a utilização de um sistema
Siemens Sitrans F C Massflo (Mass 6000-Mass 2100) e os dados foram re-
gistrados. A análise GC foi realizada com a utilização de um Agilent Techno-
logies 6850 Network GC System equipado com uma coluna PONA (50 m x
15 0,20 mm x 0,50 μm), com a utilização de hidrogênio como o gás de transpor-
te. Todos os testes catalíticos foram permitidos operar até a absorção do
etileno tivesse cessado, tanto devido à desativação do catalisador ou devido
a que a autoclave tivesse ficado cheia.

Uma solução estoque mista de cromo (1,25 $\mu\text{mol/ml}$) / ligante
20 (1,5 $\mu\text{mol/ml}$) foi preparada no solvente relevante. Os reagentes de triálqui-
luminio foram diluídos com o solvente relevante para 0,5 M. Os sais do ati-
vador foram usados como 1,5 $\mu\text{mol/ml}$, de soluções estoque em solvente
relevante.

Os sais ativadores empregados nos exemplos que se seguem
25 foram selecionados a partir dos sais de ativador descritos na primeira coluna
da Tabela 1 e da Tabela 2.

Reações padrão de Tetramerização de Etileno em Autoclave de 300 ml.

Um reator de aço inoxidável de 300 ml foi aquecido para 90°C
sob vácuo durante 30 minutos. Depois do resfriamento para 60°C o reator foi
30 purgado 7 vezes com Ar 800 KPa (8 bar). O reator foi ventilado para 100
KPa (1 bar) e carregado com o solvente (65 ml) e colocado sob uma pressão
de 1000 KPa (10 bar) de etileno. Triálquilaluminio (187,5 μmol) no solvente

relevante foi adicionado a uma solução de cromo (1,25 μmol) / ligante (1,5 μmol) no solvente relevante em um balão Schlenk, e agitado durante 30 segundos. A adição do sal ativador (1,5 μmol) em ciclo-hexano precedeu a agitação durante mais 1 minuto. A pressão do reator foi reduzida para 100 KPa (1 bar) em cujo ponto a solução de ativação foi adicionada e o reator foi imediatamente pressurizado para 5000 KPa (50 bar) com etileno. A pressão foi mantida constante através de toda a reação pela adição contínua de etileno que foi monitorada através d um medidor de fluxo. Uma vez que a absorção do etileno foi cessada, o suprimento de gás foi fechado e o reator foi resfriado em um banho de água gelada. O excesso de etileno foi sangrado e o conteúdo do reator foi tratado em seguida com 1000 μl de nonano (padrão interno GC), MeOH e 10% de HCl. Uma amostra da fase orgânica foi tomada para a análise GC-FID. Qualquer sólido formado foi recolhido, lavado repetidamente com 10% HCl e EtOH, secado durante a noite e pesado.

15 **Reações padrão de Tetramerização de Etileno em Autoclave de 1,2 litros.**

Um reator de aço inoxidável de 1,2 litros foi aquecido para 120°C a vácuo durante 30 minutos. Depois de resfriado para 60°C o reator foi purgado 7 vezes com Ar a 800 KPa (8 bar) . A 800 KPa (8 bar) o reator foi carregado com o solvente (200 ml) através de uma bomba HPCL. A pressão foi reduzida para 100 KPa (1 bar) e uma solução de triálquilaluminio (462,5 μmol s) em solvente foi adicionada e o reator foi colocado sob uma pressão de etileno de 1000 KPa (10 bar). Trialquilaluminio (62,5 μmol) no solvente foi adicionado a uma solução de cromo (1,25 μmol) / ligante (1,5 μmol) no solvente, em um balão Schlenk, e agitado durante 30 segundos. A adição do sal ativador (1,5 μmol) no solvente precedeu a agitação durante mais 1 minuto. A pressão do reator foi reduzida para 100 KPa (1 bar) em cujo ponto a solução de ativação foi adicionada e o reator foi imediatamente pressurizado para 5000 KPa (50 bar) com etileno. A pressão foi mantida constante através de toda a reação pela adição contínua de etileno que foi monitorada através de um medidor de fluxo. Uma vez que a absorção do etileno foi cessada, o suprimento de gás foi fechado e o reator foi resfriado em para - 10 C°. O

excesso de etileno foi sangrado e o conteúdo do reator foi tratado em seguida com 1000 μl de nonano (padrão interno GC), MeOH e 10% de HCl. Uma amostra da fase orgânica foi tomada para a análise GC-FID. Qualquer sólido formado foi recolhido, lavado repetidamente com 10% HCl e EtOH, secado durante a noite e pesado.

Os resultados obtidos com os vários solventes relevantes, e com os ligantes e sais ativadores diferentes estão refletidos nas tabelas abaixo.

Tabela 1 – Sal de borato de amônio variando.

Exemplo nº	Sal ativador	Fonte de Cr + Ligante	Solvente	Produtividade g/gCr	Atividade g/gCr/h	Tempo (minutos)	C ₆ (1-C ₆)%	C ₈ (1-C ₈)%	Total α 1-C ₆ +1-C ₈ %	C ₁₀₋₁₄ %	C ₁₅ %	PE %
Exemplo comparativo vo 1	[Me ₂ N(H)(Bu)] ₂ [B(C ₆ F ₅) ₄] C1,C1,C4 189	Cr(2-etilhexanoato) ₃ + Ph ₂ P- N{C(H)(Me){CH ₂)} ₅ CH ₃ }-PPh ₂	Ciclohexano	32,533	25,150	78	70,4 (96,7)	19,6 (88,1)	85,4	3,9	3,1	77,6
Exemplo comparativo vo 2	[Pr ₂ N(H)(Me)] ₂ [B(C ₆ F ₅) ₄] C1,C3,C3 188	Cr(2-etilhexanoato) ₃ + Ph ₂ P- N{C(H)(Me){CH ₂)} ₅ CH ₃ }-PPh ₂	Ciclohexano	98,104	70,388	84	23,6 (81,6)	70,1 (98,2)	88,1	2,0	0,8	19,4
Exemplo comparativo vo 3	[Me ₂ N(H)(C ₆ H ₁₃)] ₂ [B(C ₆ F ₅) ₄] C1,C1,C6 143	Cr (2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodioato) ₃ + Ph ₂ P- N{C(H)(Me){CH ₂)} ₅ CH ₃ }-PPh ₂	Ciclohexano	112,468	39,931	169	70,8 (98,4)	19,9 (96,5)	88,8	3,4	4,3	76,5
Exemplo comparativo vo 4	[Me ₂ N(H)(Ph)] ₂ [B(C ₆ F ₅) ₄] C1,C1,C6(Ar) 98	Cr (2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodioato) ₃ + Ph ₂ P- N{C(H)(Me){CH ₂)} ₅ CH ₃ }-PPh ₂	Ciclohexano	52,442	40,430	78	81,7 (98,5)	13,8 (83,2)	92,0	1,3	0,7	63,3

Continuação...

Exemplo 1	$[(C_{10}H_{13})_2N(H)(Me)]$ $[B(C_6F_5)_4]$ C18, C18, C1 45	Cr (2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodioato) ₃ + Ph ₂ P-N{(C(H)(Me)){(CH ₂) ₅ CH ₃ }}-PPh ₂	Ciclohexano	1,005,394	2,478,579	24	26,9 (79,3)	66,0 (99,4)	87,0	5,1	1,0	0,57
Exemplo 2	$[(C_6H_{13})_2N(H)(Ph)]$ $[B(C_6F_5)_4]$ C6, C6, C6(Ar) 46	Cr (2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodioato) ₃ + Ph ₂ P-N{(C(H)(Me)){(CH ₂) ₅ CH ₃ }}-PPh ₂	Ciclohexano	1,023,825	1,119,791	55	26,2 (78,5)	67,0 (99,5)	87,2	4,9	0,9	1,6
Exemplo 3	$[(C_4H_7)_2N(H)]$ $[B(C_6F_5)_4]$ C8, C8, C8 52	Cr (2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodioato) ₃ + Ph ₂ P-N{(C(H)(Me)){(CH ₂) ₅ CH ₃ }}-PPh ₂	Ciclohexano	877,086	740,855	71	27,7 (80,7)	65,7 (99,5)	87,7	4,9	0,7	2,2
Exemplo 4	$[(C_4H_7)_2N(Me)(H)]$ $[B(C_6F_5)_4]$ C8, C8, C1 130	Cr (2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodioato) ₃ + Ph ₂ P-N{(C(H)(Me)){(CH ₂) ₅ CH ₃ }}-PPh ₂	Ciclohexano	470,784	371,652	76	22,2 (80,6)	70,6 (99,3)	88,0	4,9	1,6	5,7

Condições gerais: 1,25 μmol Cr; 1,2 equiv. Ligante; 1,2 equiv. ativador de borato; 150 equiv. AlEt₃; p (=)5000 KPa (50 bar) ; 60°C, 70 ml solvente, 300 ml rig.

Tabela 2 – 1,2 litros Variando a fonte de Cr e o solvente.

Exemplo nº	Sal ativador	Fonte de Cr + Ligante	Solvente	Produtividade g/gCr	Atividade g/gCr/h	Tempo (minutos)	C ₆ (1-C ₆)%	C ₈ (1-C ₈)%	Total α 1-C ₆ +1-C ₈ %	C ₁₀₋₁₄ %	C ₁₅ %	PE %
Exemplo 5	$[(C_8H_{17})_3N(H)]$ $[B(C_6F_5)_4]$ C8,C8,C8 424	Cr (2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodioato) ₃ + Ph ₂ P-N{(C(H)(Me))((CH ₂) ₅ CH ₃)}-PPh ₂	Ciclohexano	6,018,430	1,744,506	207	22,4 (81,4)	65,3 (99,2)	80,3 0	9,7	1,9	0,85
Exemplo 6	$[(C_{18}H_{37})_2N(H)(Me)]$ $[B(C_6F_5)_4]$ C18,C18,C1 122	Cr(2-etilhexanoato) ₃ + Ph ₂ P-N{(C(H)(Me))((CH ₂) ₅ CH ₃)}-PPh ₂	metil ciclohexano	5,107,934	3,295,441	93	31,5 (90,2)	57,6 (99,5)	85,7	9,6	0,8	0,48
Exemplo 7	$[(C_{18}H_{37})_2N(H)(Me)]$ $[B(C_6F_5)_4]$ C18,C18,C1 110	Cr(2-etilhexanoato) ₃ + Ph ₂ P-N{(C(H)(Me))((CH ₂) ₅ CH ₃)}-PPh ₂	2,2,4-trimetilpentano	5,151,682	3,034,864	102	32,4 (91,0)	56,4 (99,4)	85,5	9,8	0,8	0,51
Exemplo 8	$[(C_{18}H_{37})_2N(H)(Me)]$ $[B(C_6F_5)_4]$ C18,C18,C1 72	Cr (2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodioato) ₃ + Ph ₂ P-N{(C(H)(Me))((CH ₂) ₅ CH ₃)}-PPh ₂	1-tetradeceno	6,547,938	4,880,451	80,5	19,5 (79,6)	59,2 (99,2)	74,3	10,2	10,2	0,26

Continuação...

Exemplo nº	Sal ativador	Fonte de Cr + Ligante	Solvente	Produtividade g/gCr	Atividade g/gCr/h	Tempo (minutos)	C ₆ (1-C ₆)%	C ₈ (1-C ₈)%	Total α 1-C ₆ +1-C ₈ %	C ₁₀₋₁₄ %	C ₁₅ %	PE %
Exemplo 9	$[(C_{11}H_{27})_2N(H)(Me)] [B(C_6F_5)_4] C18, C18, C1$ 89	Cr (acac) ₃ + Ph ₂ P-N(C(H)(Me))(CH ₂) ₅ CH ₃)-PPh ₂	Ciclohexano	5,654,616	2,875,228	118	28,9 (88,6)	60,3 (99,5)	85,6	9,3	0,6	0,4

Condições gerais: 1,25 μmol Cr; 1,2 equiv. Ligante; 1,2 equiv. ativador de borato; 150 equiv. AlEt₃; p (=)5000 KPa (50 bar) ; 60°C, 200 ml solvente, 1,2 l rig.

Tabela 3 – Trialkilamônio variando.

Exemplo nº	Sal ativador	AlR ₃	Produtividade g/ gCr	Atividade g/ gCr/h	Tempo (minutos)	C ₆ (1-C ₆)%	C ₆ (1-C ₈)%	Total α 1-C ₆ +1-C ₈ %	C ₁₀₋₁₄ %	C ₁₅ %	PE %
Exemplo 10	[(C ₁₈ H ₃₇) ₂ N(H)Me] [B(C ₆ F ₅) ₄] C18,C18,G1 434	Al/Bu ₃	6,467,593	2,874,486	135	22,1 (81,1)	65,7 (99,2)	83,1	9,4	1,9	2,4

Condições gerais: 1,25 μmol Cr (2,2,6-tetrametil-3,5-heptanodionato)₃; 1,2 equiv. $\text{Ph}_2\text{P-N}(\text{C}(\text{H})\text{Me})(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$)-PPPh₂; 420 equiv. AlR₃; p (=)5000 KPa (50 bar); 60°C, 200 ml ciclohexano; 1,2 l rig.

Tabela 4 – Ligante Variando

Exemplo nº	Ligante	Produtividade g/gCr	Atividade g/gCr/h	Tempo (minutos)	C ₆ (1-C ₆)%	C ₈ (1-C ₈)%	Total α 1-C ₆ +1-C ₈ %	C ₁₀₋₁₄ %	C ₁₅ %	PE %
Exemplo 11 ^a	Ph ₂ P-N(CH ₂ CH ₂ Pr)-N(Me)-PPh ₂ 455	1,018,828	1,176,385	52	63,3 (95,9)	31,9 (99,2)	92,3	4,5	0,1	2,7
Exemplo 12	Ph ₂ P-N(C(H)Pr)(Et)-PPh ₂ 169	4,977,109	2,478,571	121	33,4 (90,7)	55,7 (99,3)	85,6	9,6	0,7	0,45
Exemplo 13	Ph ₂ P-N(C(H)Pr)(Pr)-PPh ₂ 167	4,915,673	2,023,373	146	32,6 (90,3)	56,9 (99,2)	85,9	9,2	0,74	0,8
Exemplo 14	Ph ₂ P-N(C(H)Me)(C(H)Me)(CH ₂ CH ₃)-PPh ₂ 142	5,412,989	4,188,899	78	32,1 (90,4)	57,3 (99,4)	85,9	9,4	0,7	0,51
Exemplo 15	Ph ₂ P-N(C(H)Me)(Pr)-PPh ₂ 91	5,072,238	2,441,837	125	30,1 (89,3)	59,6 (99,6)	86,2	8,1	0,6	0,35
Exemplo 16	Ph ₂ P-N(C(H)Me)(C(Me)(c-CH ₂ -CH ₂)-PPh ₂ 206	2,659,821	4,338,629	36,8	34,9 (92,4)	56,8 (99,6)	88,8	7,0	0,43	0,49

Condições gerais: 1,25 μmol Cr (2-etilhexanoato)₃; 1,2 equiv. Ph₂P-N(C(H)Me)(CH₂CH₃)-PPh₂; 420 equiv. AIR₃; p (=) 50 kPa; 60°C, 200 ml metilciclo-hexano; 1,2 l rig. ^a Cr (2,2,6-tetrametil-3,5-heptanodioato)₃ e ciclo-hexano.

A primeira entrada na Tabela 1 é um exemplo comparativo indicando os ativadores de borato que não são solúveis em líquidos alifáticos. As entradas restantes na referida Tabela 1 representam ativadores de borato de acordo com a presente invenção. Esses ativadores de borato são solúveis em líquidos alifáticos. Devido à solubilidade desses ativadores, as atividades catalíticas resultantes são marcadamente mais altas do que a atividade catalítica obtida para o ativador de borato da primeira entrada. Além disso, existe uma redução digna de nota na formação de sólidos quando comparada a formação de sólidos obtida na primeira entrada quando o ativador de borato é empregado

Os resultados tabulados na tabela 1 e na tabela 2 acima foram obtidos sob condições comparáveis, exceto pelo fato de que os resultados indicados na Tabela 2 são obtidos a partir de experimentos realizados em um reator de escala maior.

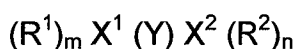
REIVINDICAÇÕES

1. Processo para a produção de um produto oligomérico através da oligomerização de pelo menos um composto olefínico, o processo incluindo

5 (a) prover um catalisador de oligomerização ativado através da combinação em qualquer ordem,

(i) uma fonte de cromo;

(ii) um composto de ligação da fórmula



10 em que: X^1 e X^2 são independentemente um átomo selecionado a partir do grupo que consiste em nitrogênio, fósforo, arsênico, antimônio, bismuto, oxigênio, enxofre e selênio ou o referido átomo oxidado por S, Se, N ou O quando a valência de X^1 e/ou de X^2 permitam essa oxidação;

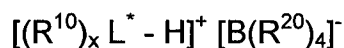
15 Y é um grupo de ligação entre X^1 e X^2 cujo grupo de ligação contém pelo menos um átomo de nitrogênio que está diretamente ligado a X^1 ou X^2 ;

m e n são independentemente 0, 1 ou um número inteiro maior;

e

20 R^1 e R^2 são independentemente hidrogênio, um grupo hidrocarbila, um grupo organo-heterila ou um grupo hetero-hidrocarbila, e os respectivos grupos R^2 são os mesmos ou diferentes quando $n > 1$;

(iii) um ativador de catalisação que é um composto de organoboro que inclui um cátion e um ânion não coordenador da fórmula geral



25 em queem que L^* é um átomo selecionado a partir do grupo que consiste em N, S e P;

o cátion $[(R^{10})_x L^* - H]^+$ é um ácido de Bronsted;

x é um número inteiro 1, 2 ou 3;

30 cada R^{10} é o mesmo ou é diferente quando x for 2 ou 3 e cada um é um -H, grupo hidrocarbila ou um grupo hetero-hidrocarbila;

contanto que pelo menos um de R^{10} compreenda pelo menos 6 átomos de carbono e contanto ainda que o número total de átomos de car-

bono em $(R^{10})_x$, coletivamente, seja maior do que 12;

R^{20} independentemente em cada ocorrência é selecionado a partir do grupo que consiste em radicais de hidreto, dialquilamino, halogeneto, alcóxido, arilóxido, hidrocarbila, hidrocarbila substituída com halo, alcóxido substituído com halo, arilóxi substituído com halo e uma parte de anel aromático substituída com halo com pelo menos um substituinte de halogênio no anel aromático; e

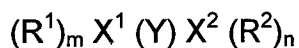
(iv) um solvente fluido hidrocarboneto alifático ; e

(b) pondo em contato o pelo menos um composto olefínico com o catalisador de oligomerização ativado para a produção de um produto oligomérico.

2. Processo para a ativação de um catalisador de oligomerização para a produção de um produto oligomérico, o processo compreendendo a combinação em qualquer ordem, de

(i) uma fonte de cromo;

(ii) um composto de ligação da fórmula



em que: X^1 e X^2 são independentemente um átomo selecionado a partir do grupo que consiste em nitrogênio, fósforo, arsênico, antimônio, bismuto, oxigênio, enxofre e selênio ou o referido átomo oxidado por S, Se, N ou O quando a valência de X^1 e/ou de X^2 permitam essa oxidação;

Y é um grupo de ligação entre X^1 e X^2 cujo grupo de ligação contém pelo menos um átomo de nitrogênio que está diretamente ligado a X^1 ou X^2 ;

m e n são independentemente 0, 1 ou um número inteiro maior;

e

R^1 e R^2 são independentemente hidrogênio, um grupo hidrocarbila, um grupo organo-heterila ou um grupo hetero-hidrocarbila , e os respectivos grupos R^1 são os mesmos ou diferentes quando $n > 1$, e os respectivos grupos R^2 são os mesmos ou são diferentes quando $n > 1$.

(iii) um ativador de catalisação que é um composto de organoboro que inclui um cátion e um ânion não coordenador da fórmula geral



em queem que L^* é um átomo selecionado ma partir do grupo que consiste em N, S e P;

o cátion $[(R^{10})_x L^* - H]^+$ é um ácido de Bronsted;

5 x é um número inteiro 1, 2 ou 3;

cada R^{10} é o mesmo ou é diferente e cada um é um $-H$, grupo hidrocarbila ou um grupo hetero-hidrocarbila ;

contanto que pelo menos um de R^{10} compreenda pelo menos 6 átomos de carbono e contanto ainda que o número total de átomos de carbono em $(R)_x$, coletivamente, seja maior do que 12;

10 R^{20} independentemente em cada ocorrência é selecionado a partir do grupo que consiste em radicais de hidreto, dialquilamino, halogeneto, alcóxido, arilóxido, hidrocarbila, hidrocarbila substituída com halo, alcóxi substituído com halo, arilóxi substituído com halo e uma parte de anel aromático substituída com halo com pelo menos um substituinte de halogênio no anel aromático; e

(iv) um solvente fluido de hidrocarboneto alifático.

3. Processo de acordo com a reivindicação 1 ou o 2, em que X^1 e X^2 são o mesmo e são ambos P.

20 4. Processo de acordo com a reivindicação 1 ou 2, em que o composto de ligação é da fórmula



em que Y é como definido na reivindicação 1 ou reivindicação 2, X^1 e X^2 são independentemente selecionados a partir do grupo que consiste em nitrogênio, fósforo, arsênio antimônio e bismuto e R^3 até R^6 são cada um independentemente um grupo hidrocarbila ou um grupo hetero-hidrocarbila .

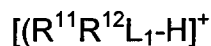
5. Processo de acordo com a reivindicação 4, em que R^3 até R^8 são selecionados a partir do grupo que consiste em metallocenos.

6. Processo de acordo com a reivindicação 4, em que nenhum de R³ até R⁶ são aromáticos com um átomo no anel da estrutura do anel aromático ligado tanto a X¹ ou a X² com um substituinte polar como um átomo não do anel ligado a um átomo do anel da estrutura do anel aromático adjacente ao átomo do anel ligado a X¹ ou X².

7. Processo de acordo com a reivindicação 4, em que, se dois ou mais de R³ a R⁶ forem aromáticos com um átomo de anel da estrutura do anel aromático ligado tanto a X¹ como a X², então não mais do que dois dos referidos R³ e R⁶ aromáticos tem um substituinte como um átomo não do anel ligado a um átomo do anel da estrutura do anel aromático adjacente ao átomo do anel ligado a X¹ ou X².

8. Processo de acordo com a reivindicação 1 ou 2, em que Y é selecionado a partir do grupo que consiste em um grupo de ligação inorgânico que compreende tanto um espaçador ligante de um único ou de dois átomos; e um grupo que compreende 1,2-diarilhidrazina-1,2-diil (-N(Ar)-N(Ar)-) em que Ar é um grupo arila; 1,2-dialquilhidrazina-1,2-diil (N(Alq)-N(Alq)-) em que Alq é um grupo alquila; -B(R⁷)-, -Si(R⁷)₂; P(R⁷)- e -N(R⁷)- em que R⁷ é hidrogênio, uma hidrocarbila ou uma hetero-hidrocarbila ou halogênio.

9. Processo de acordo com a reivindicação 1 ou 2, em que L* é um átomo selecionado a partir do grupo que consiste em N e P, e o cátion [(R¹⁰)_x L* - H]⁺ é representado pela fórmula



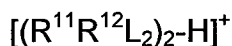
em que

L₁ = N ou P;

R¹¹, R¹² e R¹³ são o mesmo ou são diferentes e cada um é -H, um grupo hidrocarbila ou um grupo hetero-hidrocarbila ; e

contanto que pelo menos um de R¹¹, R¹² e R¹³ compreendam pelo menos 6 átomos de carbono a contanto também que o número total de átomos de carbono em R¹¹, R¹² e R¹³ coletivamente seja maior do que 12.

10. Processo de acordo com a reivindicação 1 ou 2, em que L* é S e o cátion [(R¹⁰)_x L* - H]⁺ é representado pela fórmula



em queem que

$$L_2 = 2;$$

5 R^{11} e R^{12} são o mesmo ou são diferentes e cada um é -H, um grupo hidrocarbila ou um grupo hetero-hidrocarbila ; e

contanto que pelo menos um de R^{11} e R^{12} compreendam pelo menos 6 átomos de carbono e contanto também que o número total de átomos de carbono em R^1 e R^2 coletivamente seja maior do que 12.

10 11. Processo de acordo com a reivindicação 12 ou 13, em que R^{11} , R^{12} e R^{13} são cada um independentemente um grupo hidrocarbila alifático ou um grupo hetero-hidrocarbila alifático, de preferência uma hidrocarbila alifática saturada ou uma hetero-hidrocarbila alifática saturada, de mais preferência uma hidrocarbila substituída ou uma hetero-hidrocarbila substituída em queem que os substituintes possam ser grupos não polares.

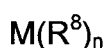
15 12. Processo de acordo com a reivindicação 1 ou 2, em que a fonte de cromo e o composto de boro orgânico possam ser combinados em proporções para prover proporções molares de composto de boro orgânico/cromo a partir de cerca de 0,1 até 50 de organoboro para 1 de cromo.

20 13. Processo de acordo com a reivindicação 1 ou 2, que também inclui a adição de um coativador que seja um composto que não caia dentro da definição do ativador e em que o coativador seja selecionado a partir do grupo que consiste em:

um composto de organoalumínio e /ou um composto de boro orgânico e combinações dos mesmos

25 Sais orgânicos selecionados a partir do grupo que consiste em metil lítio e brometo de metil magnésio e combinações dos mesmos; e o grupo de sais de ácidos inorgânicos que consistem em eterato do ácido tetrafluorobórico, tetrafluoroborato de prata, hexafluor antimoneto de sódio e os semelhantes.

30 14. Processo de acordo com a reivindicação 1 ou 2, que também incluem a adição de um coativador que é um composto da fórmula



inteiro maior; e R^8 é um grupo orgânico e os respectivos grupos R^8 sendo o mesmo ou são diferentes quando n for maior do que 1.

5 15. Processo de acordo com a reivindicação 17 ou 18, em que o coativador empregado é de até 1000 equivalentes com relação ao catalisador de cromo.

16. Produto oligomérico produzido através do processo como definido em qualquer uma das reivindicações precedentes.

RESUMO

Patente de Invenção: "OLIGOMERIZAÇÃO DE COMPOSTOS OLEFÍNICOS NA PRESENÇA DE UM CATALISADOR DE OLIGOMERIZAÇÃO ATIVADO".

5 A presente invenção refere-se à oligomerização de compostos olefínicos na presença de um catalisador de oligomerização ativado. A invenção também se estende a uma maneira específica para prover um catalisador de oligomerização ativado. De acordo com a presente invenção é provido um processo para a produção de um produto oligomérico através da

10 oligomerização de pelo menos um composto olefínico, o processo incluindo (a) prover um catalisador de oligomerização ativado através da combinação em qualquer ordem de (iii) uma fonte de cromo; iv) um composto de ligação da fórmula $(R^1)_m X^1 (Y) X^2 (R^2)_n$, em que : X^1 e X^2 são independentemente um átomo selecionado a partir do grupo que consiste em nitrogênio, fósforo, arsênico, antimônio, bismuto, oxigênio, enxofre e selênio ou o referido átomo

15 oxidado por S, Se, N ou O em que a valência de X^1 e/ou de X^2 permitem essa oxidação; Y é um grupo de ligação entre X^1 e X^2 cujo grupo de ligação contém pelo menos um átomo de nitrogênio que está diretamente ligado a X^1 ou X^2 ; m e n são independentemente 0, 1 ou um número inteiro maior; e

20 R^1 e R^2 são independentemente hidrogênio, um grupo hidrocarbila, um grupo organo-heterila ou um grupo hetero-hidrocarbila , e os respectivos grupos R^1 são os menos ou diferentes quando $m > 1$; e os respectivos grupos R^2 são os menos ou diferentes quando $n > 1$; in) um ativador de catalisador que é um composto de organoboro que inclui um cátion e um ânions não

25 coordenador da fórmula geral $[(R^{10})_x L^* - H]^+ [B(R^{20})_4]$ na qual L^* é um átomo selecionado a partir do grupo que consiste em N, s e P, o cátion $[(R^{10})_x L^* - H]^+$ é um ácido de Bronsted, x é um número inteiro de 1, 2 ou 3 e cada R^{10} é o mesmo ou diferente quando x é 2 ou 3 e cada um é -H, grupo hidrocarbila ou um grupo hetero hidrocarbila, contanto que pelo menos um de R^{10} com-

30 preenda pelo menos 6 átomos de carbono e também contanto que o número total de átomos de carbono em $(R^{10})_x$ coletivamente seja maior do que 12. R^{20} independentemente em qualquer ocorrência é selecionado a partir do

grupo que consiste em radicais de hidreto, dialquilamino, halogeneto, alcóxido, arilóxido, hidrocarbila, hidrocarbila substituída com halo, alcóxido substituído com halo, arilóxi substituído com halo e uma parte de anel aromático substituída com halo com pelo menos um substituinte de halogênio no anel

5 aromático; e

(iv) um solvente alifático; e

(b) pondo em contato o pelo menos um composto olefínico com o catalisador de oligomerização ativado para a produção de um produto oligomérico.

10