



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 278 933**

51 Int. Cl.:
C07C 2/32 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **02748794 .1**

86 Fecha de presentación : **18.06.2002**

87 Número de publicación de la solicitud: **1397329**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **17.03.2004**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de oligómeros.**

30 Prioridad: **20.06.2001 EP 01305353**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.08.2007

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.08.2007

73 Titular/es: **SHELL INTERNATIONALE RESEARCH
MAATSCHAPPIJ B.V.
Carel van Bylandtlaan 30
2596 HR Den Haag, NL**

72 Inventor/es: **De Boer, Eric, Johannes, Maria;
Deuling, Hendrikus, Hyacinthus;
Von Hebel, Klaas, Lambertus;
Ruisch, Bart, Johan y
Van Zon, Arie**

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

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

Procedimiento para la preparación de oligómeros.

La presente invención se refiere a un proceso para la preparación de oligómeros a partir de uno o más monómeros olefínicamente insaturados que comprenden tres o más átomos de carbono, mediante la utilización de un sistema catalítico basado en un compuesto específico de bisamida de titanio. La invención también se refiere a homo-oligómeros específicos de propileno que se pueden obtener mediante este proceso.

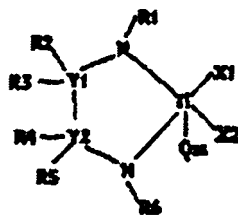
Los compuestos de bisamidas de metales de transición se conocen como catalizadores activos para polimerizar α -olefinas. Por ejemplo, las solicitudes internacionales de patentes, N° WO-92/12162 y WO-96/27439, describen ambas el uso de tales compuestos junto con compuestos de alumoxanos o de boro como catalizadores para la polimerización de etileno y propileno. En ambas memorias descriptivas de las patentes se exponen como ejemplo sólo los compuestos de bisamidas a base de zirconio y hafnio. El uso de complejos de bisamida de zirconio para la polimerización del etileno se describe en el documento WO-99/52631.

La solicitud de patente europea en tramitación junto con la presente N° 00203330.6 describe el uso de sistemas catalíticos que se pueden obtener mediante el contacto de un compuesto de bisamida de titanio, uno o más co-catalizadores de activación que contienen boro y posiblemente uno o más alumoxanos o alquil-aluminio en la homopolimerización de etileno y copolimerización de etileno con olefinas superiores.

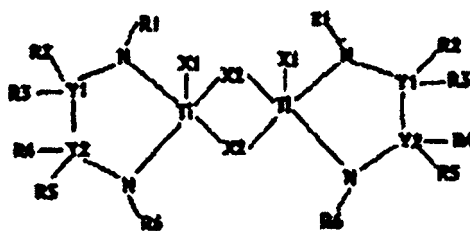
La presente invención se refiere a un proceso para la oligomerización de una o más mono- α -olefinas alifáticas C_3 a C_{30} , utilizando el sistema catalítico descrito en la solicitud de patente europea N° 00203330.6 antes mencionada.

Por tanto, la presente invención se refiere a un proceso para la oligomerización de una o más mono- α -olefinas alifáticas C_3 a C_{30} , comprendiendo dicho proceso hacer reaccionar una o más mono- α -olefinas alifáticas C_3 a C_{30} en condiciones de oligomerización en presencia de una cantidad eficaz de un sistema catalítico basado en

(a) un compuesto de bisamida de titanio según la fórmula general (I) o su dímero de la fórmula general (II)



(I)



(II)

en donde;

Y^1 e Y^2 representan independientemente silicio (Si), germanio (Ge) o estaño (Sn);

X^1 y X^2 representan independientemente un grupo hidrocarbonado sustituido o no sustituido, en el cual uno o más de los átomos de carbono pueden estar reemplazados por un átomo de Si, mientras que en la fórmula (I) X^1 y X^2 pueden también representar independientemente hidrógeno o halógeno, o formar conjuntamente una estructura anular; y

R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 y R^6 representan independientemente hidrógeno, halógeno o un grupo hidrocarbonado sustituido o no sustituido;

Q representa una base de Lewis neutra; y

m es 0 o 1;

(b) uno o más co-catalizadores de activación seleccionados del grupo que consta de

(i) compuestos de la fórmula U^+Z^- , en la que U^+ representa un catión capaz de reaccionar irreversiblemente con uno o más de los sustituyentes X^1 y X^2 del compuesto de la fórmula (I) o (II) y Z^- representa un anión compatible no coordinador que comprende al menos un átomo de boro; y

(ii) ácidos de Lewis fuertes neutros que comprenden al menos un átomo de boro; y

opcionalmente, pero en cualquier caso si en el compuesto de la fórmula (I) o (II), al menos uno de X^1 o X^2 representa halógeno; y

(c) uno o más alquil-aluminio o alumoxanos.

De manera sorprendente se encontró que cuando para la polimerización de propileno se utilizaba el sistema catalítico basado en el catalizador de bisamida de titanio antes descrito, se obtenía en las cadenas de los polímeros una selectividad muy elevada para los grupos terminales vinilo ($-\text{CH}=\text{CH}_2$), mientras que una amplia serie de catalizadores basados en metales del Grupo 4, incluyendo catalizadores similares de bisamida de zirconio, en condiciones idénticas, producían de forma predominante cadenas de polímeros con terminaciones vinilideno ($-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$). Además, como una ventaja adicional de la presente invención, cuando las olefinas C_4 o superiores se utilizan como monómero(s), el número de ramas en la molécula final del oligómero es menor que cuando se utiliza el correspondiente catalizador de bisamida de zirconio. Aún otra ventaja importante es que en el presente proceso se forma una alta proporción de moléculas dímeras lineales. Tales moléculas dímeras son, por ejemplo, particularmente útiles como comonómeros en la producción de polietileno lineal de baja densidad. De manera sorprendente se encontró que el sistema catalítico antes definido, basado en el catalizador de bisamida de titanio, da como resultado una proporción superior de dímeros a la que se pudiera esperar en una reacción normal de oligomerización que obedezca a la distribución de Schulz-Flory, en donde las cantidades relativas de las fracciones de oligómeros son constantes para dos fracciones sucesivas y por tanto la formación de dímeros normalmente no está favorecida respecto a trímeros, tetrámeros, pentámeros, etc.

Los términos “oligomerización”, “oligómeros”, “oligomerizado” y otras palabras que se puedan derivar de cualquiera de estas expresiones, tal como se utilizan a lo largo de esta memoria, abarcan cualquier reacción entre dos o más moléculas de monómeros olefínicamente insaturados, ya sean los mismos o diferentes, así como cualquier molécula resultante de tal reacción hasta un peso molecular de 10.000. De manera correspondiente, el intervalo de los pesos moleculares varía desde 84 (es decir, dos moléculas de propileno) hasta 10.000. La expresión “peso molecular” tal como se utiliza a lo largo de esta memoria se refiere al peso molecular determinado mediante cromatografía de gases y RMN.

Los monómeros olefínicamente insaturados que se pueden oligomerizar de acuerdo con el presente proceso son las mono- α -olefinas alifáticas C_3 a C_{30} , preferiblemente las mono- α -olefinas alifáticas C_3 a C_{12} . El proceso de la presente invención comprende hacer reaccionar una o más de estas mono- α -olefinas.

El compuesto de bisamida de titanio de la fórmula (I) y su dímero de la fórmula (II) se pueden utilizar como el componente (a) del sistema catalítico. Sin embargo, se prefiere el uso del compuesto de la fórmula (I). En el compuesto de bisamida de titanio de la fórmula (I) y su dímero de la fórmula (II), los átomos Y^1 y Y^2 son preferiblemente idénticos y representan Si.

Los grupos X^1 y X^2 se seleccionan preferiblemente de hidrógeno, halógeno, alquilo C_1 - C_5 , 4-alkilfenilo, fenilo y bencilo. Los ejemplos de grupos alquilo C_1 - C_5 muy apropiados son metilo, etilo, propilo y n-butilo. Los grupos X^1 y X^2 pueden también formar un anillo que contenga de 4 a 8 miembros conjuntamente con el átomo de titanio. Más preferiblemente X^1 y X^2 son los mismos y se seleccionan de los grupos halógeno, metilo y bencilo.

Los grupos R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 y R^6 son el mismo o diferentes y se seleccionan preferiblemente de hidrógeno, alquilo C_1 - C_5 , trimetilsililo, cicloalquilo C_5 - C_8 , fenilo y bencilo. Los grupos alquilo C_1 - C_5 apropiados a este respecto son metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, terc.butilo y terc.amilo, mientras que entre los grupos cicloalquilo C_5 - C_8 se prefieren ciclopentilo y ciclohexilo. Adicionalmente a las opciones preferidas antes mencionadas, los grupos R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 y R^6 pueden también representar otros grupos, tales como dimetilfenilo, diisopropilfenilo, terc.butilfenilo, difeniletilo y trifenilmetilo. Se comprobó que los mejores resultados se obtienen cuando R^1 y R^6 son grupos que proporcionan un impedimento estérico al átomo de Ti. Por tanto, los grupos voluminosos como el terc.butilo y 2-fenil-isopropilo son grupos muy apropiados. En una realización más preferida R^2 , R^3 , R^4 y R^5 son grupos metilo y R^1 y R^6 son grupos terc.butilo.

Q es una base de Lewis neutra que puede ($m = 1$) estar presente o no ($m = 0$). Ejemplos de bases de Lewis apropiadas son éter dietílico, tetrahidrofurano, dietilanilina, dimetilanilina.

Los compuestos preferidos de la fórmula (I) y (II) son aquellos en los que los grupos Y^1 , Y^2 , X^1 , X^2 , R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 y R^6 tienen los significados preferidos, tal como se ha indicado anteriormente y $m = 0$. Los compuestos más preferidos de la fórmula (I) son {1,2-bis(*t*-butilamida)-tetrametildisilano}titanio { $\text{Me}_2\text{SiN-}t\text{-Bu}$)}₂ Ti (CH_2Ph)₂ y dicloruro de {1,2-bis(*t*-butilamida)-tetrametildisilano}titanio { $\text{Me}_2\text{SiN-}t\text{-Bu}$)}₂ TiCl₂.

Los compuestos de bisamida de la fórmula (I) y (II) se pueden preparar mediante métodos conocidos de la técnica, más específicamente tal como se describe en los documentos WO-96/27439 y *Chem. Ber./Recl.* (1997), 130(3), 399-403.

El componente (b) del sistema catalítico utilizado en el proceso de la presente invención es al menos un co-catalizador activador seleccionado de ácidos de Lewis fuertes neutros, que comprende al menos un átomo de boro y compuestos de la fórmula U^+Z^- , en los que U^+ representa un catión capaz de reaccionar de manera irreversible con uno o más de los sustituyentes X^1 y X^2 del compuesto de la fórmula (I) o (II) y Z^- representa un anión compatible no coordinante que comprende al menos un átomo de boro, apropiadamente un anión lábil y voluminoso que contiene boro que sea no coordinante en las condiciones de reacción aplicadas. Los ácidos de Lewis fuertes apropiados son los ácidos de Lewis capaces de extraer al menos uno de los radicales X^1 y X^2 del compuesto de la fórmula (I) o la (II), contribuyendo por tanto también a un anión Z^- . El anión Z^- debe ser capaz de estabilizar la especie catalítica activa resultante de la reacción entre el compuesto de la fórmula (I) o la (II) con el co-catalizador de activación y debe ser lo suficientemente lábil para poder ser reemplazable por un sustrato olefínico durante la reacción de oligomerización. Los compuestos de la fórmula U^+Z^- son co-catalizadores preferidos.

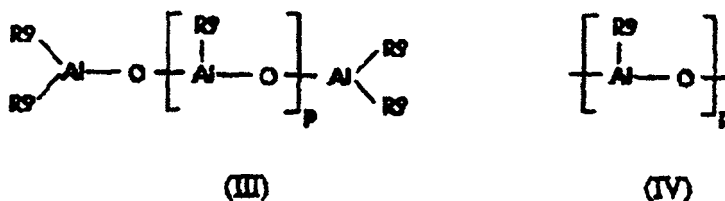
En una realización preferida, el co-catalizador es un compuesto de la fórmula U^+Z^- , en donde U^+ representa un catión amonio cuaternario, preferiblemente dimetilaminio ($PhMe_2NH$)⁺ o tri(n-butil)amónio (Bu_3NH)⁺. U^+ puede representar también un catión no donante de protón, particularmente un catión de metal, tal como un ion plata o un ion trifenilcarbonio. Z^- representa apropiadamente un anión borato de la fórmula $[B(R^8)_4]^-$, en donde los grupos R^8 representan independientemente hidrógeno o grupos alquilo C_1-C_{10} sustituidos con halógenos (más adecuadamente sustituidos con flúor) o no sustituidos, cicloalquilo C_5-C_8 , fenilo, alquilo C_7-C_{15} -arilo o aril-alquilo C_7-C_{15} . Los ejemplos específicos incluyen borato de tetrafenilo $[B(C_6H_5)_4]^-$, borato de tetrakis(pentafluorofenilo) $[B(C_6F_5)_4]^-$, borato de tetrakis(3,5-bis-trifluorometil-fenilo) $[B(3,5-(CF_3)_2-C_6H_3)_4]^-$, y borato de tetrakis(4-fluorofenilo) $[B(4-F-C_6H_4)_4]^-$, de los cuales el borato de tetrakis(pentafluorofenilo) es el más preferido. Además Z^- puede contener múltiples átomos de boro, tales como en los carboratos, como el 1-carbodecarborato $(B_{11}CH_{12})^-$. Los compuestos preferidos de la fórmula U^+Z^- son aquellos en los que U^+ y Z^- tienen un significado preferido, tal como se indicó con anterioridad. El tetrakis(pentafluorofenil)borato de dimetilaminio $[B(C_6F_5)_4]^- (PhMe_2NH)^+$ es un compuesto de la fórmula U^+Z^- muy preferido.

El componente que contiene boro (b) se puede preparar mediante métodos conocidos en la técnica, tales como por ejemplo, los expuestos en el documento WO-96/27439.

El sistema catalítico puede estar basado adicionalmente en uno o más alquil-aluminio o alumoxanos (componente (c)). Si en la fórmula del compuesto (I) ó (II) al menos uno de X^1 o X^2 representa halógeno, entonces este componente (c) está de alguna manera presente; en ese caso éste actúa como agente alquilante. En general sin embargo, la presencia de uno o más alquil-aluminio o alumoxanos es ventajosa ya que éstos actúan como depuradores para eliminar los venenos de la oligomerización, tales como moléculas que contienen átomos donadores de N^- , O^- , S^- o P^- .

Los alquil-aluminio apropiados son por ejemplo, compuestos de las fórmulas generales $H_xAlR^{9}_{3-x}$ o $H_yAl_2R^{9}_{6-y}$, en donde x e y son números (posiblemente no enteros) que varían de 0 a 1 y los grupos R^9 representan independientemente halógeno, grupos alquilo o alqueno C_1-C_{20} , cicloalquilo C_3-C_{20} , arilo C_6-C_{20} , alquil-arilo C_7-C_{20} y arilalquilo C_7-C_{20} , siendo preferidos los grupos alquilo ramificado C_1-C_{20} y alquilarilo C_7-C_{20} . También se pueden utilizar mezclas de diferentes alquil-aluminio. Los compuestos de alquil-aluminio preferidos son trimetil-aluminio, tris(2,4,4-trimetil-pentil)-aluminio, tri-isobutil-aluminio, tris(2,3,3-trimetil-butil)-aluminio, tris(2,3-dimetil-butil)-aluminio, tris(2-fenil-propil)-aluminio, tris[2-(4-fluorofenil)propil]-aluminio y tris[2-(4-clorofenil)-propil]-aluminio.

Los alumoxanos adecuados que se pueden utilizar como componente (c) pueden ser alumoxanos lineales de la fórmula general (III) o alumoxanos cíclicos de la fórmula (IV).



en donde R^9 tiene el significado descrito anteriormente y p es un número entero de 3 a 40. Estos alumoxanos se pueden obtener mediante métodos conocidos en la técnica haciendo reaccionar agua con un alquil-aluminio de la fórmula general $H_xAlR^{9}_{3-x}$ o $H_yAl_2R^{9}_{6-y}$ con el condicionante de que R^9 no sea halógeno. En este caso la relación molar de Al a agua puede oscilar de 1:1 a 100:1. Los compuestos organo-metálicos de aluminio apropiado son también los representados por la fórmula (II) en el documento EP-A-0575875 y los representados por la fórmula (II) en el documento WO-96/02580.

ES 2 278 933 T3

La cantidad en la que se utilizan los componentes catalíticos puede variar dentro de límites amplios. Típicamente la relación molar entre los componentes (a) y (b) del sistema catalítico está en el intervalo de 0,1:1 a 5:1, preferiblemente 0,2:1 a 2,5:1 y más preferente 0,3:1 a 1,1:1. El componente (c), si estuviera presente, se utiliza apropiadamente en una cantidad, tal que la relación molar entre aluminio en el componente (c) y Ti en el componente (a) varía desde 10:1 a 10.000:1, preferiblemente 20:1 a 5.000:1 y más preferiblemente de 20:1 a 1.000:1.

El sistema catalítico se puede utilizar como catalizador homogéneo añadiendo los componentes catalíticos al medio líquido de reacción, de manera que el catalizador activo se forme *in situ*. Alternativamente, el sistema catalítico puede estar soportado sobre un material sólido inerte como soporte, permitiendo por tanto que la reacción de oligomerización se produzca también en fase gaseosa. Si se utiliza un material inerte como soporte, los componentes catalíticos se depositan sobre el material del soporte, por ejemplo mediante impregnación con una o más soluciones de impregnación apropiadas. Los materiales adecuados para soportes incluyen óxidos refractarios, tales como sílice, sílice-alúmina, alúmina, titanía, zirconia y magnesia, así como soportes zeolíticos. Además, los polímeros o prepolímeros olefínicos se pueden utilizar como materiales soportes. Los ejemplos incluyen polietilenos, polipropilenos y copolímeros de estireno/divinil-benceno.

El proceso de la presente invención se puede llevar a cabo en fase líquida o fase gaseosa. Si se lleva a cabo en fase líquida los monómeros reactantes y los oligómeros formados pueden servir como medio líquido de reacción, pero alternativamente se puede utilizar un disolvente inerte hidrocarbonado. Los disolventes adecuados incluyen hidrocarburos aromáticos, como tolueno o hidrocarburos alifáticos como pentano, hexano, *iso*-butano o ciclohexano.

Las condiciones en las cuales se lleva a cabo la oligomerización de la presente invención no son particularmente críticas y pueden variar dentro de límites amplios. Sin embargo, las temperaturas de reacción típicamente están en el intervalo de -100°C a +200°C, preferiblemente de 0°C a 100°C y más preferentes son de 10°C a 90°C. La presión de oligomerización varía típicamente de 0,5 a 100 bares, preferiblemente de 1 a 50 bares.

El proceso de la presente invención es apropiado para preparar homo-oligómeros de propileno y mono- α -olefinas superiores, hasta olefinas C₃₀ y co-oligómeros de tales olefinas entre sí o con otros monómeros insaturados olefínicos antes mencionados. La longitud de la cadena del oligómero preparada puede comenzar en dos moléculas de monómeros y apropiadamente no exceder de veinte, y más apropiadamente de diez y la más apropiada no exceder de cinco moléculas de monómeros. No obstante, se pueden preparar cadenas más largas, pero el peso molecular no excederá en ningún caso 10.000.

Los oligómeros preferidos para ser preparados de acuerdo con la presente invención son homo-oligómeros de mono- α -olefinas alifáticas C₃ a C₃₀, más preferiblemente mono- α -olefinas alifáticas C₃ a C₁₂, que tengan un peso molecular de hasta 10.000, preferiblemente hasta 5.000 y más preferentes hasta 1.000. Se prefieren particularmente los oligómeros tales como homo-oligómeros de propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-deceno y 1-dodeceno. Sin embargo, en el proceso según la presente invención también se pueden preparar adecuadamente co-oligómeros de propileno con otras mono- α -olefinas C₆ a C₁₂.

De manera sorprendente se puso de manifiesto que cuando se utiliza el sistema catalítico de bisamida de titanio de la presente invención y el propileno como único monómero, una gran proporción de las cadenas de oligómeros formadas terminaban en grupos vinilo (es decir, CH=CH₂). Como comparación, los sistemas catalíticos de bisamida de zirconio, estructuralmente correspondientes, tales como se presentan en el documento WO-96/27439, dan como resultado una proporción mucho más alta de cadenas de oligómeros de propileno terminadas en vinilideno (es decir, (CH₂)C=CH₂). La ventaja de tener un grupo terminal vinilo es que el oligómero se puede utilizar como comonómero en otras reacciones de polimerización, tales como la preparación de polietileno lineal de baja densidad. Esto no es posible con moléculas de oligómeros que tengan un grupo terminal vinilideno.

Como se indicó con anterioridad, las ventajas adicionales del presente proceso radican en que se forma una proporción muy elevada de dímeros lineales en lugar de dímeros que contengan una ramificación. Si se utiliza propileno como monómero una parte sustancial de estos dímeros tendrá un grupo terminal vinilo. Si se utilizan una mono- α -olefina C₄ o superiores como monómeros, el dímero lineal formado tendrá un enlace olefínico interno. Se piensa que este sorprendente hallazgo es el resultado del mecanismo muy específico de terminación producido por el catalizador de bisamida de titanio utilizado.

Correspondientemente, en un aspecto adicional la presente invención se refiere a una mezcla de homo-oligómeros de propileno obtenible mediante el proceso de la presente invención, mezcla que comprende oligómeros de propileno basados en hasta 20 y preferiblemente hasta 10 y más preferiblemente hasta 5 moléculas de propileno, donde al menos 50% en moles de las cadenas de oligómeros tienen un grupo terminal vinilo.

La invención también se refiere a los homo-oligómeros de la invención que se ilustrará ahora mediante los ejemplos siguientes aunque sin limitar el alcance de la invención a estas realizaciones particulares:

Ejemplos

Ejemplo 1

5 Preparación de $(t\text{-BuNSiMe}_2\text{SiMe}_2\text{N-}t\text{-Bu})\text{Ti}(\text{CH}_2\text{Ph})_2$ A. $[(t\text{-BuNSiMe}_2\text{SiMe}_2\text{N-}t\text{-Bu})^2]^- [\text{Li}^+]_2$ [1]

10 A una solución de $(t\text{-BuHNSiMe}_2\text{SiMe}_2\text{NH-}t\text{-Bu})$, (2,5 g, 9,6 mmol) en 25 ml de hexano, se añadieron lentamente 12,6 ml de solución de $n\text{-BuLi}$ /hexano 1,6 M (20,2 mmol) a -78°C . La mezcla de reacción se agitó durante 1,5 horas, mientras se calentaba lentamente a temperatura ambiente. El precipitado blancuzco resultante se decantó y se lavó con 10 ml de hexano. Después de retirar la capa de hexano y secar los sólidos, se aislaron 2,5 g. del producto.

$^1\text{H-NMR}$ (THF- d_8): δ 1,11, (s, 18H, CMe_3), 0,04 (s, 12H, SiMe_2).

15

B. $(t\text{-BuNSiMe}_2\text{SiMe}_2\text{N-}t\text{-Bu})\text{TiCl}_2$ [2]

20 A una solución agitada de TiCl_4 (5,3 g, 5,5 mmol) en 25 ml de tolueno se añadió lentamente una suspensión de [1] (1,5 g, 5,5 mmol) a -78°C . La mezcla de reacción se dejó calentar lentamente hasta la temperatura ambiente y se agitó durante otras 4 horas. A continuación se evaporaron los volátiles y se extrajo el residuo oscuro dos veces con 15 ml de hexano. Se enfriaron a -40°C las capas de hexano reunidas y se obtuvo un producto cristalino. Después de retirar las aguas madres mediante una jeringa, los cristales restantes se lavaron con 5 ml de éter dietílico y se secaron a vacío y luego se aislaron. Rendimiento 0,14 g. de [2].

25 $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): δ 1,44 (s, 18H, CMe_3), 0,08 (s, 12H, SiMe_2).

C. $(t\text{-BuNSiMe}_2\text{SiMe}_2\text{N-}t\text{-Bu})\text{Ti}(\text{CH}_2\text{Ph})_2$ [3]

30 A una suspensión agitada de [2] (0,1 g, 0,26 mmol) en 5 ml de éter dietílico se añadieron 5 ml de una solución de PhCH_2MgCl 1M (0,53 mmol) en éter dietílico a -78°C . Después de calentar la solución hasta la temperatura ambiente, la mezcla de reacción se agitó durante otras dos horas y subsiguientemente todos los volátiles se evaporaron a vacío. El residuo restante se extrajo con 1,5 ml de hexano y la solución resultante de hexano se enfrió durante toda la noche a -40°C . El material cristalino resultante se aisló después de secarlo a vacío. Rendimiento 25 mg de [3].

35 $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): δ 7,08 (t, 4H, $m\text{-Bz}$), 6,94 (t, 4H, $o\text{-Bz}$), 6,92 (t, 2H, $p\text{-Bz}$), 2,89 (s, 4H, TiCH_2), 1,52 (s, 18H, CMe_3), 0,08 (s, 12H, SiMe_2).

Ejemplo 2

40 La oligomerización del propeno en solución se llevó a cabo en un autoclave de acero de 1 litro, equipado con una camisa de enfriamiento por baño de calentamiento/enfriamiento y agitador de turbina de gas. Para retirar las trazas de oxígeno del reactor, se le hizo el vacío durante la noche a $<0,1$ mbar a 70°C . La temperatura se redujo luego a 50°C y se presurizó el autoclave con nitrógeno (4-5 bares). A continuación, el reactor se limpió con una solución de tetra-iso-butil alumoxano (TIBAO) (300 mg) en *iso*-octano (140 g) agitándola durante 30 minutos. El contenido del reactor se descargó vía un grifo en la base del autoclave. El reactor se puso a vacío a 4 mbar y se cargó con 243 g de *iso*-octano como disolvente y 2 g de *n*-hexilbenceno como patrón interno para la CG (cromatografía de gases); el reactor se calentó a 70°C , se presurizó con propileno y se equilibró durante 15 minutos. A continuación, se preparó *in situ* $\{(t\text{-BuNSiMe}_2\text{SiMe}_2\text{N-}t\text{-Bu})\text{Ti}(\text{CH}_2\text{Ph})^+\}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ por reacción de [3] (0,026 mmol) con 0,026 mmol de $[\text{PhNMe}_2\text{H}^+][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ (DANFABA) en tolueno y se añadió al reactor utilizando un dispositivo de inyección de catalizador. La reacción se dejó continuar durante una hora, tras lo cual se terminó la reacción purgando rápidamente el propileno en exceso, retirando el contenido del reactor vía el grifo de la base, y exponiendo al aire el producto líquido obtenido. Los productos de reacción obtenidos se caracterizaron mediante CG y RMN.

55 De los análisis por CG y RMN se concluyó que se formaron 125 g de oligómeros del propileno. Para la fracción C_6 se identificaron mediante CG las siguientes olefinas: Hexeno-1 (56% por peso), *cis*-hexeno-2 (24%), *trans*-hexeno-2 (8%), 4-metil-penteno-1 (8%), *cis*-4-metil-penteno-2 (3%), restos (1%). La fracción C_9 contenía 5-metil-octeno-1 (52%). Los oligómeros no contenían olefinas terminadas en vinilideno ($\text{R-C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$) en cantidades superiores a trazas.

60 Ejemplo 3

65 La oligomerización de propeno en propileno líquido a 50°C se llevó a cabo en un autoclave de 5 litros, secado y limpiado antes de usarse, que contenía 1.600 g de propeno líquido y 3,0 mmol de TIBAO. El catalizador se produjo *in situ* mediante agitación de 11,4 μmol de [3] con una cantidad equimolar de DANFABA durante 20 minutos, en 20 ml de tolueno que contenía 0,1-0,2 mmol de TIBAO. El catalizador se introdujo en el reactor utilizando un sistema de inyección. La reacción se detuvo después de 60 minutos y se analizó el contenido líquido del reactor.

ES 2 278 933 T3

El rendimiento de la reacción fue 352 g de oligómeros de propeno de los cuales la fracción C₆ consistía en hexeno-1 (78%), *cis*-hexeno-2 (10%), *trans*-hexeno-2 (3%), 4-metil-penteno-1 (7%), *cis*-4-metil-penteno-2 (1%), restos (<1%). La fracción C₉ contenía 5-metil-octeno-1 (75%). El peso molecular medio del producto fue 224. Los oligómeros no contenían olefinas terminadas en vinilideno (R-C(CH₃)=CH₂) en cantidades superiores a trazas.

Ejemplo 4

La oligomerización del propeno en propileno líquido a 70°C se llevó a cabo en un autoclave de 5 litros, secado y limpiado antes de usarse, que contenía 1.600 g de propeno líquido a 3,0 mmol de TIBAO. El catalizador utilizado se preparó *in situ* mediante agitación durante 20 minutos de 20,5 μmol de [3] con una cantidad equimolar de DANFABA en 20 ml de tolueno que contenía 0,1-0,2 mmol de TIBAO. El catalizador se introdujo en el reactor utilizando un sistema de inyección. La reacción se detuvo después de 45 minutos y se analizó el contenido líquido del reactor.

El rendimiento de la reacción fue 260 g de oligómeros de propeno de los cuales la fracción C₆ consistía en hexeno-1 (76%), *cis*-hexeno-2 (11%), *trans*-hexeno-2 (4%), 4-metil-penteno-1 (8%), *cis*-4-metil-penteno-2 (1%), restos (<1%). La fracción C₉ contenía 5-metil-octeno-1 (75%). El peso molecular medio del producto fue 266. Los oligómeros no contenían olefinas del tipo vinilideno [R-C(CH₃)=CH₂] en cantidades superiores a trazas.

Ejemplo comparativo 1

Se preparó [(*t*-BuNSiMe₂SiMe₂N-*t*-Bu)ZrCH₂Ph⁺][B(C₆F₅)₄⁻], [3-Zr], de acuerdo con un procedimiento similar al descrito en el documento WO-96/27439.

Se hizo reaccionar [3-Zr] con [Ph₃C⁺][B(C₆F₅)₄⁻] en un exceso de propeno a la presión de 1 bar y en bromobenceno, a 25°C durante 3 horas en un pequeño reactor de vidrio. El análisis por RMN de los productos mostró la formación de oligómeros *a*-tácticos de propeno con el grupo característico terminal insaturado -(CH₃)CH=CH₂.

Ejemplo comparativo 2

A un autoclave de 25 ml, secado y puesto a vacío antes de usarse se añadió [(*t*-BuNSiMe₂SiMe₂N-*t*-Bu)Zr(CH₃)₂] (0,03 mmol), el cual se hizo reaccionar con una cantidad equimolar de B(C₆F₅)₃ disuelto en 10 ml de tolueno. A continuación el autoclave se cargó con 6,5 bares de propeno, dejando progresar la reacción durante una hora.

El análisis del contenido del reactor mostró la formación de hexenos (1 isómero), noneno (1 isómero) y oligómeros superiores de propeno. El isómero de hexeno era 2-metil-penteno-1, esto es, el dímero de propeno con el característico grupo terminal insaturado -(CH₃)CH=CH₂.

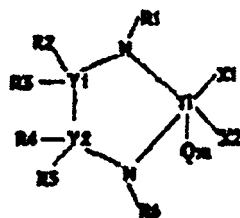
Ejemplo 5

A una solución de penteno-1 (25 ml, secado sobre tamices moleculares) en *iso*-octano (60 ml) que contenía 160 mg de depurador TIBAO, se añadió una solución que contenía una mezcla de 29 mg de [3], 49 mg de DANFABA y 90 mg de TIBAO en 5 ml de tolueno a temperatura ambiente en una recipiente colocado en una cámara para manipulación con guantes. La reacción se detuvo después de 90 minutos por filtración de la mezcla sobre Al₂O₃ para eliminar y retirar el catalizador y sus productos de descomposición. La mezcla resultante se analizó y caracterizó por RMN y CG, encontrándose que contenía oligómeros de penteno-1 con un grado medio de polimerización entre 5 y 6. La fracción dímera resultó ser una mezcla de cantidades aproximadamente iguales de *cis*- y *trans*-deceno-4 y deceno-3, siendo de conjunto 95% de la fracción total de C₁₀. De forma similar, la fracción trímera predominante contenía cuatro olefinas internas que tenían una cadena alquílica de ramificación única. La composición de las fracciones de oligómeros superiores fue más difícil de determinar con detalle, pero todas estas fracciones tenían en común que las olefinas diferentes de las olefinas internas R₁-CH=CH-R₂ estaban presentes en cantidades equivalentes a trazas. Suponiendo que los factores de respuesta se correlacionan de forma lineal con el número de átomos de carbono, se calcularon las relaciones de dímero a trímero y de trímero a tetrámero en el producto final de reacción, resultando ser 0,96 y 0,26 respectivamente.

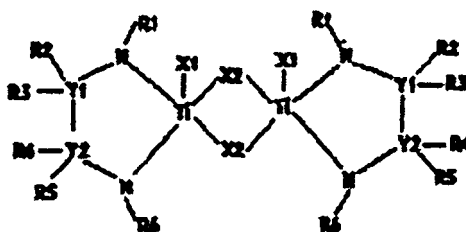
REIVINDICACIONES

1. Proceso para la oligomerización de una o más mono- α -olefinas alifáticas C_3 a C_{30} , proceso que comprende hacer reaccionar la una o más mono- α -olefinas alifáticas C_3 a C_{30} en condiciones de oligomerización en presencia de una cantidad eficaz de un sistema catalítico basado en,

(a) un compuesto de bisamida de titanio de la fórmula general (I) o su dímero de la fórmula general (II)



(I)



(II)

en donde:

Y^1 e Y^2 representan independientemente Si, Ge o Sn;

X^1 y X^2 representan independientemente un grupo hidrocarbonado sustituido o no sustituido, en el cual uno o más de los átomos de carbono pueden estar reemplazados por un átomo de Si, mientras que en la fórmula (I) X^1 y X^2 también pueden representar independientemente hidrógeno o halógeno, o formar conjuntamente una estructura anular;

R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 y R^6 representan independientemente hidrógeno, halógeno o un grupo hidrocarbonado sustituido o no sustituido;

Q representa una base de Lewis neutra; y

m es 0 ó 1;

(b) uno o más co-catalizadores de activación elegidos entre un grupo que consta de:

- (i) compuestos de la fórmula U^+Z^- , en la que U^+ representa un catión capaz de reaccionar de forma irreversible con uno o más de los sustituyentes X^1 y X^2 del compuesto de la fórmula (I) o (II) y Z^- representa un anión compatible no coordinante que comprende al menos un átomo de boro; y
- (ii) ácidos Lewis fuertes neutros que comprenden al menos un átomo de boro, y opcionalmente, pero en ningún caso si en el compuesto de la fórmula (I) o (II) al menos uno de X^1 y X^2 representa halógeno;

c) uno o más alquil-aluminio o alumoxanos.

2. Proceso según la reivindicación 1, en donde compuesto de bisamida de titanio es un compuesto de la fórmula (I).

3. Proceso según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en donde Y^1 e Y^2 representan Si.

4. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde X^1 y X^2 se seleccionan entre hidrógeno, halógeno, alquilo C_1 - C_5 , fenilo, 4-alquil-fenilo y bencilo.

ES 2 278 933 T3

5. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 y R^6 son el mismo o diferentes y se seleccionan entre hidrógeno, alquilo C_1 - C_5 , trimetilsililo, cicloalquilo C_5 - C_8 , fenilo y bencilo.

5 6. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde el co-catalizador es un compuesto de la fórmula U^+Z^- , en donde U^+ representa un catión de amonio cuaternario y Z^- representa un anión borato de la fórmula $[B(R^8)_4]^-$, en donde los grupos R^8 representan independientemente hidrógeno o grupos alquilo C_1 - C_{10} sustituidos o no sustituidos con halógenos, cicloalquilo C_5 - C_8 , fenilo, alquil-arilo C_7 - C_{15} o aril-alquilo C_7 - C_{15} .

10 7. Proceso según la reivindicación 6, en donde U^+ es dimetilanilinio o tri(n-butil)amonio y Z^- es borato de tetrakis (penta-fluorofenilo).

15 8. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde el sistema catalítico se basa en los componentes (a) y (b) en una relación molar en el intervalo de 0,1:1 a 5:1 y el componente (c), de estar presente, se utiliza en cantidad tal que la relación molar entre el aluminio del componente (c) y el Ti del componente (a) varíe desde 10:1 a 10.000:1

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65