



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 272 770**

51 Int. Cl.:
C07F 17/00 (2006.01)
C07D 401/12 (2006.01)
C08F 10/00 (2006.01)
C08F 4/70 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **02767309 .4**
86 Fecha de presentación : **29.07.2002**
87 Número de publicación de la solicitud: **1427740**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **16.06.2004**

54 Título: **Ligandos y sistemas catalíticos derivados de ellos para oligomerización de etileno a alfa-olefinas lineales.**

30 Prioridad: **01.08.2001 EP 01306607**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.05.2007

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.05.2007

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;
Van der Heijden, Harry;
Verhoef-van Wijk, Wilhelmina, Cornelia y
Van Zon, Arie**

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 272 770 T3

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

DESCRIPCIÓN

Ligandos y sistemas catalíticos derivados de ellos para oligomerización de etileno a alfa-olefinas lineales.

5 La presente invención se refiere a ligandos, a diversos precursores catalíticos y a sistemas catalíticos derivados de estos ligandos para oligomerización de etileno a alfa-olefinas lineales con alto rendimiento y muy alta selectividad, y a un procedimiento para preparar dichas alfa-olefinas lineales.

10 Se conocen diversos procedimientos para la producción de alfa-olefinas lineales superiores (por ejemplo D Vogt, *Oligomerization of ethylene to higher α -olefins in Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic compounds*, Ed. B. Cornils, W.A. Herrmann Vol. 1, Ch. 2.3.1.3, página 245, VCH 1996). Estos procedimientos comerciales proporcionan una distribución de Poisson o de Schulz-Flory del producto oligómero.

15 Para obtener una distribución de Poisson, no debe tener lugar ninguna terminación de cadena durante la oligomerización.

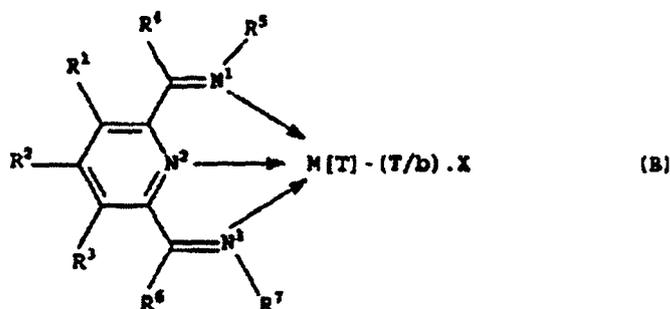
20 No obstante, por el contrario, en un procedimiento de Schulz-Flory, tiene lugar la terminación de cadena y es independiente de la longitud de cadena. La etapa de oligomerización de etileno catalizada por Ni del proceso de olefinas superiores de *Shell* (abreviadamente SHOP por las iniciales en inglés *Shell Higher Olefin Process*) es un ejemplo típico de un procedimiento de Schulz-Flory.

25 En un procedimiento de Schulz-Flory, se produce típicamente una amplia gama de oligómeros en donde la fracción de cada olefina puede determinarse mediante cálculo en base al denominado factor K. El factor K, que es indicativo de las proporciones relativas de olefinas del producto, es la relación molar de $[C_{n+2}]/[C_n]$ calculada a partir de la pendiente de la gráfica del logaritmo [C % en moles] frente a n, en donde n es el número de átomos de carbono en una determinada olefina del producto. El factor K es por definición el mismo para cada n. Mediante variación de ligandos y ajuste de los parámetros de reacción, el factor K puede ajustarse a valores más altos o más bajos. De esta forma, el procedimiento puede aplicarse para producir una lista de productos con un beneficio económico optimizado.

30 Puesto que la demanda de la fracción C_6 - C_{18} es muy superior a la de la fracción $C_{>20}$, los procedimientos se dirigen a producir olefinas con número de carbono más bajo. No obstante, es inevitable la formación de las olefinas con número de carbono más alto, y, sin posterior procesamiento, la formación de estos productos es perjudicial para la rentabilidad del procedimiento. Para reducir el impacto negativo de las olefinas con número de carbono más alto y la fracción C_4 de bajo valor, se ha desarrollado tecnología adicional para volver a procesar estas corrientes y convertirlas en productos químicos más valiosos, tales como olefinas internas C_6 - C_{18} , como se practica en el proceso de olefinas superiores de *Shell*.

35 No obstante, esta tecnología es costosa tanto desde el punto de vista de inversión como operativo y en consecuencia añade costo adicional. Por lo tanto un esfuerzo considerable se dirige a mantener la producción de olefinas con número de carbono más alto respecto al mínimo absoluto, es decir, no más que el inherentemente asociado con el factor K de Schulz-Flory.

45 La solicitud de patente WO-A-99/12981 describe sistemas catalíticos para la polimerización de 1-olefinas, en particular etileno, que contienen compuestos de metal de transición que contienen nitrógeno que comprenden una unidad estructural de la fórmula (B).



60 en donde M es Fe [II], Fe [III], Ru [II], Ru [III] o Ru [IV]; x representa un átomo o grupo unido covalentemente o iónicamente al metal de transición M; T es el estado de oxidación del metal de transición M y b es la valencia del átomo o grupo X; R^1 , R^2 , R^3 , R^4 y R^6 se seleccionan independientemente de hidrógeno, halógeno, hidrocarbilo, hidrocarbilo sustituido, heterohidrocarbilo o heterohidrocarbilo sustituido, R^5 y R^7 se seleccionan independientemente de hidrógeno, halógeno, hidrocarbilo, hidrocarbilo sustituido, heterohidrocarbilo o heterohidrocarbilo sustituido.

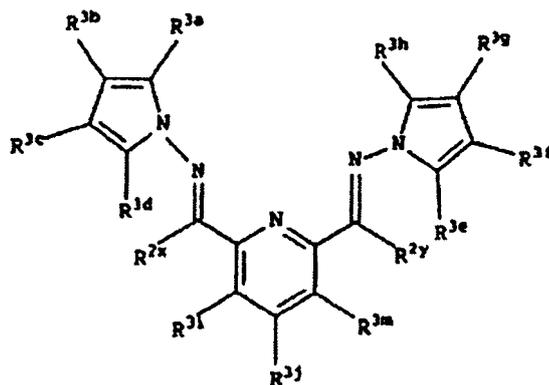
65

ES 2 272 770 T3

La solicitud de patente WO-A-00/50470 describe composiciones catalíticas que se dice pueden ser utilizadas en la polimerización u oligomerización de olefinas.

Dichas composiciones catalíticas comprenden un complejo de metal ligado por un ligando monodentado, bidentado, tridentado o tetradentado, en donde al menos uno de los átomos donadores del ligando es un átomo de nitrógeno sustituido con un grupo 1-pirrolilo o 1-pirrolilo sustituido; en donde los restantes átomos donadores del ligando se seleccionan del grupo que consiste en C, N, P, As, O, S y Se; y en donde dicho metal en dicho complejo de metal se selecciona del grupo que consiste en Se, Ta, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rn, Ir, Ni, Cu, Pd, Pt, Al y Ga.

Se dice que el ligando, h1, es uno de una serie de ligandos tridentados neutros que puede utilizarse en las composiciones catalíticas preferidas de conformidad con la solicitud de patente WO-A-00/50470:



(h1)

En particular, se describe una serie de ligandos de bis-pirrolil-imina simétricos, h16-h17, h19-h25, h28, h30 y h32. Además, h29, h31 y h33 son ligandos mixtos de bispirrolil-imina.

Los Ejemplos 59, 60 y 62 de la solicitud de patente WO-A-00/50470 demuestran la polimerización de etileno en presencia de una composición catalítica a base de hierro que comprende al ligando de bis-pirrolil-imina simétrico h16.

Similarmente, el Ejemplo 74 se refiere a la polimerización de etileno en presencia de una composición catalítica a base de hierro que comprende al ligando de bis-pirrolil-imina simétrico h17.

Otros ejemplos de polimerización de etileno en la solicitud de patente WO-A-00/50470, que emplea algunos de los ligandos antes mencionados en composiciones catalíticas a base de hierro, incluyen los Ejemplos 99-125, 128, 131, 133 y 135 de la misma.

Como se ilustra en el Ejemplo 4 de la presente solicitud, el homólogo más bajo del ligando h16 de la solicitud de patente WO-A-00/50470, es decir, el ligando (11), da lugar a una composición catalítica de bis-pirrolil-imina a base de hierro que proporciona poca, o ninguna, conversión de etileno.

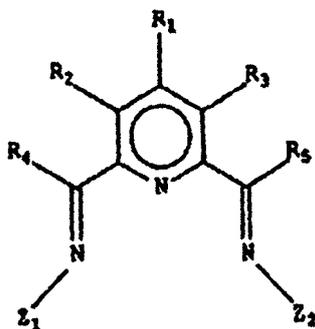
La solicitud de patente WO 02/28805 describe un proceso para la producción de olefinas lineales superiores y/o alquil-olefinas ramificadas, que comprende la co-oligomerización de una o más alfa-olefinas con etileno en presencia de un sistema catalítico metálico que emplea uno o más complejos de arilimina-piridina MX_a y/o uno o más complejos de [bis-arilimina-piridina MY_p-L_b⁺][NC⁻]_q; y dicho procedimiento se lleva a cabo a una presión de etileno de menos de 2,5 MPa.

Ahora sorprendentemente se ha encontrado una nueva clase de catalizadores que son altamente activos en la oligomerización de olefinas, especialmente etileno, y que produce alfa-olefinas lineales en el intervalo C₆₋₃₀, siendo dichas alfa-olefinas lineales de alta pureza.

Además, algunos de los catalizadores de la presente invención originan una distribución de Schulz-Flory del producto.

La presente invención proporciona un ligando mixto de bis-imina-piridina de fórmula (I), en donde R₁-R₅ son cada uno, independientemente, hidrógeno, hidrocarbilo opcionalmente sustituido, un grupo funcional inerte seleccionado de haluro, éteres o aminas, o, cualesquiera dos de R₁-R₃ vecinales uno del otro tomados juntos pueden formar un anillo; Z₁, que es diferente de Z₂, es un grupo arilo opcionalmente sustituido; y Z₂ comprende un resto heterohidrocarbilo

opcionalmente sustituido, o un grupo arilo opcionalmente sustituido en combinación con un metal, estando dicho grupo arilo opcionalmente sustituido π -coordinado al metal.



(I)

La presente invención proporciona además un complejo mixto MX_n , de bis-imina-piridina que comprende un ligando mixto de bis-imina-piridina de la fórmula (I), en donde M es un átomo de metal seleccionado de Fe ó Co, n es 2 ó 3, y X es haluro, hidrocarbilo opcionalmente sustituido, alcóxido, amida o hidruro.

En otro aspecto, la presente invención proporciona un procedimiento para la producción de alfa-olefinas, que comprende poner en contacto uno o más complejos MX_n de la presente invención con etileno y un segundo compuesto que es capaz de transferir un hidrocarbilo opcionalmente sustituido o un grupo hidruro a un átomo de metal M seleccionado de Fe ó Co, y que también es capaz de extraer un grupo X^- de dicho átomo de metal, a una temperatura en el intervalo de -100°C a $+300^\circ\text{C}$.

En aun otro aspecto, la presente invención proporciona un procedimiento para la producción de alfa-olefinas, que comprende poner en contacto uno o más complejos MX_n de la presente invención con etileno y un segundo compuesto que es capaz de transferir un hidrocarbilo opcionalmente sustituido o un grupo hidruro a un átomo de metal M seleccionado de Fe ó Co, y un tercer compuesto que es capaz de extraer un grupo X^- de dicho átomo de metal, a una temperatura en el intervalo de -100°C a $+300^\circ\text{C}$.

La presente invención proporciona además un complejo mixto de [bis-imina piridina $MY_p.L_b^+$][NC^-] $_q$ que comprende un ligando de la fórmula (I), en donde Y es un ligando que puede insertar una olefina; M es un átomo de metal seleccionado de Fe ó Co, NC^- es un anión no coordinante y $p + q$ es 2 ó 3 que iguala la oxidación formal de dicho átomo de metal; L es una molécula donadora de Lewis neutra y $n = 0, 1$ ó 2 .

La presente invención proporciona además un procedimiento para la producción de alfa-olefinas, que comprende poner en contacto uno o más complejos mixtos de [bis-imina-piridina $MY_p.L_b^+$][NC^-] $_q$ de la presente invención con etileno a una temperatura en el intervalo de -100°C a $+300^\circ\text{C}$.

En la presente invención ciertos términos se utilizan como sigue:

El término "mixto" indica que los restos imina, Z_1 , y Z_2 , son cada uno diferentes.

El término "arilo" se refiere a un monorradiel hidrocarbonado aromático cíclico. Ejemplos incluyen fenilo, naftilo, antraceno, fenantraceno, y similares y sus derivados sustituidos.

La expresión "grupo arilo opcionalmente sustituido en combinación con un metal, estando dicho grupo arilo opcionalmente sustituido π -coordinado al metal" incluye restos de metaloceno y complejos sándwich y metal-areno. Por lo tanto, un experto en la técnica apreciará que, opcionalmente, el metal puede estar adicionalmente π -coordinado a otro grupo arilo opcionalmente sustituido, que puede ser diferente del grupo arilo opcionalmente sustituido en Z_2 que está directamente unido al átomo de nitrógeno imínico y/o co-ordinado a otros ligandos comúnmente conocidos en la técnica. Se apreciará además que el grupo arilo opcionalmente sustituido en Z_2 que está directamente unido al átomo de nitrógeno imínico y que también está π -co-ordinado al metal, puede comprender uno o más heteroátomos en el anillo, es decir tal que dicho grupo arilo opcionalmente sustituido sea un grupo heteroarilo opcionalmente sustituido. Similarmente, el grupo arilo opcionalmente sustituido al que el metal puede adicionalmente estar π -co-ordinado, puede comprender uno o más heteroátomos en el anillo. Dicho átomo de metal puede ser convenientemente hierro, cobalto, níquel, cromo, titanio y vanadio. Ejemplos de tales restos incluyen el radical derivado de ferroceno, cobaltoceno, niqueloceno, cromoceno, titanoceno, vanadoceno, un complejo de bis- π -areno-vanadio, un complejo de mono- π -areno-cromo-tricarbonilo y complejos similares de heteroareno-metal, es decir complejos de bis- o mono- π -tieno o pirrol-hierro o pirrol-cromo.

ES 2 272 770 T3

El término “heterohidrocarbilo” se refiere a un grupo hidrocarbilo, que adicionalmente contiene uno o más heteroátomos. Dichos heteroátomos de preferencia están unidos a por lo menos dos carbonos en el grupo heterohidrocarbilo.

5 Dicho grupo heterohidrocarbilo puede ser un resto heterocíclico aromático opcionalmente sustituido; un resto heterocíclico poliaromático opcionalmente sustituido; un resto heterocíclico alifático opcionalmente sustituido; o un resto heterohidrocarbilo alifático opcionalmente sustituido.

10 Ejemplos de grupos heterohidrocarbilo incluyen 1-pirrolilo, 2-pirrolilo, 3-pirrolilo, furilo, tienilo, indenilo, imidazolilo, triazolilo, oxazolilo, isoxazolilo, carbazolilo, tiazolilo, benzotiazolilo, tiadiazolilo, pirimidinilo, piridilo, pirazinilo y similares y sus derivados sustituidos.

Grupo hidrocarbilo: un grupo que contiene solamente carbono e hidrógeno. Salvo que se indique lo contrario, el número de átomos de carbono de preferencia está entre 1 y 30.

15 En la presente invención, la frase “hidrocarbilo opcionalmente sustituido” se utiliza para describir grupos hidrocarbilo que opcionalmente contienen uno o más grupos funcionales “inertes” que contienen heteroátomos. “Inerte” significa que los grupos funcionales no interfieren en ningún grado sustancial con el procedimiento de oligomerización. Ejemplos no limitativos de dichos grupos inertes son fluoruro, cloruro, silanos, estannanos, éteres y aminas con adecuada protección estérica, todos bien conocidos por los expertos en la técnica.

20 Grupo funcional inerte: un grupo distinto de hidrocarbilo opcionalmente sustituido que es inerte en las condiciones del procedimiento. “Inerte” significa que los grupos funcionales no interfieren en ningún grado sustancial con el procedimiento de oligomerización. Ejemplos de grupos funcionales inertes incluyen haluro, éteres, y aminas, en particular aminas terciarias.

30 Grupo de átomos de carbono primario: un grupo $-\text{CH}_2\text{-R}$ en donde R puede ser hidrógeno, hidrocarbilo opcionalmente sustituido, grupo funcional inerte. Ejemplos de grupos de átomos de carbono primario incluyen $-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$, $-\text{CH}_2\text{Cl}$, $-\text{CH}_2\text{OCH}_3$, $-\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $-\text{CH}_2\text{Ph}$.

Grupo de átomos de carbono secundario: un grupo $-\text{CH-R}_2$ en donde R puede ser hidrocarbilo opcionalmente sustituido, grupo funcional inerte. Ejemplos de grupos de átomos de carbono secundario incluyen $-\text{CH}(\text{CH}_3)$, $-\text{CHCl}_2$, $-\text{CHPh}_2$, $-\text{CH}=\text{CH}_2$, ciclohexilo.

35 Grupo de átomos de carbono terciario: un grupo $-\text{C-R}_3$ en donde R puede ser hidrocarbilo opcionalmente sustituido, grupo funcional inerte. Ejemplos de grupos de átomos de carbono terciario incluyen $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$, $-\text{CCl}_3$, $-\text{C}\equiv\text{CPh}$, 1-adamantilo, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2(\text{OCH}_3)$.

40 “Ligando que puede insertar una olefina” significa un ligando que está coordinado a un ion metálico en cuya unión puede insertarse una molécula de etileno para iniciar o propagar una reacción de oligomerización. En complejos mixtos de $[\text{aril-}, (\text{hetero)aril-imina-piridina MY}_p\text{.L}_b^+][\text{NC}^-]_q$ de acuerdo con la presente invención, Y puede ser hidruro, alquilo o cualquier otro ligando aniónico que puede insertar una olefina.

45 “Anión no coordinante” significa un anión que no se coordina sustancialmente al átomo de metal M.

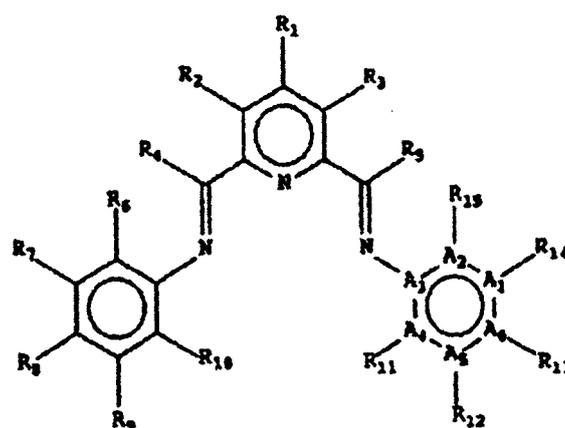
Aniones no coordinantes (NC^-) que pueden utilizarse convenientemente incluyen aniones voluminosos tales como tetraquis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato (BAF^-), $(\text{C}_6\text{F}_5)_4\text{B}^-$, y aniones de compuestos de alquil-aluminio incluyendo R_3AlX^- , R_2AlClX^- , RAlCl_2X^- , y “ RAlOX^- ”, en donde R es hidrógeno, hidrocarbilo opcionalmente sustituido o un grupo funcional inerte, y X es haluro, alcóxido u oxígeno.

50 Los expertos en la técnica apreciarán que dentro de las condiciones de los límites descritos precedentemente, los sustituyentes $\text{R}_1\text{-R}_{15}$ pueden seleccionarse fácilmente para optimizar el rendimiento del sistema catalítico y su aplicación económica.

55

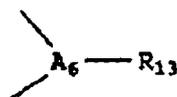
60

65



(II)

La presente invención proporciona ligandos mixtos de bis-imina-piridina de la fórmula (II) en donde A₁-A₆ son cada uno independientemente carbono, nitrógeno, oxígeno, o azufre; el grupo de átomos



puede opcionalmente estar ausente de tal modo que A₁ esté directamente unido a A₅; y R₁-R₁₂, R₁₄-R₁₅ y, si está presente, R₁₃, son cada uno, independientemente, hidrógeno, hidrocarbilo opcionalmente sustituido, un grupo funcional inerte seleccionado de haluro, éteres o aminas, o cualesquiera dos de R₁-R₁₅ vecinales uno del otro tomados juntos pueden formar un anillo; con la condición de que cuando A₁-A₅, y A₆ si está presente, son todos carbonos, dichos átomos constituyen la parte de ciclopentadienilo o arilo de un metal π-co-ordinado.

En una realización preferida de la presente invención, en la fórmula (II), R₁-R₃, R₇-R₉, R₁₂, R₁₄ y, si está presente, R₁₃, son cada uno, independientemente, hidrógeno, hidrocarbilo opcionalmente sustituido, un grupo funcional inerte seleccionado de haluro, éteres o aminas, o cualesquiera dos de R₁-R₃, R₇-R₉, R₁₂-R₁₄ vecinales uno del otro tomados juntos pueden formar un anillo; y

- a) R₆ es un grupo funcional inerte seleccionado de haluro, éteres o aminas, o un hidrocarbilo opcionalmente sustituido, y R₁₀, R₁₁, y R₁₅ son, independientemente, hidrógeno o haluro; o
- b) R₁₁ es un grupo funcional inerte seleccionado de haluro, éteres o aminas, o un hidrocarbilo opcionalmente sustituido, y R₆, R₁₀, y R₁₅ son, independientemente, hidrógeno o haluro; o
- c) R₆ y R₁₀ son cada uno, independientemente, un grupo funcional inerte seleccionado de haluro, éteres o aminas o un grupo de átomos de carbono primario o secundario, con la condición de que R₆ y R₁₀ no sean ambos un grupo de átomos de carbono secundario y R₁₁ y R₁₅ sean, independientemente, hidrógeno o haluro; o
- d) R₁₁ y R₁₅ son cada uno, independientemente, un grupo funcional inerte seleccionado de haluro, éteres o aminas o un grupo de átomos de carbono primario o secundario, con la condición de que R₁₁ y R₁₅ no sean ambos un grupo de átomos de carbono secundario y R₆ y R₁₀ sean, independientemente, hidrógeno o haluro; o
- e) R₆ es tomado junto con R₇ para formar un anillo, R₁₀ es un grupo de átomos de carbono primario, un grupo funcional inerte seleccionado de haluro, éteres o amina, o hidrógeno y R₁₁ y R₁₅ son, independientemente, hidrógeno o haluro; o
- f) R₁₁ es tomado junto con R₁₂ para formar un anillo, R₁₅ es un grupo de átomos de carbono primario, un grupo funcional inerte seleccionado de haluro, éteres o aminas, o hidrógeno y R₆ y R₁₀ son, independientemente, hidrógeno o haluro; o

ES 2 272 770 T3

- g) R_6 y R_{10} son tomados junto con R_7 y R_9 , respectivamente, para formar anillos y R_{11} y R_{15} son, independientemente, hidrógeno o haluro; o
- h) R_{11} y R_{15} son tomados junto con R_{12} y R_{14} , respectivamente, para formar anillos y R_6 y R_{10} son, independientemente, hidrógeno o haluro.

Los sustituyentes R_1 - R_{15} , si están presentes, pueden independientemente estar unidos juntos y formar estructuras cíclicas. Ejemplos de dichas estructuras incluyen el enlace de, por ejemplo, R_6 con R_7 , para formar la estructura básica de naftilo o una unidad de tetrahidronaftilo.

Además, cualquier persona que domine los principios básicos de la catálisis homogénea apreciará rápidamente que las variaciones de sustituyentes de R_1 - R_5 , R_{7-9} , y R_{12-14} , si están presentes, pueden seleccionarse de modo que mejoren otras propiedades deseables de los precursores de catalizadores y los sistemas catalíticos, tales como la solubilidad en disolventes no polares o amplíen la gama de materiales de partida adecuados en su síntesis.

Realizaciones preferidas de la presente invención son ligandos de acuerdo con (I) y sus derivados, en los cuales aparecen los siguientes grupos R y Z:

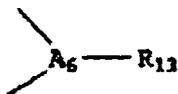
R_1 - R_3 son hidrógeno; y/o

Z_1 es fenilo opcionalmente sustituido y Z_2 es ferrocenilo opcionalmente sustituido o 1-pirrolilo opcionalmente sustituido.

Realizaciones preferidas de la presente invención son ligandos de acuerdo con (II) y sus derivados, en los cuales aparecen los siguientes grupos R:

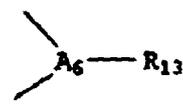
R_1 - R_3 son hidrógeno; y/o

R_4 y R_5 son metilo, hidrógeno o fenilo, de preferencia metilo; y/o



está ausente y A_1 - A_5 son átomos de carbono, constituyendo así la parte de ciclopentadienilida de un resto de ferrocenilo; o

A_3 es un átomo de nitrógeno,



está ausente y A_1 - A_2 , A_4 , A_5 son átomos de carbono, constituyendo así un anillo de pirrolilo; y/o.

Combinaciones de orto-sustituyentes en las cuales R_6 es metilo, etilo, iso-propilo, fenilo, butilo terciario, o está unido a R_7 formando una estructura de naftilo; R_{10} es hidrógeno, fluoruro o cloruro; R_{11} y R_{15} son, independientemente, hidrógeno, fluoruro o cloruro y/o.

Combinaciones de orto-sustituyentes en las cuales R_6 y R_{10} son, independientemente, metilo, etilo, o están unidos a R_7 y R_9 respectivamente, formando una estructura de antraceno, preferiblemente metilo; R_{11} y R_{15} son, independientemente, hidrógeno, fluoruro o cloruro.

Se prefiere particularmente que R_{11} y R_{15} sean, independientemente, hidrógeno o fluoruro.

En una realización preferida, se proporciona un ligando de la fórmula (II), en donde R_1 - R_3 son hidrógeno; A_6 - R_{13} está ausente y A_1 - A_5 son átomos de carbono, constituyendo así la parte de ciclopentadienilida de un resto de ferrocenilo; R_4 , R_5 , R_6 , R_8 y R_{10} son metilo; R_7 , R_9 , R_{11} , R_{12} , R_{14} y R_{15} son hidrógeno.

En otra realización preferida, se proporciona un ligando de la fórmula (II), en donde R_1 - R_3 son hidrógeno; A_6 - R_{13} está ausente y A_1 - A_5 son átomos de carbono, constituyendo así la parte de ciclopentadienilida de un resto de ferrocenilo; R_4 y R_5 son metilo; R_6 y R_{10} son etilo; R_7 , R_8 , R_9 , R_{11} , R_{12} , R_{14} y R_{15} son hidrógeno.

ES 2 272 770 T3

En otra realización preferida, se proporciona un ligando de la fórmula (II), en donde R_1 - R_3 son hidrógeno; A_3 es un átomo de nitrógeno, A_6 - R_{13} está ausente y A_1 , A_2 , A_4 , A_5 son átomos de carbono, constituyendo así un anillo de 1-pirrolilo; R_4 y R_5 son metilo; R_6 y R_{10} son etilo; R_7 , R_8 , R_9 , R_{11} , R_{12} , R_{14} y R_{15} son hidrógeno.

5 En una realización particularmente preferida, se proporciona un ligando de la fórmula (II), en donde R_1 - R_3 son hidrógeno; A_3 es un átomo de nitrógeno, A_6 - R_{13} está ausente y A_1 , A_2 , A_4 y A_5 son átomos de carbono, constituyendo así un anillo de 1-pirrolilo; R_4 , R_5 , R_6 , R_8 y R_{10} son metilo; R_7 , R_9 , R_{11} , R_{12} , R_{14} y R_{15} son hidrógeno.

En el complejo mixto MX_n de bis-imina-piridina, X puede ser convenientemente haluro, preferentemente cloruro.

10

En una realización preferida del complejo mixto M_n de bis-imina-piridina, el átomo de metal M es Fe y n es 2. En otra realización preferida, el átomo de metal M es Fe y n es 3.

15 Los compuestos que son capaces de transferir un hidrocarbilo opcionalmente sustituido o un grupo hidruro a un átomo de metal M, y que también son capaces de extraer un grupo X^- del átomo de metal M incluyen compuestos de alquil-aluminio, tales como alquil-aluminoxano y haluros de alquil-aluminio. Un compuesto preferido es metil-aluminoxano.

20 Los compuestos que son capaces de transferir un hidrocarbilo opcionalmente sustituido o un grupo hidruro a un átomo de metal M incluyen compuestos de alquil-aluminio incluyendo alquil-aluminoxanos, compuestos de alquil-litio, compuestos de Grignard, compuestos de alquil-estaño y alquil-zinc.

25 Los compuestos que son capaces de extraer un grupo X^- del átomo de metal M incluyen ácidos de Lewis neutros fuertes, tales como SbF_5 , BF_3 y Ar_3B , en donde Ar es un grupo arilo fuerte que retira electrones, tal como C_6F_5 o $3,5-(CF_3)_2C_6H_3$.

Una molécula donadora de Lewis neutra es un compuesto que puede actuar conveniente como una base de Lewis, tal como éteres, aminas, sulfuros y nitrilos orgánicos.

30 El uso de moléculas donadoras (bases de Lewis) tales como trietilamina o 2,6-di-terc.butilpiridina, y/o moléculas receptoras (ácidos de Lewis) tales como dietil-zinc, puede tener una influencia positiva sobre la selectividad del procedimiento de oligomerización de etileno a 1-olefinas.

35 Además, los ácidos de Lewis tales como tri-isobutilaluminio (TIBA) pueden mejorar la operación continua de la oligomerización de etileno catalizada por Fe ó Co permitiendo la preparación de soluciones estables y transparentes de precursores de catalizadores, al contrario de las soluciones de catalizadores activados y solubilizados con MAO, que pueden volverse turbias al reposar.

40 En el complejo mixto de [bis-imina-piridina $MY_p.L_b^+$][NC^-] $_q$ de acuerdo con la presente invención, L puede ser una molécula donadora de Lewis neutra capaz de ser desplazada por el etileno, o un sitio de coordinación vacío.

En el complejo mixto de [bis-imina-piridina $MY_p.L_b^+$][NC^-] $_q$ de conformidad con la presente invención, el átomo de metal M es preferiblemente Fe y el estado de oxidación formal de dicho átomo de metal puede ser 2 ó 3.

45 El sistema catalítico puede formarse mezclando el complejo y los compuestos adicionales opcionales, de preferencia en un disolvente tal como tolueno o iso octano.

50 En la mezcla de reacción de la oligomerización normalmente se emplea una cantidad tal del sistema catalítico de modo que contenga de 10^{-4} a 10^{-9} átomo-gramo, más preferiblemente 10^{-6} a 10^{-7} átomo-gramo, del átomo de metal M, en particular de Fe [II] ó [III] metálico por mol de etileno que ha de reaccionar.

55 La reacción de oligomerización puede realizarse en forma más conveniente en un intervalo de temperaturas de $-100^\circ C$ a $+300^\circ C$, de preferencia en el intervalo de $0^\circ C$ a $200^\circ C$, y más preferiblemente en el intervalo de $50^\circ C$ a $150^\circ C$.

La reacción de oligomerización puede realizarse convenientemente a una presión de 0,01 a 15 MPa absolutos, más preferiblemente de 1 a 10 MPa absolutos, y aún más preferiblemente 1,5 a 5 MPa absolutos.

60 Un experto en la materia puede establecer fácilmente las condiciones óptimas de temperatura y presión utilizadas para un determinado sistema catalítico para maximizar el rendimiento del oligómero, y minimizar las reacciones competitivas, tales como dimerización y polimerización.

65 Las condiciones de temperatura y presión se seleccionan preferiblemente para obtener una lista de productos con un factor K dentro del intervalo de 0,50 a 0,90, más preferiblemente en intervalo de 0,60 a 0,80. En la presente invención, se considera que la polimerización ha ocurrido cuando una lista de productos tiene un factor K mayor que 0,9.

La reacción de oligomerización puede llevarse a cabo en fase gaseosa o fase líquida, o fase mixta gaseosa-líquida, dependiendo de la volatilidad de las olefinas de alimentación y del producto.

ES 2 272 770 T3

La reacción de oligomerización se lleva a cabo en presencia de un disolvente inerte que también puede ser el vehículo del catalizador y/o la olefina de alimentación. Disolventes adecuados incluyen alcanos, alquenos, cicloalcanos e hidrocarburos aromáticos. Por ejemplo, disolventes que pueden utilizarse convenientemente de acuerdo con la presente invención incluyen hexano, isooctano, benceno, tolueno y xileno.

5

Se han encontrado adecuados tiempos de reacción de 0,1 a 10 horas, dependiendo de la actividad del catalizador. La reacción se lleva a cabo preferiblemente en ausencia de aire o humedad.

La reacción de oligomerización puede llevarse a cabo en forma convencional. Puede realizarse en un reactor de depósito agitado, en donde la olefina y el catalizador o los precursores de catalizadores se añaden de forma continua a un depósito agitado y el reaccionante, el producto, el catalizador y el reaccionante no utilizado se retiran del depósito agitado con el producto separado y el catalizador y el reaccionante no utilizado se reciclan de nuevo al depósito agitado.

Alternativamente, la reacción puede llevarse a cabo en un reactor de lotes, en donde los precursores de catalizador y la olefina reactiva se cargan en un autoclave, y después de hacerlos reaccionar durante un tiempo adecuado, se separa el producto de la mezcla de reacción mediante medios convencionales, tales como destilación.

Después de un tiempo de reacción adecuado, puede terminarse la reacción de oligomerización mediante ventilación rápida del etileno con el fin de desactivar el sistema catalítico.

Las alfa-olefinas resultantes tienen una longitud de cadena de 4 a 100 átomos de carbono, de preferencia de 4 a 30 átomos de carbono, y más preferiblemente de 4 a 20 átomos de carbono.

Las olefinas producidas pueden ser recuperadas convenientemente mediante destilación y separadas ulteriormente, si se desea, mediante técnicas de destilación dependiendo del uso final proyectado de las olefinas.

La presente invención se ilustrará a continuación mediante los siguientes Ejemplos, que no deben considerarse limitativos del alcance de la invención en modo alguno, con referencia a los dibujos adjuntos, en los cuales:

30

La Figura 1 es un análisis de regresión del Ejemplo 2;

La Figura 2 es un análisis de regresión del Ejemplo 5;

35 La Figura 3 es un análisis de regresión del Ejemplo 8; y

La Figura 4 es un análisis de regresión del Ejemplo 10.

Experimentos

40

Procedimientos generales y caracterización

Todas las operaciones con los sistemas catalíticos se llevaron a cabo en una atmósfera de nitrógeno.

45 Se secó tolueno anhidro (99,8% de pureza) (de Aldrich) sobre tamices moleculares de 4Å (contenido final de agua de aproximadamente 3 ppm).

Se purificó etileno (99,5% de pureza) en una columna que contenía tamices moleculares de 4Å y Catalizador BTS (de BASF) para reducir el contenido de agua y oxígeno a <1 ppm.

50

2,6-Diacetilpiridina, 2,4,6-trimetilanilina, 4-terc.butilanilina, 2,6-dietilanilina y cloruro de hierro (II) anhidro están disponibles de Aldrich. Se adquirió 1-aminopirrol a TCI, Japón.

55 Se preparó ferrocenilamina de acuerdo con el método descrito en la bibliografía (D. van Leusen y B. Hessen, *Organometallics*, 2001, 10, 224-226).

Los oligómeros obtenidos se caracterizaron mediante cromatografía de gases (CG), para evaluar la distribución de oligómeros utilizando un aparato HP 5890 serie II y las siguientes condiciones cromatográficas:

60

Columna: HP-1 (metil-siloxano reticulado), espesor de la película = 0,25 μm , diámetro interno = 0,25 mm, longitud 60 m (de Hewlett Packard); temperatura de inyección: 325°C; temperatura de detección: 325°C; temperatura inicial: 40°C durante 10 minutos; velocidad de programa de temperatura: 10,0°C/minuto; temperatura final: 325°C durante 41,5 minutos; patrón interno: n-hexilbenceno. Se determinaron los factores de respuesta para las α -olefinas lineales uniformes, para los hexenos internos: *cis*- y *trans*-2-hexeno, y *cis*- y *trans*-3-hexeno, y para los hexenos ramificados: 3-metil-1-penteno y 2-etil-1-buteno, en relación con n-hexilbenceno (patrón interno) utilizando una mezcla de calibrado estándar. Se supuso que los factores de respuesta de los dodecenos ramificados e internos eran iguales a los de los correspondientes a α -olefinas lineales.

65

ES 2 272 770 T3

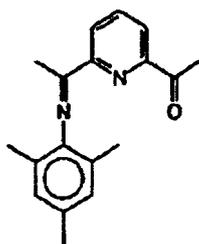
Los rendimientos de las olefinas C₄-C₃₀ se obtuvieron mediante el análisis de CG, a partir de los cuales, usando los datos de C₆-C₂₈ se determinaron por análisis de regresión el factor K y el rendimiento teórico de las olefinas C₄-C₁₀₀, es decir el producto total de la oligomerización (Producto Total).

5 Las cantidades relativas del 1-hexeno lineal entre todos los isómeros de hexeno y la cantidad relativa de 1-dodeceno entre todos los isómeros de dodeceno halladas mediante el análisis de CG se utilizan como una medida de la selectividad del catalizador para la formación de alfa-olefinas lineales.

Los datos de NMR se obtuvieron a temperatura ambiente con un aparato Varian de 300 MHz o 400 MHz.

Componentes catalíticos

1. Preparación de 2-[1-(2,4,6-trimetilfenilimino)etil]-6-acetilpiridina (1)

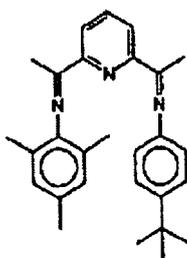


(1)

Se disolvieron 2,6-diacetilpiridina (7,3 g, 44,8 mmol) y 2,4,6-trimetilanilina (5,74 g, 42,55 mmol) en 450 ml de tolueno. A esta solución se añadieron tamices moleculares de 4Å y una pequeña cantidad de ácido p-toluensulfónico (0,22 mmol). La mezcla se llevó a reflujo durante 16 horas. Después de filtración el disolvente se retiró a vacío. Varias cristalizaciones en etanol dieron 3,42 g (28,7%) de monoimina (1).

¹H-RMN (CdCl₂) δ 8,55 (d, 1H, P_y-H_m), 8,11 (d, 1H, P_y-H_m), 7,92 (t, 1H, P_y-H_p), 6,89 (s, 2H, ArH), 2,77 (s, 3H, Me), 2,27 (s, 3H, Me) 2,22 (s, 3H, Me), 1,99 (s, 6H, Me).

2. Preparación de 2-[1-(2,4,6-trimetilfenilimino)etil]-6-[1-(4-terc.butilfenil-imino)etil]piridina (2)



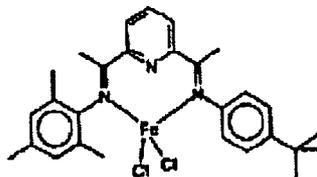
(2)

Se disolvió la monoimina (1, 2,8 g, 10 mmol) y 4-terc.butilanilina (1,49 g, 10 mmol) en 100 ml de tolueno. A esta solución se añadieron tamices moleculares de 4Å y una pequeña cantidad de ácido p-toluensulfónico (0,1 mmol). Después de reposar durante 5 días con adición de más tamices moleculares de 4Å, la mezcla se llevó a reflujo durante 2 horas. Después de filtración el disolvente se retiró a vacío. El residuo se lavó con metanol y se recrystalizó en etanol. Rendimiento 2,4 g (58%) de la diimina mixta (2).

¹H-RMN (CDCl₃) δ 8,42 (d, 1H, P_y-H_m), 8,34 (d, 1H, P_y-H_m), 7,86 (t, 1H, P_y-H_p), 7,38 (d, 2H, ArH), 6,89 (s, 2H, ArH), 6,78 (d, 2H, ArH), 2,42 (s, 3H, Me), 2,29 (s, 3H, Me), 2,22 (s, 3H, Me), 2,00 (s, 6H, Me), 1,34 (s, 9H, Bu^t).

ES 2 272 770 T3

3. Preparación de complejo de cloruro de hierro (II) y 2-[1-(2,4,6-trimetilfenilimino)etil]-6-[1-(4-terc.butilfenilimino)etil]piridina (3)

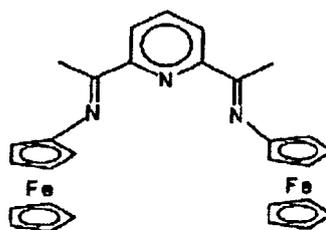


(3)

En una atmósfera inerte, se añadió una solución de 1,5 g de la diimina (2, 3,6 mmol) en 100 ml de diclorometano a 420 mg de FeCl_2 (3,3 mmol) en 150 ml de diclorometano. La mezcla se agitó durante una semana. El precipitado azul desarrollado se aisló mediante filtración y se secó a vacío. Rendimiento 1,5 g (84%) de complejo de hierro (3).

$^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , señales anchas) δ 79,3 (1H, $\text{P}_y\text{-H}_m$), 77,7 (1H, $\text{P}_y\text{-H}_m$), 27,0 (1H, $\text{P}_y\text{-H}_p$), 20,7 (3H, Me), 17,3 (6H, Me), 15,0 (2H, ArH), 14,3 (2H, ArH), 1,2 (9H, Bu^t), -2,6 (3H, MeC=N), -17,9 (2H, o-ArH), -32,1 (3H, MeC=N).

4. Preparación de 2,6-bis[1-(ferrocenilimino)etil]piridina (4)

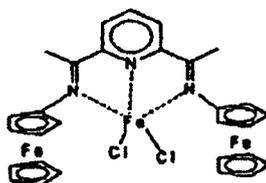


(4)

En una atmósfera inerte se disolvieron 2,5-diacetilpiridina (50 mg, 0,30 mmol) y ferrocenilamina (123,4 mg, 0,61 mmol) en 50 ml de tolueno. A esta solución se añadieron tamices moleculares (4\AA). Después de dejar reposar durante 65 horas a temperatura ambiente se filtró la mezcla. El disolvente se retiró a vacío. El residuo se cristalizó en etanol. Rendimiento 75 mg (46%) de cristales rojos de diimina 4.

$^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3) δ 8,26 (d, 2H, $\text{P}_y\text{-H}_m$), 7,78 (t, 1H, $\text{P}_y\text{-H}_p$), 4,43 (t, 4H, C_pH), 4,22 (t, 4H, C_pH), 4,21 (s, 10H, C_pH), 2,54 (s, 6H, Me).

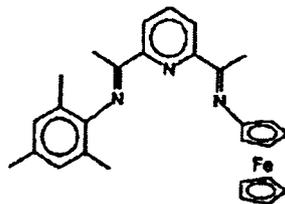
5. Preparación de cloruro de hierro (II) y 2,6-bis[1-(ferrocenilimino)etil]piridina (5)



(5)

En una atmósfera inerte, se añadió una solución roja de 390 mg de diimina (4, 0,737 mmol) en 10 ml de diclorometano a 89 mg de FeCl_2 (0,702 mmol) en 10 ml de diclorometano. La mezcla se agitó durante 16 horas. Después de la adición de 6 ml de hexano el precipitado azul se aisló mediante centrifugación, se lavó con hexano y se secó a vacío. Rendimiento 200 mg (44%) de complejo de hierro 5. $^1\text{H-RMN}$ (CD_2Cl_2 , señales anchas) δ 83,0 (2H, $\text{P}_y\text{-H}_m$), 9,3 (4H, C_pH), 3,3 (10H, C_pH), 2,7 (6H, MeC=N), -1,5 (4H, C_pH), -5,2 (1H, $\text{P}_y\text{-H}_p$).

6. Preparación de 2-[1-(2,4,6-trimetilfenilimino)etil]-6-[1-(ferrocenilimino)etil]-piridina (6)

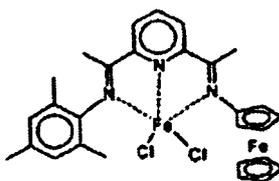


(6)

Se disolvió la monoimina 2-[1-(2,4,6-trimetilfenilimino)etil]-6-acetilpiridina (1,263 mg, 0,94 mmol) y ferrocenilamina (280 mg, 1,03 mmol) en 40 ml de tolueno. A esta solución se añadieron tamices moleculares (4Å). Después de dejar reposar durante 16 horas se filtró la mezcla. El disolvente se retiró a vacío. El residuo se cristalizó en etanol. Rendimiento 180 mg (41%) de la diimina mixta 6.

¹H-RMN (CD₂Cl₂) δ 8,36 (dd, 2H, P_y-H_p), 7,85 (t, 1H, P_y-H_p), 6,88 (s, 2H, ArH), 4,46 (t, 2H, C_pH), 4,25 (t, 2H, C_pH), 4,20 (s, 5H, C_pH), 2,55 (s, 3H, Me), 2,27 (s, 3H, Me), 2,20 (s, 3H, Me), 1,98 (s, 6H, Me).

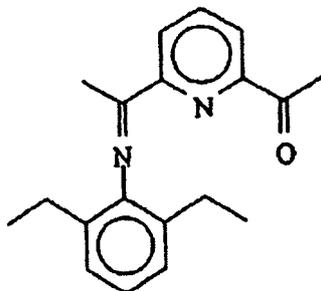
7. Preparación del complejo de cloruro de hierro (II) y 2-[1-(2,4,6-trimetilfenilimino)etil]-6-[1-(ferrocenilimino)etil]piridina (7)



(7)

En una atmósfera inerte, se añadió una solución de 153 mg de la diimina (6, 0,33 mol) en 5 ml de diclorometano a 41 mg de FeCl₂ (0,32 mmol) en 5 ml de dicloroetano. La mezcla se agitó durante 16 horas. El precipitado azul grisáceo se aisló mediante centrifugación, se lavó con hexano y se secó a vacío. Rendimiento 170 mg (89%) de complejo de hierro 7. ¹H-RMN (CD₂Cl₂, señales anchas, datos seleccionados) δ 88,6 (1H, P_y-H_m), 76,7 (1H, P_y-H_m), 21,3 (3H, Me), 16,3 (6H, Me), 2,8 (5H, C_pH), -11,5 (3H, MeC=N).

8. Preparación de 2-[1-(2,6-dietilfenilimino)etil]-6-acetilpiridina (8)



(8)

Se disolvieron 2,6-diacetilpiridina (8,15 g, 50 mmol) y 2,6-dietilanilina (7,46 g, 50 mmol) en tolueno (150 ml). A esta solución se añadieron tamices moleculares (4Å). Se añadieron dos gotas de ácido sulfúrico concentrado y seguidamente la mezcla se llevó a reflujo durante 16 horas, lo que dio como resultado 73% de conversión. El disolvente se retiró a vacío.

ES 2 272 770 T3

La mezcla resultante de 2,6-diacetilpiridina, 2,6-bis[1-(2,6-dietilfenilimino)etil]-piridina y 2-[1-(2,6-dietilfenilimino)etil]-6-acetilpiridina se cristalizó en etanol y dio una mezcla 3:1 de 2-[1-(2,6-dietilfenilimino)etil]-6-acetilpiridina y 2,6-bis-[1-(2,6-dietilfenil-imino)etil]piridina.

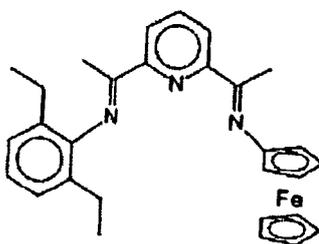
5 Esta mezcla se disolvió en THF (75 ml), se retiró el subproducto de diimina mediante formación selectiva de complejo con un haluro metálico. Con ese fin se añadió una cantidad equimolar de FeCl_2 (0,75 g, 5,93 mmol) en una atmósfera inerte. Después de agitación durante 16 horas a temperatura ambiente, se retiró el disolvente a vacío.

Se añadió tolueno (75 ml) a la mezcla resultante. El complejo precipitado se separó por filtración sobre una capa delgada de sílice, lo que dio una solución amarilla. El disolvente se retiró al vacío.

La cristalización en etanol dio 3,05 g de 2-[1-(2,6-dietilfenilimino)etil]-6-acetilpiridina (21%).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ 8,55 (dd, 1H, $\text{P}_y\text{-H}_m$), 8,12 (dd, 1H, $\text{P}_y\text{-H}_m$), 7,93 (t, 1H, $\text{P}_y\text{-H}_p$), 7,11 (d, 2H, ArH_m), 7,03 (dd, 1H, ArH_p), 2,78 (s, 3H, Me), 2,36 (m, 4H, CH_2), 2,24 (s, 3H, Me), 1,13 (t, 6H, Me).

9. Preparación de 2-[1-(2,6-dietilfenilimino)etil]-6-[1(ferrocenilimino)etil]-piridina (9)

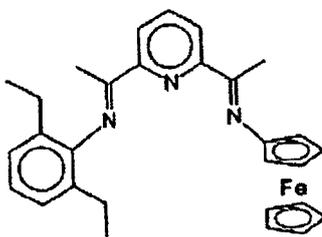


(9)

35 En una atmósfera inerte, se disolvieron la monoimina 2-[1-(2,6-dietilfenilimino)etil]-6-acetilpiridina (8,368 mg, 1,25 mmol) y ferrocenilamina (268 mg, 1,33 mmol) en 50 ml de tolueno. A esta solución se añadieron tamices moleculares (4Å). Después de dejar reposar durante 40 horas se filtró la mezcla. El disolvente se retiró a vacío. El residuo se recristalizó en etanol. Rendimiento 160 mg (27%) de cristales rojos de la diimina mixta 9.

40 $^1\text{H-RMN}$ (CD_2Cl_2) δ 8,38 (d, 1H, $\text{P}_y\text{-H}_m$), 8,35 (d, 1H, $\text{P}_y\text{-H}_m$), 7,87 (t, 1H, $\text{P}_y\text{-H}_p$), 7,10 (d, 2H, ArH), 7,01 (t, 1H, ArH), 4,46 (t, 2H, C_pH), 4,26 (t, 2H, C_pH), 4,21 (s, 5H, C_pH), 2,56 (s, 3H, Me), 2,36 (m, 4H, CH_2), 2,22 (s, 3H, Me), 1,11 (t, 6H, Me).

10. Preparación de complejo de cloruro de hierro [II] y 2-[1-(2,6-dietilfenilimino)etil]-6-[1-(ferrocenilimino)etil]piridina (10)



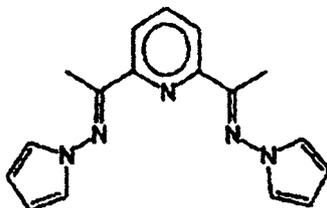
(9)

65 En una atmósfera inerte, se añadió una solución roja de 100 mg de la diimina (9, 0,21 mmol) en 5 ml de diclorometano a 25,7 mg de FeCl_2 (0,20 mmol) en 5 ml de diclorometano. La mezcla se agitó durante 65 horas. Después de añadir 5 ml de hexano, el precipitado azul grisáceo se aisló mediante centrifugación, se lavó con hexano y se secó a vacío. Rendimiento 100 mg (82%) de complejo de hierro 10.

ES 2 272 770 T3

$^1\text{H-RMN}$ (CD_2Cl_2 , señales anchas, datos seleccionados) δ 88,5 (1H, $\text{P}_y\text{-H}_m$), 75,3 (1H, $\text{P}_y\text{-H}_m$), 16,3 (2H, CH_aH_b), 13,2 (2H, CH_aH_b), 2,5 (5H, C_pH), 0,8 (6H, Me), -4,6 (1H, ArH), -12,5 (3H, MeC=N), -14,5 (2H, C_pH).

11. Preparación de 2,6-bis[1-(1-pirrolilimino)etil]piridina (11)

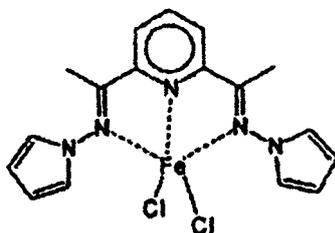


(11)

Se disolvieron 2,6-diacetilpiridina (345 mg, 2,11 mmol) y 1-aminopirrol (400 mg, 4,87 mmol) en 50 ml de tolueno. A esta solución se añadieron tamices moleculares (4Å). Después de dejar reposar durante 2 días a temperatura ambiente se filtró la mezcla. El disolvente se retiró a vacío. El residuo se cristalizó en etanol. Rendimiento 1350 mg (57%) de la diimina 11.

$^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3) δ 8,26 (d, 2H, $\text{P}_y\text{-H}_m$), 7,82 (t, 1H, $\text{P}_y\text{-H}_p$), 6,93 (m, 2H, PyrH), 6,25 (m, 2H, PyrH), 2,66 (s, 6H, Me).

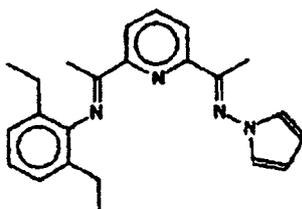
12. Preparación de complejo de cloruro de hierro (II) y 2,6-bis[1-(1-pirrolilimino)etil]piridina (12)



(12)

En una atmósfera inerte, se añadió lentamente una solución de 26 mg de FeCl_2 (0,27 mmol) en 0,4 ml de etanol a una solución de 80 mg de la diimina (11, 0,27 mmol) en 3 ml de tolueno. El precipitado azul desarrollado se aisló mediante centrifugación, se lavó tres veces con tolueno y se secó a vacío. Rendimiento 75 mg de complejo de hierro 12. La RMN no reveló ninguna señal para este complejo.

13. Preparación de 2-[1-(2,6-dietilfenilimino)etil]-6-[1-(1-pirrolilimino)etil]piridina (13)



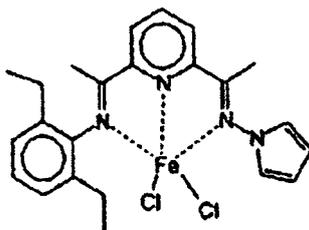
(13)

ES 2 272 770 T3

Se disolvieron la monoimina 2-[1-(2,6-dietilfenilimino)etil]-6-acetilpiridina (8, 1,5 g, 5,1 mmol) y 1-aminopirrol (460 mg, 5,6 mmol) en 25 ml de tolueno. A esta solución se añadieron tamices moleculares (4Å). Después de reposar durante 16 horas se filtró la mezcla. El disolvente se retiró al vacío. El residuo se cristalizó en etanol. Rendimiento 845 mg (46%) de la diimina mixta 13.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ 8,41 (d, 1H, $\text{P}_y\text{-H}_m$), 8,29 (d, 1H, $\text{P}_y\text{-H}_m$), 7,86 (t, 1H, $\text{P}_y\text{-H}_p$), 6,98-7,14 (m, 3H, ArH), 6,93 (m, 2H, PyrH), 6,25 (m, 2H, PyrH), 2,67 (s, 3H, Me), 2,36 (m, 4H, CH_2), 2, 21 (s, 3H, Me), 1,12 (t, 6H, Me).

14. Preparación del complejo de cloruro de hierro [III] y 2-[1-(2,6-dietilfenilimino)etil]-6-[1-(1-pirrolilimino)etil]piridina (14)

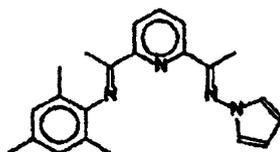


(14)

En una atmósfera inerte, se añadió una solución de 211 mg de la diimina (13, 0,59 mmol) en 5 ml de diclorometano a 70 mg de FeCl_2 (0,55 mmol) en 10 ml de diclorometano. La mezcla se agitó durante 60 horas. Después de añadir 15 ml de hexano se aisló el precipitado azul mediante centrifugación, se lavó con hexano y se secó a vacío, Rendimiento 250 mg (93%) del complejo de hierro 14.

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , señales anchas) δ 87,3 (1H, $\text{P}_y\text{-H}_m$), 72,2 (1H, $\text{P}_y\text{-H}_m$), 27,9 (3H, Me), 18,3 (2H, CH_aH_b), 14,8 (2H, CH_aH_b), 14,4 (2H, ArH), 8,5 (2H, PyrH), 4,6 (2H, PyrH), 1,2 (1H, $\text{P}_y\text{-H}_p$), 0,2 (6H, Me), -10,8 (1H, ArH), -43,4 (1H, MeC=N).

15. Preparación de 2-[1-(2,4,6-trimetilfenilimino)etil]-6-[1-(1-pirrolilimino)etil]piridina (15)



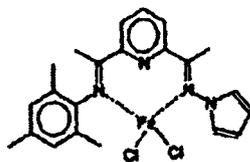
(15)

Se disolvió la monoimina (1, 3,0 g, 10,7 mmol) y 1-aminopirrol (1,0 g, 12,18 mmol) en 50 ml de tolueno. A esta solución se añadieron tamices moleculares (4Å). Después de dejar reposar durante 40 horas se filtró la mezcla. El disolvente se retiró a vacío. El residuo se cristalizó en etanol. Rendimiento 1,85 g (50%) de la diimina mixta 15.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ 8,42 (d, 1H, $\text{P}_y\text{-H}_m$), 8,29 (d, 1H, $\text{P}_y\text{-H}_m$), 7,86 (t, 1H, $\text{P}_y\text{-H}_p$), 6,93 (m, 2H, Pirrol-H), 6,88 (s, 2H, ArH), 6,26 (m, 2H, Pirrol-H), 2,67 (s, 3H, Me), 2,28 (s, 3H, Me), 2,20 (s, 3H, Me), 2,00 (s, 6H, Me).

ES 2 272 770 T3

16. Preparación de complejo de cloruro de hierro [II] y 2-[1-(2,4,6-trimetilfenilimino)etil]-6-[1-(1-pirrolilimino)etil]piridina (16)

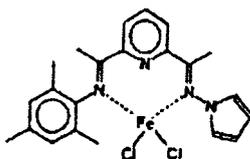


(16)

En una atmósfera inerte se añadió lentamente una solución de 103 mg de FeCl_2 (0,81 mmol) en 0,7 ml de etanol a una solución de 400 mg de la diimina (15, 1,16 mmol) en una mezcla disolvente de 10 ml de tolueno y 6 ml de pentano. El precipitado pardo verdoso se aisló mediante centrifugación, se lavó tres veces con tolueno y se secó a vacío. Rendimiento 375 mg (98%) del complejo de hierro 16.

$^1\text{H-RMN}$ (CD_2Cl_2 señales anchas, no asignadas) δ 88,1 (1H), 72,4 (1H), 29,9 (3H), 19,5 (3H), 16,9 (6H), 13,5 (2H), 8,8 (2H), 5,8 (2H), 2,9 (1H), -45,1 (3H).

17. Preparación alternativa de complejo de cloruro de hierro [II] y 2-[1-(2,4,6-trimetilfenilimino)etil]-6-[1-(1-pirrolilimino)etil]piridina (16')



(16')

En una atmósfera inerte, se añadió una solución de 204 mg de la diimina mixta (15, 0,59 mmol) en 5 ml de diclorometano a 70 mg de FeCl_2 (0,55 mmol) en 10 ml de diclorometano. La mezcla se agitó durante 65 horas. El precipitado pardo verdoso resultante se aisló mediante centrifugación, se lavó con pentano y se secó a vacío. Rendimiento 200 mg (77%) del complejo de hierro 16'.

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 señales anchas, no asignadas) δ 88,1 (1H), 72,5 (1H), 29,8 (3H), 19,6 (3H), 16,9 (6H), 13,6 (2H), 8,8 (2H), 5,7 (2H), 3,6 (1H), -45,2 (3H).

18. Preparación de complejo de cloruro de hierro [III] y 2,6-[1-(2-metilfenilimino)etil]piridina (X)

El complejo X se preparó de acuerdo con el método descrito en la solicitud de patente WO-A-99/02472.

19. Metilaluminoxano (MAO)

Las soluciones de MAO en tolueno (Eurecen AL 5100/10T, lote: B7683; [Al] 4,88% de peso, TMA = 35,7% en peso (calculado). Peso molecular = 900 g/mol y [Al] = 4,97% en peso) utilizadas en el experimento fueron de Witco GmbH, Bergkamen, Alemania.

20. Las soluciones en tolueno de trietilaluminio (25% en peso de TEA) y de tri-isobutilaluminio (25% en peso de TIBA) están disponibles en Aldrich.

Preparación del sistema catalítico

La preparación de catalizadores se llevó a cabo bajo nitrógeno en una caja seca Braun MB 200-G.

El complejo de hierro (normalmente aproximadamente 10 mg) se colocó en un frasco de vidrio sellado por un septo; la solución de MAO (4,0 g), de la calidad antes mencionada, o el co-catalizador alternativo en las cantidades indicadas en las Tablas 1 y 2 (véase "Premezcla de co-catalizador/Relación molar Al:Fe" en la Tabla 2), se añadió y

ES 2 272 770 T3

agitó durante 2 minutos. Esto en general dio una solución de color oscuro, que a veces contenía algún precipitado. Después se añadió tolueno (9,0 g) y la solución se agitó durante otros 10 minutos. Inmediatamente después, parte de esta mezcla, es decir la premezcla del catalizador, se añadió a un autoclave de acero de 1 litro o 0,5 litro a través de su sistema de inyección y se utilizó en la reacción de oligomerización (véanse las Tablas 1 y 2 respecto a las cantidades utilizadas).

Experimentos de oligomerización

Se llevaron a cabo experimentos de oligomerización en un autoclave de acero de 1 litro o 0,5 litro equipado con enfriamiento por camisa con un baño de calentamiento/enfriamiento (de Julabo, modelo nº ATS-2) y un agitador de turbina/gas y tabiques.

Para eliminar rastros de agua del reactor se vació por la noche a <10 Pa, a 70°C . El reactor se limpió introduciendo 250 ml de tolueno y MAO (solución de 0,2-1,2 g) y agitando luego a 70°C bajo presión de nitrógeno de 0,4-0,5 MPa durante 30 minutos. El contenido del reactor se descargó por un grifo en la base del autoclave. El reactor se vació a 0,4 kPa y se cargó con 250 ml de tolueno y se calentó a 40°C y se presurizó con etileno a la presión indicada en las Tablas 1 y 2 o en la descripción del experimento.

La solución de MAO (normalmente 0,5 g para una autoclave de 1 litro y normalmente 0,25 g para un autoclave de 0,5 litro) se añadió luego al reactor con la ayuda de tolueno (el volumen total inyectado fue 30 ml, utilizando un método similar a la inyección de la premezcla del catalizador; véase más adelante) y se continuó agitando a 800 rpm durante 30 minutos.

El sistema catalítico preparado como se describe anteriormente y en una cantidad según se describe en las Tablas 1 y 2, se introdujo en el reactor agitado utilizando un sistema de inyección con la ayuda de tolueno (el volumen total inyectado fue 30 ml: se inyectó la premezcla de catalizador diluida con tolueno a 10 ml y el sistema inyector se lavó dos veces con 10 ml de tolueno).

En el caso de un sistema catalítico activo, la adición de la premezcla de catalizador dio como resultado una reacción exotérmica (generalmente $5-20^{\circ}\text{C}$), que generalmente alcanzó un máximo dentro de 1 minuto y fue seguida de un rápido establecimiento de la temperatura y la presión indicada en las Tablas 1 y 2.

La temperatura y la presión se controlaron durante la reacción, así como el consumo de etileno, a la vez que se mantuvo una presión constante de etileno.

Después de consumido un cierto volumen de etileno, se detuvo la oligomerización mediante una rápida ventilación del etileno, decantando la mezcla del producto en un frasco colector utilizando un grifo en la base del autoclave. La exposición al aire de la mezcla dio como resultado una rápida desactivación del catalizador.

Tras la adición de n-hexilbenceno (0,5-3,5 g) como patrón interno al producto bruto, se determinó la cantidad de olefinas $\text{C}_4\text{-C}_{30}$ mediante cromatografía de gases, a partir de la cual se determinó el factor K (aparente) de Schulz-Flory mediante análisis de regresión, en general utilizando los datos $\text{C}_6\text{-C}_{28}$ de las alfa-olefinas lineales.

“Factor K aparente” significa el factor K en el caso de que haya una pequeña desviación de una distribución de Schulz-Flory. A partir de este análisis de regresión, se calculó el contenido teórico de componentes de $\text{C}_{30}\text{-C}_{100}$, es decir, sólidos céreos. Los datos se recogen en la Tabla 1.

La cantidad de sólidos en el producto se determinó como sigue. El producto bruto de reacción se centrifugó a 4000 rpm durante 30 minutos, tras lo cual se decantó la capa superior transparente. La capa inferior compuesta por olefinas sólidas, tolueno y una cantidad menor de olefinas líquidas se mezcló con 500 ml de acetona utilizando un mezclador de gran fuerza tangencial (Ultra-Turrax, tipo TP 18-10). La mezcla se centrifugó en las condiciones antes mencionadas. La capa inferior se mezcló con 200 ml de acetona y se filtró sobre un filtro de vidrio (porosidad P3). El producto sólido se secó durante 24 horas a 70°C a <1 kPa, se pesó y se determinaron sus contenidos de $<\text{C}_{30}$ mediante cromatografía de gases de una solución de 1,2-diclorobenceno o 1,2,4-triclorobenceno de los sólidos. Las cantidades de sólidos recogidas en la Tabla 1 son los sólidos aislados que tienen un número de carbono $>\text{C}_{28}$.

Las cantidades relativas de 1-hexeno lineal entre todos los isómeros de hexeno y la cantidad relativa del 1-dodeceno entre todos los isómeros de dodeceno se evaluaron mediante análisis de CG y se recogen en las Tablas 1 y 2.

Ejemplo 1

(Comparativo)

El Ejemplo 1a se llevó a cabo a una presión media de etileno de 1,7 MPa, es decir 1,6 MPa (manométricos), utilizando el complejo de hierro 5 que no está de acuerdo con la presente invención. En la Tabla 1 se dan detalles del experimento. El complejo de hierro activado se añadió en cinco porciones (270, 550, 1510, 4570 y 9100 nmol a un tiempo = 0, 3, 11, 13, 23 minutos) y se añadió una porción adicional de la solución de MAO (1,0 g de solución de MAO al tiempo = 25 minutos). Después de 14 minutos la temperatura se elevó desde 50 a 70°C y se mantuvo a esa

ES 2 272 770 T3

temperatura durante el resto del experimento. Tuvo lugar muy poca, si la hubo, conversión de etileno, incluso después de haber añadido la cantidad total relativamente grande de este catalizador simétrico de hierro bis-imina-piridina y MAO y después de aumentar la temperatura.

5 Para verificar que el sistema de autoclave no fuera perjudicado por ingreso de aire o humedad se extendió el Ejemplo 1a añadiendo el catalizador no simétrico activado de hierro 3 (véase el Ejemplo 1b en la Tabla 1) de la solicitud de patente en tramitación PCT/EPO1/01506 a una presión de etileno de 1,5 MPa a 40°C, seguido de un rápido aumento de la temperatura a 70°C. La actividad del catalizador 3, la distribución del producto y la pureza del producto están en línea con los observados para 3 en la solicitud de patente en tramitación antes mencionada, a pesar de la presencia de cantidades relativamente grandes de catalizador 5 y MAO.

Ejemplo 2

15 El Ejemplo 2 se llevó a cabo a una presión media de etileno de 1,7 MPa, utilizando el complejo mixto de hierro y aril-, ferrocenil-imina 7 que está de acuerdo con la presente invención. Los detalles experimentales se dan en la Tabla 1. El catalizador dio una frecuencia de conversión (abreviadamente TOF por la expresión inglesa *turn over frequency*) de $2,45E+06$ mol de etileno/mol Fe^{*h} y dio un producto de gran pureza de 1-hexeno y 1-dodeceno. Se destaca que la distribución del producto mostró una clara desviación de una distribución de Schulz-Flory, especialmente a bajos números de carbono, como se muestra en la Figura 1 (estadística de regresión: $R^2 = 0,98$; error estándar = 0,08 para 20 12 puntos de datos).

Ejemplo 3

25 El Ejemplo 3 se llevó a cabo a una presión media de etileno de 1,6 MPa, utilizando el complejo mixto de hierro y aril-, ferrocenil-imina 10 que está de acuerdo con la presente invención. Los detalles experimentales se dan en la Tabla 1. El catalizador dio una TOF de $1,97E+06$ mol de etileno/mol Fe^{*h} y dio un producto de menor pureza de 1-hexeno y 1-dodeceno que la del Ejemplo 2. Se destaca que la distribución del producto mostró una aun más clara desviación de una distribución de Schulz-Flory que la del Ejemplo 2 (estadística de regresión: $R^2 = 0,81$; error estándar = 0,25 para 30 12 puntos de datos). Esto es confirmado por las cantidades de sólidos cerosos >C₂₈ aislados en el producto total de 8,4% de peso para el Ejemplo 3, mientras que el factor K da lugar a una fracción C₃₀-C₁₀₀ en el producto total de oligomerización de 6,5% en peso.

Ejemplo 4

35 (Comparativo)

El ejemplo 4a se llevó a cabo a una presión media de etileno de 1,7 MPa, utilizando el complejo de hierro y bis-[1-pirrolilimina] 12 que no está de acuerdo con la presente invención. Los detalles experimentales se dan en la Tabla 1. El complejo de hierro activado se añadió en 4 porciones (3100, 3100, 6200 y 13600 nmol a un tiempo = 0, 3, 4, 11 minutos). A un tiempo = 10 minutos la temperatura se elevó de 50 a 70°C y se mantuvo a esa temperatura durante 10 minutos. A un tiempo = 20 minutos la temperatura se disminuyó a 40°C y se mantuvo a esa temperatura durante el resto del experimento. Tuvo lugar muy poca, si la hubo, conversión de etileno, incluso después de haber añadido la cantidad total relativamente grande de este catalizador de hierro y bis-imina-piridina y después del aumento de la temperatura a 70°C.

45 Para verificar que el sistema de autoclave no fuera perjudicado por ingreso de aire o humedad se extendió el Ejemplo 4a añadiendo el catalizador no simétrico activado de hierro 3 (véase el Ejemplo 4b en la Tabla 1) de la solicitud de patente en tramitación PCT/EPO1/01506 a una presión de etileno de 1,5 MPa y a 40°C, seguido de un aumento de la temperatura a 70°C. La actividad del catalizador 3, la distribución del producto y la pureza del producto están en línea con los observados para 3 en la solicitud de patente en tramitación antes mencionada, a pesar de la presencia de cantidades relativamente grandes de catalizador 12 y MAO.

55 Se advierte que el catalizador de hierro y bis-imina-piridina derivado de 2,5-dimetilaminopirrol, también no de acuerdo con la presente invención, según se describe en la solicitud de patente WO 00/50470 de Eastman Chemical Company, Ejemplo 58, que ha de ser considerado como un homólogo superior del catalizador 12, tiene una alta actividad de conversión de etileno, T.O.F. $4,14+06$ mol/mol^{*h}, pero origina la formación de polietileno, M_n (RMN) = 1154 (Ejemplos 60 y 59 de la solicitud de patente WO 00/50470, respectivamente), en lugar de alfa-olefinas en el intervalo de C₄-C₃₀.

60 Ejemplo 5

El Ejemplo 5 se llevó a cabo a una presión media de etileno de 1,6 MPa, es decir 1,5 MPa (manométricos), utilizando el complejo de hierro no simétrico 14 que está de acuerdo con la presente invención. Los detalles experimentales se dan en la Tabla 1. El análisis de regresión utilizando el contenido de C₆-C₂₈, como se muestra en la Figura 2, da una clara desviación de una distribución de Schulz-Flory. El factor K es 0,678 (estadística de regresión para 12 observaciones: $R^2 = 0,98$ y error estándar = 0,08). Esto es confirmado por las cantidades de sólidos cerosos >C₂₈ aislados en el producto total de 13,8% en peso para el Ejemplo 5, mientras que el factor K origina una fracción C₃₀-C₁₀₀ en el

ES 2 272 770 T3

producto total de oligomerización de 2,6% en peso. El T.O.F. del catalizador es 1,45E+07 mol de etileno/mol Fe*h y la pureza de 1-hexeno y 1-dodeceno es 99,5% y 98,4%, respectivamente.

Ejemplo 6

5 El Ejemplo 6 es una repetición del Ejemplo 5 a una relación [Al]/[Fe] más alta. Los resultados, que se dan en la Tabla 1, son similares a los del Ejemplo 5. Nuevamente se observa una clara desviación de una distribución de Schulz-Flory ($R^2 = 0,98$; error estándar = 0,09 para 12 puntos de datos). Esto es confirmado por las cantidades de sólidos céreo >C₂₈ aislados en el producto total de 12,2% en peso, mientras que el factor K da lugar a una fracción C₃₀-C₁₀₀ en el producto de oligomerización total de 1,9% de peso.

Ejemplo 7

15 El Ejemplo 7 es una repetición del Ejemplo 6 con una menor entrada de etileno. Los resultados, que se muestran en la Tabla 1, indican la tendencia a un factor K aparente más bajo en estas condiciones. No obstante, nuevamente se observa una clara desviación de una distribución de Schulz-Flory ($R^2 = 0,99$; error estándar = 0,09 para 12 puntos de datos). Esto es confirmado por las cantidades de sólidos céreos >C₂₈ aislados en el producto total de 5,1% en peso para el Ejemplo 7, mientras que el factor K da lugar a una fracción C₃₀-C₁₀₀ en el producto total de oligomerización de 1,0% en peso.

Ejemplo 8

20 El Ejemplo 8 se llevó a cabo a una presión media de etileno de 1,5 MPa, es decir 1,4 MPa (manométricos), utilizando el complejo mixto de hierro y aril-, 1-pirrolilimina 16 que está de acuerdo con la presente invención. Los detalles experimentales se dan en la Tabla 1. El análisis de regresión utilizando el contenido de C₆-C₂₈, como se muestra en la Figura 3, sorprendentemente da una distribución Schulz-Flory casi perfecta en toda la gama de oligómeros. El factor K es 0,649 (estadística de regresión para 12 observaciones: $R^2 = 1,00$ y error estándar = 0,01). Esto es confirmado por las cantidades de sólidos céreos >C₂₈ aislados en el producto total de 1,0% en peso para el Ejemplo 8, mientras que el factor K da lugar a una fracción C₃₀-C₁₀₀ en el producto total de oligomerización de 1,6% en peso (el hecho de que se aislan menos sólidos >C₂₈ de lo que se esperaba teóricamente se debe a su solubilidad en la solución de tolueno de los oligómeros >C₂₈). El T.O.F. del sistema catalíticos es 2,95E+07 mol de etileno/mol Fe*h. La fracción de hexeno tiene la siguiente composición: 1-hexeno = 99,0% de peso, cis-2-hexeno = 0,0% en peso, trans-2-hexeno = 0,2% de peso, 3-hexenos = 0,2% de peso; hexenos ramificados = 0,5% en peso.

35 En conclusión puede afirmarse que con el sistema catalítico mixto de hierro y bis-imina sorprendente no se observa desviación alguna de la distribución de Schulz-Flory, lo cual se traduce en la formación de menos productos de alto peso molecular en comparación con los Ejemplos 3, 5, 6 y 7. Esto tiene la ventaja de un procesamiento más directo (menos obturación por sólidos en las plantas y en su tren de producción) y menos necesidad de reprocesar las olefinas de alto peso molecular (para que la tecnología sea económicamente viable).

Ejemplo 9

40 El Ejemplo 9 es una repetición del Ejemplo 8, pero a una menor presión media de etileno y a una entrada menor de etileno. En la Tabla 1 se indican los detalles del experimento. Nuevamente, el análisis de regresión utilizando el contenido de C₆-C₂₈ da una distribución de Schulz-Flory casi perfecta, con un factor K de 0,671 y la siguiente estadística de regresión para 12 observaciones: $R^2 = 1,00$ y error estándar = 0,01. La distribución de Schulz-Flory es confirmada nuevamente por la cantidad aislada de sólidos céreos >C₂₈, que es menor que las cantidades calculadas a partir del factor K.

Ejemplo 10

55 El Ejemplo 10 es una repetición del Ejemplo 8, pero utilizando el precursor catalítico 16' en lugar del 16 y una menor entrada de etileno, es decir una entrada similar a la del Ejemplo 9. Los detalles experimentales se dan en la Tabla 1. Nuevamente, el análisis de regresión utilizando el contenido de C₆-C₂₈ da una distribución de Schulz-Flory casi perfecta, con un factor K de 0,645 y la siguiente estadística de regresión para 12 observaciones: $R^2 = 1,00$ y error estándar = 0,02 (véase la Figura 4). La distribución de Schulz-Flory es confirmada nuevamente por la cantidad aislada de sólidos céreos >C₂₈, que es menor que las cantidades calculadas a partir del factor K. La fracción de hexenos tiene la siguiente composición: 1-hexeno = 99,5% en peso, cis-2-hexeno = 0,0% en peso, trans-2-hexeno = 0,1% en peso, 3-hexenos = 0,1% en peso; hexenos ramificados = 0,3% en peso.

60 La actividad del catalizador 16' en el Ejemplo 10 parece ser superior a la del 16 en el Ejemplo 8, mientras que el factor K permanece igual dentro de los límites de error y la pureza de 1-hexeno y la pureza de 1-dodeceno son aún mayores.

65 En conclusión, puede afirmarse que sorprendentemente en el caso en que se utiliza este complejo mixto de hierro y bis-imina no ocurre ninguna desviación de la distribución de Schulz-Flory, lo que es beneficioso para la economía del procedimiento global, dado que en este caso no se formaron cantidades adicionales de sólidos, es decir cera pesada, que requieran ser procesados (lo cual en sí mismo puede ser problemático debido a la obstrucción, etc. de la planta y/o

ES 2 272 770 T3

su tren de producción) mediante isomerización y desproporcionamiento con por ej. 2-buteno para llegar a las olefinas internas en el intervalo económicamente atractivo (C_8-C_{20}). Además, la actividad catalítica de estos nuevos sistemas catalíticos no simétricos está a la par de los catalizadores de la solicitud de patente en tramitación PCT/EPO1/01506 y la pureza de 1-hexeno y 1-dodeceno es similar.

5

Estos ejemplos demuestran los efectos beneficiosos que pueden lograrse con los sistemas catalíticos de la presente invención. Como se explica precedentemente, estas mejoras son de gran importancia por el atractivo económico del procedimiento.

10

TABLA 1

Ejemplo N°	Ej. 1a	Ej. 1b ^{1,3}	Ej.2	Ej. 3	Ej. 4a	Ej. 4b ^{1,3}
Complejo de hierro/(Entrada en nmol)	<u>5</u> (16000)	<u>5+3</u> (539)	<u>7</u> (1320)	<u>10</u> (1860)	<u>12</u> (26000)	<u>12+3</u> (220)
[Al]/[Fe] (mol/mol)	700	22000 (700) ⁴	1500	900	400	48000 (400) ⁴
Tiempo de reacción (min)	28	44	47	41	34	8
Presión de etileno, MPa (abs.)	1,7	1,5	1,7	1,6	1,7	1,5
Etileno consumido (Producto total) (g)	<2,0	115,1	70,4	70,4	<3,9	47,3 ²
Producto aislado <C ₃₀ (g)	0,0	82,4	35,6	23,9	0,0	41,4
Sólidos aislados <C ₃₀ (g)	0,0	n.d.	2,3	6,0	0,0	0,9
Sólidos >C ₂₈ en etileno (g)	n.d.	n.d.	3,3	8,4	n.d.	1,8
C ₃₀₋₁₀₀ sobre el producto total (calculado) (% en peso)	n.d.	4,3	5,3	6,5	n.d.	3,1
T.O.F. (molC ₂ =/Mol Fe*h)	<1E+04	1,04E+07	2,45E+06	1,97E+06	<1E+04	5,61E+0,7
Factor K	n.d.	0,706	0,720	0,732	n.d.	0,687
Pureza de 1-C ₆ = (% en peso)	n.d.	98,5	96,9	92,1	n.d.	97,7
Pureza de 1-C ₁₂ = (% en peso)	n.d.	96,8	97,7	92,7	n.d.	97,5

55

60

65

ES 2 272 770 T3

TABLA 1 (continuación)

Ejemplo N°	Ej. 5	Ej. 6	Ej. 7	Ej. 8	Ej. 9	Ej. 10
5	14 (294)	14 (332)	14 (153)	16 (180)	16 (330)	16' (111)
	4500	11300	11400	7000	4100	11500
10	38	38	12	114	21	36
	1,6	1,6	1,6	1,5	1,0	1,5
15	76,3	69,3	29,4	281,8	117,5	117,4
20	58,2	47,4	25,8	222,6	98,8	88,3
25	10,5	8,4	1,5	2,7	2,1	0,4
	13,8	12,2	5,1	1,0	1,8	0,5
30	2,6	1,9	1,0	1,6	2,4	1,5
35	1,45E+07	1,19E+07	3,52E+07	2,95E+07	3,63E+07	6,34E+07
	0,678	0,659	0,623	0,649	0,671	0,645
40	99,5	99,3	99,6	99,0	98,7	99,5
	98,4	97,6	98,2	95,6	95,6	97,4

Experimentos realizados a 50°C en tolueno, utilizando un autoclave de acero de 1 litro, salvo que se indique lo contrario.

n.d. = no determinado.

¹ Realizado a 70°C

² Consumo de etileno derivado del producto total (olefinas C₄-C₁₀₀ por análisis de regresión).

³ Calculado sobre el catalizador de hierro 3.

⁴ Calculado sobre el contenido de hierro total.

Ejemplos 11-19 (Tabla 2)

Los ejemplos 11-19 se llevaron a cabo en un autoclave de acero generalmente a una presión de etileno de 1,6 MPa, utilizando las cantidades de precursor del catalizador, el co-catalizador y el co-catalizador alternativo de hierro, mencionadas en la Tabla 2.

Los Ejemplos 11-13 muestran claramente que la oligomerización del etileno tiene lugar cuando se utiliza MAO o tri-isobutilaluminio (TIBA) para hacer la premezcla del catalizador de hierro, pero no cuando se utiliza trietilaluminio (TEA) para hacer la premezcla.

La utilización de ácidos de Lewis tales como TIBA tiene un efecto beneficioso en la solubilidad del sistema catalíticos de Fe en tolueno, mientras que la actividad catalítica y la selectividad en la oligomerización de etileno se mantienen en gran medida.

Es de destacar que en el caso de adición de una cantidad relativamente pequeña (Al/Fe = 0,5) de trietilaluminio (TEA) (Ejemplo 12) la actividad catalítica se pierde completamente, incluso después de un aumento gradual de la cantidad de MAO a relaciones molares de Al/Fe tan altas como 250.000.

ES 2 272 770 T3

La utilización de una cantidad relativamente pequeña de TIBA (Ejemplo 13; Al/Fe = 5), no obstante, da como resultado una premezcla no homogénea de catalizador, que muestra una actividad y selectividad comparables a las del Ejemplo 11.

5 Los Ejemplos 14-19 muestran que TIBA también puede aplicarse ventajosamente, si en lugar del sistema catalítico de Fe y bis-(o-tolilimina)piridina derivado de X, se utilizan los sistemas catalíticos de Fe derivados de los precursores catalíticos 3, 7 y 16'.

10 El uso de pequeñas cantidades de TIBA (Al/Fe = 1) es ventajoso, especialmente en operación continua como un concentrado, pero todavía emerge una solución de premezcla catalítica transparente en tolueno, particularmente, en los casos de precursores catalíticos 3, 7 y 16'. Esto permite una fácil dosificación de las correspondientes premezclas catalíticas de Fe mediante bombeo sin problemas de obstrucción.

15 Del Ejemplo 16 puede inferirse que la premezcla del precursor del catalizador de hierro 3 preparada con TIBA permanece estable en una atmósfera inerte durante al menos 5 días a temperatura ambiente, mientras que las correspondientes premezclas del catalizador de hierro preparadas con MAO son turbias desde el comienzo y/o tienen tendencia a formar precipitados durante el almacenamiento en las mismas condiciones.

20 Por lo tanto, el uso de TIBA es especialmente ventajoso en operación continua, donde soluciones concentradas y transparentes preferiblemente estables tienen que ser dosificadas al reactor mediante bombeo.

Además, el uso de estas cantidades relativamente pequeñas de TIBA (Al/Fe = 1-5) no compromete la actividad del catalizador de hierro, el factor K y la selectividad para α -olefinas en la oligomerización de etileno, al menos no en gran medida, como se muestra en la Tabla 2.

TABLA 2

Ejemplo nº	Ej. 11	Ej. 12	Ej.13	Ej. 14	Ej. 15	Ej. 16	Ej. 17	Ej. 18	Ej.19
Complejo de hierro en el reactor/Cantidad (nmol)	X ¹⁾ 309	X ¹⁾ 73	X ¹⁾ 396	3 ²⁾ 119	3 ²⁾ 138	3 ^{2,3)} 152	16' ⁴⁾ 56	16' ⁴⁾ 71	7 ⁴⁾ 599
Premezcla de catalizador/ Relación molar Al/Fe	MAO/236	TEA/0,5	TIBA/5	MAO/359	TIBA/1	TIBA/1	MAO/418	TIBA/1	TIBA/1
Co-catalizador en el reactor	MAO	MAO	MAO	MAO	MAO	MAO	MAO	MAO	MAO
Relación molar global Al/Fe	2000	>2000 ⁵⁾	2400	4200	3400	3200	8900	6700	800
Tiempo de reacción (min)	34	60	35	53	58	60	31	39	37
Presión de etileno, MPa	1,6	1,6	1,6	3,1	3,1	3,1	1,6	1,6	1,6
Etileno consumido (g)	124,4	0,0	117,4	85,3 ⁶⁾	78,7 ⁶⁾	64,7 ⁶⁾	52,3 ⁶⁾	51,3 ⁶⁾	58,7
Producto aislado <C ₃₀ (g)	101,7	0,0	102,8	74,4	70,5	59,5	47,8	47,9	33,9
T.O.F. (mol C ₂ =/mol.Fe·h)	2,54 E+07	0,0	1,83 E+07	2,25 E+07	1,82 E+07	1,24 E+07	3,61 E+07	5,71 E+07	5,63 E+07
Factor K	0,72	n.a.	0,72	0,67	0,70	0,69	0,63	0,64	0,72
Pureza 1-C ₆ - (% en peso)	99,4	n.a.	99,1	99,3	99,1	99,2	99,4	99,4	95,0
Pureza 1-C ₁₂ - (% en peso)	96,7	n.a.	94,0	97,2	96,2	96,4	97,4	97,3	96,8

Experimentos llevados a cabo en un autoclave de 1 litro en tolueno a 50°C, salvó que se indique lo contrario.

n.a. = no aplicable; n.d. = no determinado, TEA = trietilaluminio y TIBA = tri-isobutilaluminio.

1) Catalizador preparado de acuerdo con WO-A-99/02472.

2) Realizado en un autoclave de acero de 0,5 litro a 90°C.

3) Premezcla del catalizador almacenado bajo nitrógeno a 20°C durante 5 días.

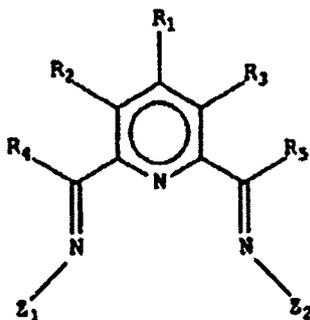
4) Realizado en un autoclave de acero de 0,5 litro a 70°C.

5) MAO se aumentó gradualmente a una relación Al/Fe de 250.000

6) Del producto total de la oligomerización (C₄-C₁₀₀), que se supone que es igual a la entrada de etileno.

REIVINDICACIONES

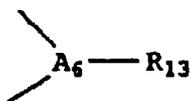
1. Un ligando mixto de bis-imina-piridina de la fórmula (I) en donde R_1 - R_5 son cada uno, independientemente, hidrógeno, hidrocarbilo opcionalmente sustituido, un grupo funcional inerte seleccionado de haluro, éteres o aminas, o dos cualesquiera de R_1 - R_3 vecinales uno del otro tomados juntos pueden formar un anillo; Z_1 , que es diferente de Z_2 , es un grupo arilo opcionalmente sustituido; y Z_2 comprende un resto de heterohidrocarbilo opcionalmente sustituido, o un grupo arilo opcionalmente sustituido en combinación con un metal, estando dicho grupo arilo opcionalmente sustituido π -co-ordinado al metal.



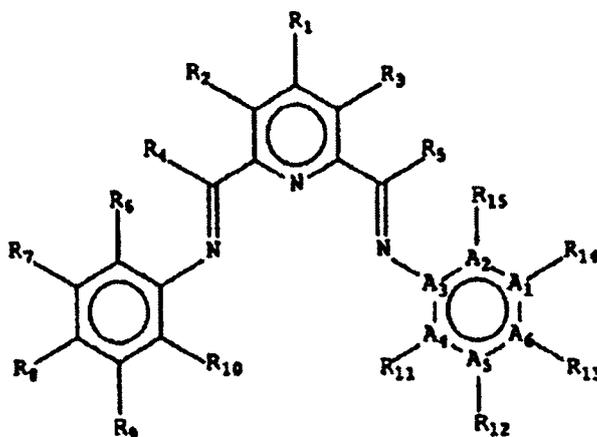
(I)

2. Un ligando de acuerdo con la reivindicación 1, en donde Z_2 es un resto heterocíclico aromático opcionalmente sustituido, un resto heterocíclico poliaromático opcionalmente sustituido, un resto heterocíclico alifático opcionalmente sustituido o un resto de heterohidrocarbilo alifático opcionalmente sustituido.

3. Un ligando de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, de fórmula (II), en donde A_1 - A_6 son cada uno, independientemente, carbono, nitrógeno, oxígeno o azufre; el grupo de átomos



puede opcionalmente estar ausente de tal modo que A_1 esté directamente unido a A_5 ; y R_1 - R_{12} , R_{14} - R_{15} y, si está presente, R_{13} , son cada uno, independientemente, hidrógeno, hidrocarbilo opcionalmente sustituido, un grupo funcional inerte seleccionado de haluro, éteres o aminas, o dos cualesquiera de R_1 - R_{15} vecinales uno del otro tomados juntos pueden formar un anillo; con la condición de que cuando A_1 - A_5 , y A_6 si está presente, son todos carbonos, dichos átomos constituyen la parte de ciclopentadienilo o arilo de un metal π -co-ordinado



(II)

4. Un ligando de acuerdo con la reivindicación 3, en donde R_1 - R_3 , R_7 - R_9 , R_{12} , R_{14} y, si está presente, R_{13} , son cada uno, independientemente, hidrógeno, hidrocarbilo opcionalmente sustituido, un grupo funcional inerte seleccionado

ES 2 272 770 T3

de haluro, éteres o aminas, o cualesquiera dos de R_1 - R_3 , R_7 - R_9 , R_{12} - R_{14} vecinales uno del otro tomados juntos pueden formar un anillo; y

- 5 a) R_6 es un grupo funcional inerte seleccionado de haluro, éteres o aminas, o un hidrocarbilo opcionalmente sustituido, y R_{10} , R_{11} , y R_{15} son, independientemente, hidrógeno o haluro; o
- b) R_{11} es un grupo funcional inerte seleccionado de haluro, éteres o aminas, o un hidrocarbilo opcionalmente sustituido, y R_6 , R_{10} , y R_{15} son, independientemente, hidrógeno o haluro; o
- 10 c) R_6 y R_{10} son cada uno, independientemente, un grupo funcional inerte seleccionado de haluro, éteres o aminas, o un grupo de átomos de carbono primario o secundario, con la condición de que R_6 y R_{10} no sean ambos un grupo de átomos de carbono secundario y R_{11} y R_{15} sean, independientemente, hidrógeno o haluro; o
- 15 d) R_{11} y R_{15} son cada uno, independientemente, un grupo funcional inerte seleccionado de haluro, éteres o aminas, o un grupo de átomos de carbono primario o secundario, con la condición de que R_{11} y R_{15} no sean ambos un grupo de átomos de carbono secundario y R_6 y R_{10} sean, independientemente, hidrógeno o haluro; o
- 20 e) R_6 es tomado junto con R_7 para formar un anillo, R_{10} es un grupo de átomos de carbono primario, un grupo inerte funcional inerte seleccionado de haluro, éteres o amina, o hidrógeno y R_{11} y R_{15} son, independientemente, hidrógeno o haluro; o
- 25 f) R_{11} es tomado junto con R_{12} para formar un anillo, R_{15} es un grupo de átomos de carbono primario, un grupo funcional inerte seleccionado de haluro, éteres o aminas, o hidrógeno y R_6 y R_{10} son, independientemente, hidrógeno o haluro; o
- g) R_6 y R_{10} son tomados junto con R_7 y R_9 , respectivamente, para formar anillos y R_{11} y R_{15} son, independientemente, hidrógeno o haluro; o
- 30 h) R_{11} y R_{15} son tomados junto con R_{12} y R_{14} , respectivamente, para formar anillos y R_6 y R_{10} son, independientemente, hidrógeno o haluro.

35 5. Un complejo mixto de bis-imina-piridina MX_n que comprende un ligando de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en donde M es un átomo de metal seleccionado de Fe ó Co, n es 2 ó 3, y X es haluro, hidrocarbilo opcionalmente sustituido, alcóxido, amida o hidruro.

40 6. Un complejo mixto de [bis-imina-piridina $MY_p \cdot L_b^+$][NC^-] $_q$ que comprende un ligando de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en donde Y es un ligando que puede insertar una olefina; M es átomo de metal seleccionado de Fe ó Co, NC^- es un anión no coordinante y p+q es 2 ó 3, que iguala el estado de oxidación formal de dicho átomo de metal; L es una molécula donadora de Lewis neutra y n = 0, 1 ó 2.

45 7. Un proceso para la producción de alfa-olefinas, que comprende poner en contacto uno o más complejos de acuerdo con la reivindicación 5 con etileno y un segundo compuesto que es capaz de transferir un hidrocarbilo opcionalmente sustituido o un grupo hidruro a un átomo de metal M seleccionado de Fe ó Co, y que también es capaz de extraer un grupo X^- de dicho átomo de metal a una temperatura en el intervalo de -100°C a $+300^\circ\text{C}$.

50 8. Un proceso para la producción de alfa-olefinas, que comprende poner en contacto uno o más complejos de acuerdo con la reivindicación 5 con etileno y un segundo compuesto que es capaz de transferir un hidrocarbilo opcionalmente sustituido o un grupo hidruro a un átomo de metal M seleccionado de Fe ó Co y un tercer compuesto que es capaz de extraer un grupo X^- de dicho átomo de metal a una temperatura en el intervalo de -100°C a $+300^\circ\text{C}$.

55 9. Un procedimiento para la producción de alfa-olefinas, que comprende poner en contacto uno o más complejos de acuerdo con la reivindicación 6, con etileno a una temperatura en el intervalo de -100°C a $+300^\circ\text{C}$.

60

65

Figura 1: Análisis de regresión del Ejemplo 2

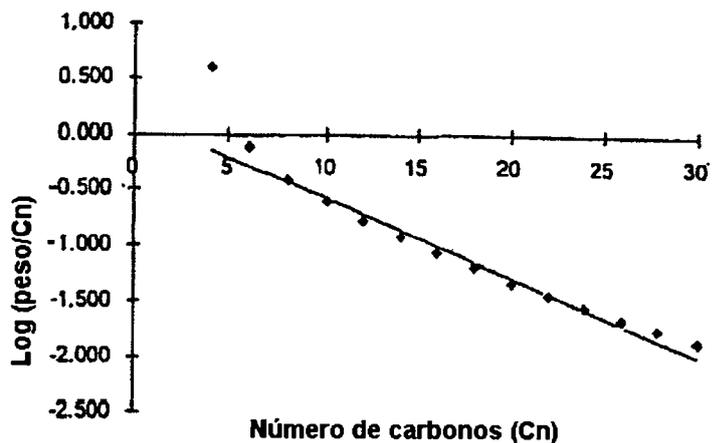


Figura 2: Análisis de regresión del Ejemplo 5

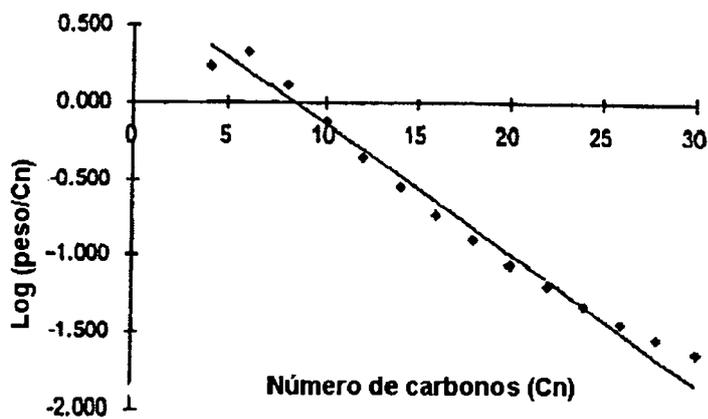


Figura 3: Análisis de regresión del Ejemplo 8

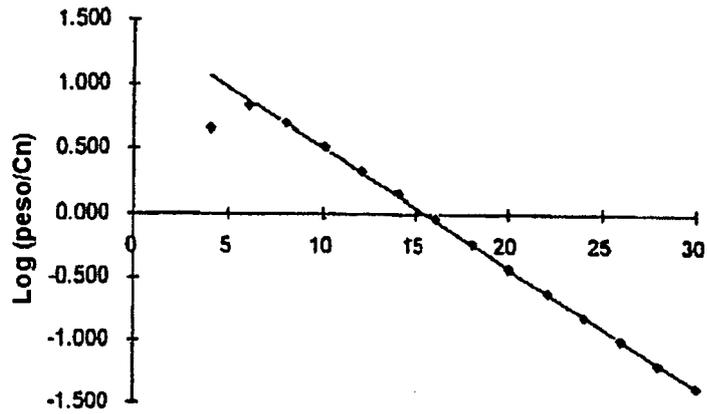


Figura 4: Análisis de regresión del Ejemplo 10

