



P.- 32.731

329470<sup>98</sup>

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

de

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

formulada el 23 de julio de 1.966 con el número 329.470

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de ESSO RESEARH AND ENGINEERING COMPANY, entidad norteamericana establecida en Elizabeth, Nueva Jersey, Estados Unidos de América, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR ALFA-OLEFINAS LINEALES".

-----

Este invento se refiere a un método mejorado para preparar alfa-olefinas lineales. En particular, este invento se refiere a un procedimiento mejorado para polimerizar etileno con el fin de obtener alfa-olefinas lineales que tienen un peso molecular número medio de aproximadamente 70 a 300. Mas particularmente, este invento se refiere a un método mejorado para polimerizar etileno con el fin de obtener un producto que comprende al menos 90 moles % de alfa olefinas lineales en el margen de peso molecular de 56 a 2.000. Mas particularmente, este invento

5

10



se refiere a un método mejorado para polimerizar etileno con el fin de producir alfa-olefinas, que comprende hacer terminar de manera selectiva la reacción de polimerización.

Se ha mostrado en la técnica anterior (patente USA número 2.993.942) que se podían preparar aceites lubricantes hidrocarbonados con un peso molecular en el margen de 80 a 2.000, polimerizando etileno con catalizador, diluyentes controlados y bajo temperaturas controladas.

El catalizador consistía en un halogenuro de metal de transición y en un compuesto de alcohol aluminio halogenado.

Se ha encontrado también que se podían obtener rendimientos aumentados en aceites, reactividad aumentada del catalizador y control mejorado del peso molecular por la adición al sistema de reacción de una cantidad secundaria de un alcanol inferior, como un modificador de catalizador.

Tanto los sistemas modificados como los no modificados descritos arriba daban como resultados, bajo las condiciones de la reacción, la producción de porciones principales de olefinas distintas de los productos de alfa olefinas lineales, particularmente olefinas del tipo II (RCH=CHR), del tipo III  $\left( \begin{array}{l} R \\ \diagdown \\ C=CH_2 \end{array} \right)$  y del tipo IV  $\left( \begin{array}{l} R \\ \diagdown \\ C=C \\ \diagup \\ R \end{array} \right)$

Se ha descubierto ahora que se puede hacer selectiva para las olefinas lineales la polimerización de etileno bajo condiciones controladas para producir olefinas lineales haciendo terminar la reacción por la adición de un material caustico o de una base de Lewis. Se ha encontrado que la terminación de la reacción añadiendo alcohol o agua da como resultado un producto distinto del que comprende al menos 90 moles % de alfa olefinas lineales. El procedi-



miento de este invento requiere la terminación de la reacción de polimerización de etileno por la adición de un material básico. La reacción de polimerización de etileno comprende una sucesión de variables de reacción críticas que comprenden, entre otras, una proporción molar de etileno a producto, la utilización de un catalizador soluble particular y márgenes de temperatura y presión.

5

El catalizador que se puede utilizar es un producto complejo de reacción que es sustancialmente soluble en el sistema de polimerización y se obtiene reduciendo parcialmente un halogenuro de metal de transición pesado y reducible de metales seleccionados de los grupos IVB a VIB ó VIII con un compuesto de alcohol aluminio tal que la fórmula final del compuesto de alcohol aluminio sea  $AlR_nX_{3-n}$ , en la que n es menor de 2, R es alcohol, ciclo alcohol o aralcohol, que contiene preferiblemente de 1 a 20 átomos de carbono, por ejemplo metilo, etilo, isobutilo, ciclohexilo, bencilo, etc., y X es Cl, Br ó I. Aunque la mayor parte de los halogenuros de metal de transición son componentes apropiados del complejo catalizador, cuando el producto deseado son las olefinas de cadena ramificada de la técnica anterior, se ha encontrado que compuestos tales como  $VCl_4$  y  $FeCl_3$  son inapropiados para la preparación de alfa olefinas lineales. El componente de catalizador de metal de transición preferido es un compuesto de titanio que tiene una valencia de 3 ó 4, preferiblemente de 4 y puede ser representado por la fórmula:  $TiX_aA_b$ , en la que  $a=3$  ó  $4$ ,  $B=0$  ó  $1$  y  $a+b=3$  ó  $4$ ,  $X=Cl$  ó  $Br$  y A es Cl ó Br a un anión derivado de un compuesto protónico tal como un alcohol ( $R'OH$ ) o un ácido carboxílico ( $R'COOH$ ).

10

15

20

25

30



El grupo R' del compuesto protónico puede ser un grupo alcohol, arilo, aralcohol o cicloalcohol. El componente  $TiX_aA_b$  puede ser preparado "in situ" haciendo reaccionar  $TiX_4$  con el compuesto protónico. Así, el componente de metal de transición preferido de este invento puede ser seleccionado entre el grupo  $TiX_4$ ,  $TiX_3OR'$  y  $TiX_3OOCR'$ . Ejemplos característicos de tales compuestos son  $TiCl_4$ ,  $TiBr_4$ ,  $TiX_3OC_2H_5$  y  $TiX_3OOCCH_3$ .

Tal como se ha indicado anteriormente, es esencial que el catalizador de alcohol aluminio después de la reacción con el halogenuro de metal de transición tenga la fórmula  $AlR_nX_{3-n}$ . La proporción molar de halogenuro de alcohol aluminio al halogenuro de metal de transición no es crítica para este invento siempre que el producto de reacción  $AlR_nX_{3-n}$  tenga la fórmula apropiada. La proporción puede ser de 0,1/1 a 150/1 ó más. La concentración en catalizador está normalmente dentro del margen de 0,1 a 10 gramos por litro de diluyente.

El etileno es único en el presente invento, por el hecho de que otras olefinas no responden para dar alfa olefinas lineales. Por esto, es deseable utilizar etileno esencialmente puro o mezclas de etileno con gases inertes como alimentación para el procedimiento de este invento. Se pueden utilizar alimentaciones de etileno que contengan cantidades secundarias de otras olefinas con tal de que la extensión de la copolimerización no haga disminuir la linealidad del producto por debajo del 90%.

El diluyente de polimerización es un aspecto crítico de este invento. Los diluyentes utilizables son disolventes hidrocarbonados y halohidrocarbonados aromáticos po-



lares. Los diluyentes alifáticos y nafténicos son completa-  
mente insatisfactorios cuando se utilizan solos ya que pro-  
ducen solamente polietileno sólido de alto peso molecular.  
Los diluyentes preferidos son disolventes aromáticos y aro-  
máticos halogenados ya que dan como resultados la produc-  
ción de alfa olefinas lineales dentro del margen deseado  
de peso molecular al mismo tiempo que se emplean las tempe-  
raturas y presiones de etileno más eficaces. Disolventes  
menos preferidos son los compuestos halogenados alifáticos,  
los cuales, aunque son susceptibles de ser empleados en el  
procedimiento para preparar olefinas lineales, requieren  
la utilización de presiones más altas para alcanzar pesos  
moleculares medios del mismo orden que con los disolventes  
preferidos. Los diluyentes preferidos incluyen compuestos  
aromáticos halogenados tales como clorobenceno, dicloroben-  
ceno, clorotolueno. etc. y compuestos aromáticos tales como  
benceno, tolueno, xileno, tetrahidronaftaleno, etc. Los di-  
luyentes alifáticos halogenados apropiados incluyen cloru-  
ro de metilo, cloruro de etilo, dicloro metano, etc. Se  
pueden utilizar mezclas de estos diluyentes. También se  
pueden utilizar mezclas de los tipos anteriores con disol-  
ventes alifáticos o nafténicos con tal que los tipos plares  
constituyan un mínimo de aproximadamente 40% del total. Se  
pueden utilizar el diluyente o mezcla de diluyentes para  
controlar la distribución de peso molecular en el producto  
con el fin de obtener una máxima selectividad para los pro-  
ductos de alfa olefinas deseados.

La técnica anterior obtenía olefinas muy ramifi-  
cadas (60) por ciento cuando se utilizaban los sistemas  
estrechamente relacionados de catalizador y diluyente a pre-



siones de 0,49 a 2,10 kg/cm<sup>2</sup> manométricos. Presiones de etileno por encima de 3,5 kg/cm<sup>2</sup> absolutos son esenciales para preparar olefinas con alta selectividad. Aunque se permiten variaciones dependiendo de la composición de catalizador, del diluyente y de la temperatura, las presiones preferidas están por encima de aproximadamente 5,6 a 7 kg/cm<sup>2</sup> absolutos con el fin de producir rendimientos comercialmente atractivos (al menos por encima de 5% en peso y preferiblemente por encima de 10% en peso de olefinas en el efluente del reactor) en alfa olefinas lineales que tengan una pureza de aproximadamente 90%. El margen más preferido está por encima de 7 kg/cm<sup>2</sup> absolutos de presión de etileno. Con presiones muy altas de etileno, el proceso puede resultar antieconómico a causa de las exigencias de equipo y de la reciclación de etileno.

La proporción de moles de etileno a moles de productos debe estar por encima de aproximadamente 0,8 con el fin de efectuar la síntesis selectiva a partir de etileno de olefinas lineales, la proporción preferida de etileno a productos está por encima de aproximadamente 2,0. El límite superior de la proporción molar de etileno a productos no es crítica. La proporción molar de etileno a producto deberá estar por encima de aproximadamente 0,8 o el producto formado contendrá más de 10% de olefinas de cadena ramificada a las concentraciones de productos requeridas para obtener rendimientos comercialmente atractivos.

El catalizador de este invento posibilita que el procedimiento para preparar alfa olefinas lineales se efectúe a temperaturas por debajo de +75°C, preferiblemente entre aproximadamente -30°C y aproximadamente + 50°C. La se-



lección de una temperatura particular permitirá el control del peso molecular número medio del producto.

5 Los tiempos de reacción no son particularmente críticos cuando se trabaja bajo las condiciones preferidas y estarán normalmente dentro del margen de 0,1 a 5 horas para obtener concentraciones en producto mayores de 5% en peso en el diluyente. El procedimiento se puede llevar a cabo en trabajo continuo o discontinuo. Sin embargo se logra más fácilmente alta pureza de producto y alta concentración en reacciones discontinuas o en sistemas continuos que trabajan bajo condiciones de circulación esencialmente discontinua o pulsatoria. Un reactor puede consistir en una larga tubería a través de la cual circulan el diluyente y el catalizador siendo introducido etileno en muchos puntos a lo largo de la tubería para mantener la concentración deseada en etileno. En dicho sistema la concentración en monómeros no necesita ser constante sino que puede ser controlada de manera diferente en diferentes secciones del reactor para lograr el mejor equilibrio de actividad, peso molecular y pureza de producto. Los reactores de depósito agitado pueden ser hechos trabajar en serie para aproximarse a la circulación discontinua o pulsatoria.

15 Los alcoholes que se pueden utilizar en la practica de este invento son los que tienen de 1 a 15 átomos de carbono, preferiblemente los que tienen de 1 a 8 átomos de carbono, y lo más preferiblemente los alcoholes que tienen de 1 a 4 átomos de carbono. Así, los alcoholes que se pueden utilizar incluyen metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, sec-butanol, butanol terciario, isobutanol y todos los alcoholes  $C_5$  y  $C_6$ . Son también los dioles



C<sub>3</sub> a C<sub>6</sub> en los que los grupos hidroxilo no están unidos a átomos de carbono adyacentes. Son especialmente preferidos y deseables: butanol terciario, butanol secundario, iso-  
ó n-butanol, e isopropanol. Estos alcoholes son utilizados  
5 en una cantidad secundaria, a saber de manera que la proporción de ROH/R (basada sobre el alcohol aluminio) después de la alcoholación o reducción del metal de transición sea mayor que 0,5.

Los materiales básicos que se pueden emplear en  
10 la práctica de este invento incluyen compuestos causticos tales como hidróxidos y carbonatos de metal alcalino y de metal alcalino térreo, hidróxido de amonio y bases de amonio cuaternario y bases de Lewis tales como amoniaco, aminas, bases de nitrógeno cíclicas, éteres, etc. Como ejemplos específicos, se pueden citar hidróxido de litio, hidróxido de sodio, carbonato de potasio, hidróxido de magnesio, carbonato de calcio, hidróxido de tetrametilamonio, etil  
15 amina, anilina-p-toluidina, amoniaco, piridina y tetrahydrofurano. Estas bases pueden ser utilizadas solas, en mezclas o disueltas en disolventes tales como agua, alcoholes glicoles, etc. Las bases preferidas son hidróxido de sodio o amoniaco disueltos en agua o alcoholes. Aunque se pueden utilizar cantidades mayores, es deseable utilizar de 0,5  
20 a 2 moles de base por átomo de halogeno en el catalizador preferiblemente aproximadamente cantidades estequiométricas.  
25

Con el fin de evitar la copolimerización del producto de olefinas, que conduciría a productos ramificados, la actividad de polimerización del catalizador debe ser destruida rápidamente, preferiblemente antes de que haya  
30 sido separado todo el etileno. Cuando el etileno es prime-



ramente evaporado de manera súbita, el agente destructor debe ser añadido en un espacio de un minuto si el catalizador no ha sido ya destruido por venenos introducidos durante la polimerización. Para los fines de este invento, no es necesario añadir la base al mismo tiempo que es destruida la actividad de polimerización del catalizador, aunque este es el procedimiento preferido.

Así, bajo algunas circunstancias, la actividad de polimerización puede ser destruida por adición de agua, alcoholes, ácidos, etc., en ausencia de una base. Sin embargo, los catalizadores que producen olefinas de bajo peso molecular a partir del etileno son ácidos de Lewis fuertes que son convertidos en catalizadores de Friedel Crafts por los compuestos protónicos normalmente utilizados para destruir la actividad de polimerización. Los catalizadores de Friedel-Crafts pueden iniciar entonces reacciones de isomerización y polimerización de olefinas y de alcoholación del disolvente que conducen a impurezas en el producto de olefinas. Bajo dichas condiciones, la base debe ser añadida pronto después que la polimerización haya sido interrumpida rápidamente, preferiblemente después de evaporar de manera súbita el etileno de reciclación y antes de que la solución sea caliente. En el procedimiento preferido, la base es añadida simultáneamente con el agente utilizado para destruir la actividad de polimerización o es añadida solo para destruir tanto la actividad de polimerización como la de Friedel-Crafts.

Después que el catalizador ha sido neutralizado eficazmente de esta manera, los residuos pueden ser separados de los productos de cualquier manera convencional, tal



como por lavado con agua o con caustico acuoso, por adsorción, por utilización de resinas de intercambio de iones, etc. Si el catalizador ha sido neutralizado de acuerdo con este invento, los productos pueden ser destilados directamente desde los residuos de catalizador sin disminuir la pureza del producto. Sin embargo, se prefiere separar los residuos antes de la destilación con el fin de hacer mínimas las deposiciones en las torres de destilación.

Basado sobre las enseñanzas de este invento para destruir tanto la actividad de polimerización como de Friedel-Crafts con el fin de permitir el aislamiento de alfa olefinas lineales de pureza mayor del 90%, entrar claramente dentro del alcance del invento alcanzar el mismo resultado por procedimientos alternativos, tales como extracción rápida con disolventes o adsorción en sólidos, particularmente si estas se utilizan antes de que todo el etileno haya sido evaporado subitamente. Sin embargo dichas técnicas son generalmente menos eficaces que el procedimiento preferido de neutralización.

Se presentan los siguientes ejemplos con el fin de definir más particularmente el invento de la firma solicitante pero no han de ser considerados como limitaciones del alcance del presente invento, tal como se describe en las siguientes reivindicaciones.

Ejemplo 1.- Se efectuó una serie de ensayos para determinar el efecto de la presión de etileno sobre la linealidad del producto. Todos ellos se efectuaron a  $-20^{\circ}\text{C}$  utilizando 500 ml de diluyente de clorobenceno o xileno. Las proporciones de los compuestos del catalizador fueron mantenidas constantes, aunque la concentración total en catalizador fue hecha



5 variar por un factor de 4. El  $TiCl_4$  en 400 ml. de diluyente  
fué añadido al reactor bajo nitrógeno seco y fué enfriado  
a  $-20^\circ C$ . El alcohol ter-butílico y  $AlEt_2Cl$  fueron mezcla-  
dos durante 5 minutos en 100 ml. de diluyente antes de aña-  
dir el  $AlEtCl_2$ . Este último fue añadido al reactor y la  
mezcla total fue dejada reaccionar durante 15 minutos a  
 $-20^\circ C$ . Se obtuvo etileno de alta pureza haciendo pasar eti-  
leno comercial Q.P. sobre óxido de cobre a  $205^\circ C$  para sepa-  
rar oxígeno y después a través de tamices moleculares 3A  
10 para separar el agua. Este fué almacenado en un recipiente  
de 4 litros a 70 kg/cm<sup>2</sup> manométricos. Después del tratamien-  
to previo del catalizador, el contenido de reactor fué so-  
metido a agitación a alta velocidad. Se añadió etileno en  
lo necesario para mantener la presión, y la temperatura fué  
15 mantenida en  $-20^\circ C$  haciendo circular refrigerante a través  
de serpentines situados alrededor del reactor.

Los resultados están resumidos en la tabla I.  
Después de destruir el catalizador con aproximadamente 25  
a 50 ml. de metanol que contenía NaOH el producto fué lava-  
do 2 veces con agua y fué secado sobre  $K_2CO_3$ . Los produc-  
tos fueron analizados cuantitativamente en cuanto a los ti-  
pos de olefinas por medio de infrarrojos, y se determinó  
la disociación entre productos lineales y ramificados por  
cromatografía gaseosa cuantitativa sobre una muestra de  
25 producto total de reactor, Utilizando una columna de 120 cm.  
de caucho de goma de silicona y programando la temperatura  
fué ser posible obtener el rendimiento de cada producto,  
hasta de  $C_{36}H_{72}$ . La linealidad del producto está expresada  
en moles % en la fracción  $C_{12-20}$ . Esta fué comparada en las  
30 fracciones  $C_{12-20}$  a causa de que este era el análisis más



5 exacto considerando las perdidas por volatilización de  $C_{4-10}$  y la resolución de cromatografía gaseosa de las olefinas ramificadas y lineales por encima de  $C_{20}$ . La linealidad del producto total es mucho mayor que la mostrada para la fracción  $C_{12-20}$  a causa de que en todos los ensayos a presión la fracción  $C_{4-10}$  es esencialmente 100 % lineal, y esta es una porción principal del producto total.

10 Tal como se muestra en la Tabla I, la selectividad para alfa olefinas lineales aumenta bruscamente por encima de aproximadamente 3,5 kg/cm<sup>2</sup> absolutos y resulta mayor del 90% por encima de aproximadamente 7 kg/cm<sup>2</sup> absolutos. A presiones de etileno todavía mayores, la selectividad se aproxima rápidamente al 100% en la fracción  $C_{12-20}$ . Se obtuvieron resultados con diluyentes de cloro-benceno  
15 o de xileno. Además del efecto sobre la linealidad de las olefinas la presión de etileno puede ser utilizada junto con la composición del catalizador, la polaridad del disolvente y la temperatura de polimerización, para controlar el peso molecular del producto. Tal como semuestra en la  
20 tabla I para el diluyente de clorobenceno, el peso molecular número medio aumentó desde 98,8 a la presión atmosférica hasta 147 a 35 kg/cm<sup>2</sup> absolutos.

TABLA I

<u>Ensayo</u>	<u>Milimoles A/B/C/D (a)</u>	<u>Diluyente</u>	<u>Horas</u>
3	12/12/2/2	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl	1
4	12/12/2/2	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl	1
5	12/12/2/2	Xileno	1
6	6/6/1/1	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl	1
7	3/3/0,5/0,5	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl	2
8	12/12/2/2	Xileno	1
9	12/12/2/2	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl	0,5

(a) Catalizador: A<sup>A</sup>Et<sub>2</sub>Cl/A<sup>B</sup>EtCl<sub>2</sub>/TiCl<sub>4</sub>/t-BuOH<sup>D</sup>

(b) Etileno gaseoso hecho burbujear de manera continua a través

(c) Peso molecular número medio del producto total de olefinas



$\frac{\text{kg/cm}^2 \text{ abs.}}{\text{C}_2\text{H}_4}$	$\frac{\text{g. producto/}}{\text{g. de TiCl}_4/\text{hora}}$	$\frac{\text{(c)}}{\bar{M}_n}$	$\frac{\% \text{ de olefinas li-}}{\text{neales en C}_{12-20}}$
0 (b)	45	98,8	67
3,85	95	100,5	70
9,8	105	121,4	98
11,55	147	112,6	97
17,5	74	121,3	99
17,5	97	140,0	100
35,0	126	147,0	100

del diluyente a la presión atmosférica.

vés  
as



Ejemplo 2.- Una solución de catalizador que contenía 1,5 milimoles de  $\text{AlEt}_2\text{Cl}$ , 3,0 milimoles de  $\text{AlEtCl}_2$  y 3,0 milimoles de  $\text{TiCl}_4$  en 250 ml. de xileno fué tratada previamente durante 30 minutos a  $15^\circ\text{C}$ , fué enfriada a  $0^\circ\text{C}$  y se añadió rápidamente etielno. La polimerización se llevó a cabo durante 2 horas a  $0^\circ\text{C}$  y  $36,4 \text{ kg/cm}^2$  absolutos de presión de etileno. Muestras del producto total del reactor fueron tomadas cada hora y analizadas como en el ejemplo 1. Al tomar las muestras del reactor, el etielno es dejado evaporarse subitamente a la presión atmosférica, y refrigerando de esta manera la muestra. La muestra de la primera hora (10 ml.) fué dejada reposar durante 15 minutos antes de destruir el catalizador con 1 ml. de  $\text{NaOH}$  1 M en metanol. La muestra de la segunda hora (18 ml.) fué llevada a presión desde el reactor directamente a un recipiente que contenía 1 ml. de  $\text{NaOH}$  1 M con el fin de destruir inmediatamente el catalizador. Se tomó la cantidad de  $\text{NaOH}$  para que fuese aproximadamente equivalente al contenido en cloruro del catalizador en la muestra.

La alcoholación tuvo lugar de manera tan extensa en la muestra de la primera hora que fué imposible efectuar el análisis usual. Se estimó que la concentración en producto era de aproximadamente 30a 40% en peso. No fueron indicadas alfa olefinas lineales por análisis en infrarrojos. El producto era predominantemente xileno alcoholado.

La muestra de la segunda hora era en 96,9% de alfa olefinas lineales a pesar del hecho de que la concentración en producto era mucho mayor (53,6% en peso). Por analogía con todos los otros experimentos, la muestra de la primera hora, debería haber tenido la linealidad más alta



en este caso una linealidad estimada de 98 a 99% si el catalizador hubiera sido destruido inmediatamente después de evaporar de manera súbita el etileno.

5 Este ejemplo ilustra que solo se pueden obtener olefinas de alta pureza por destrucción rápida de la actividad del catalizador después de evaporar de manera súbita el etileno.

10 Ejemplo 3.- Se preparó una solución de catalizador haciendo reaccionar 12 milimoles de  $AlEt_2Cl$  y 2 milimoles de terbutanol en 95 ml. de clorobenceno durante 5 minutos, añadiendo después 12 milimoles de  $AlEtCl_2$ . Se cargaron en el reactor, 400 ml. de clorobenceno que contenían 2 milimoles de  $TiCl_4$ , se enfrió a  $-20^\circ C$ , se añadió solución de alcohol aluminio, y el catalizador fué tratado previamente durante 15 minutos a  $-20^\circ C$ . Se cargó etileno hasta  $10,85 \text{ kg/cm}^2 \text{ abs.}$  y se continuó la polimerización durante una hora a  $-20^\circ C$  y entre  $10,5$  y  $11,2 \text{ kg/cm}^2 \text{ abs.}$

20 El producto total del reactor fué evaporado súbitamente en 100 ml. de metanol sin ninguna base presente. Después de separar por filtración 4,8 gramos de cera, el filtrado fué lavado con agua, fué secado sobre  $K_2CO_3$  y fué destilado utilizando una columna de Oldershaw de 15 platos a una proporción de reflujo de 20/1. El análisis en infrarrojos de la fracción  $C_4-C_8$  dió solamente 80% de alfa olefinas lineales y 20% de olefinas internas (tipo II-trans). 25 Como se habrán producido algunas olefinas del tipo II-cis simultáneamente por isomerización, la pureza en alfa olefinas lineales era considerablemente menor de 80%.

30 Los experimentos en que los productos fueron evaporados súbitamente en metanol mas NaOH dieron alfa olefinas

23 SEP



lineales de pureza por encima de 98%. En los análisis en infrarrojos de estas muestras, la absorción del tipo II-trans a 10,3 u era apenas discernible.

5 Este ejemplo ilustra que la rápida extrucción de la actividad de polimerización del catalizador no es suficiente para obtener alfa olefinas de alta pureza. En la ausencia de una base, se verifica una isomerización del doble enlace para producir las olefinas internas menos deseables. Este ejemplo muestra que es decisivo destruir la actividad Friedel-Crafts del catalizador así como la actividad de polimerización. Junto con la isomerización del doble el enlace, la actividad Friedel-Crafts residual del catalizador podría causar alcoholación y polimerizaciones catiónicas, que disminuirían más aún la pureza de las alfa olefinas.

15 Con altos polímeros cualquier actividad de polimerización residual o de Friedel-Crafts tiene un efecto despreciable, si lo hay, sobre las propiedades del producto. Sin embargo, en un procedimiento para preparar alfa-olefinas lineales, es decisivo destruir o neutralizar ambos tipos de actividad del catalizador.

20 Ejemplo 4.- Siguiendo el procedimiento del ejemplo 3 pero terminando la polimerización con 10 ml. de metanol más 10 ml. de -----  $\text{NH}_4\text{OH}$  6 N se evitó la isomerización y se conservó la pureza de la alfa olefina.

25 Ejemplo 5.- Se efectuó una serie de ensayos para determinar el efecto de extinguir rápidamente diversas composiciones de catalizador. Las condiciones de reacción están indicadas en la Tabla II. En cada ensayo la reacción fué extinguida con una mezcla de metanol y NaOH. Se puede ver en la tabla II que el presente procedimiento dió como resultado



un producto altamente lineal.

TABLA II

<u>Ensayo</u>	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>
AlEtCl <sub>2</sub> , milimoles	5	2	5	0,5
AlCl <sub>3</sub> , milimoles	0	0	0,2	0
TiCl <sub>4</sub> , milimoles	1	1	0,05	1
Disolvente	xileno	xileno	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl
ml.	125	125	250	250
Tratamiento previo, °C/min	25/60	50/30	50/30	50/30
Proporción molar Al/Ti	5	2	104	0,5
Proporción Et/Al (a)	0,8	0,5	0,95	0
<u>Polimerización</u>				
Temperatura °C	15	50	50	50
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , kg/cm <sup>2</sup> abs.	28	28	14	28
Tiempo, horas	1	1	3	0,5
<u>Resultados</u>				
Rendimiento g. (b)	132	92	23	51
Linealidad, moles% (c)	91,5	91,2	95,2	94,3
$\bar{M}_n$	113	128	114	116

(a) Suponiendo la mono-alcoholación de TiCl<sub>4</sub>

(b) Excluyendo de 10 a 20% de pérdidas durante el tratamiento

(c) Determinada sobre la fracción C<sub>12-20</sub>.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América el día de julio de 1.966 con el número 562089, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

23 SEP



N O T A

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

1.- Un procedimiento para preparar alfa-olefinas lineales que tienen un peso molecular medio de aproximadamente 70 a 300, por polimerización de un gas que contiene etileno en presencia de un catalizador que comprende el producto de reacción de un halogenuro de metal de transición seleccionado del grupo que consiste en  $TiX_4$ ,  $TiX_3OR'$ ,  $TiX_3OOCR'$ , donde X se selecciona del grupo que consiste en cloro y bromo y R' se selecciona del grupo que consiste en alcoholo, arilo, aralcoholo, y cicloalcoholo; y un compuesto de alcohol aluminio tal que la fórmula final del compuesto de alcohol aluminio es  $AlR_nX_{3-n}$ , donde R se selecciona del grupo que consiste en alcoholo, aralcoholo, y cicloalcoholo, X se selecciona del grupo que consiste en cloro, bromo y yodo, y n es menor que 2, en presencia de un diluyente polar a una temperatura de menos de  $75^{\circ}C$  y una presión por encima de  $3,5 \text{ kg/cm}^2$  absolutos, caracterizado por la adición, a la mezcla de reacción de un compuesto cáustico y si se desea un compuesto destructor de catalizador seleccionado del grupo que consiste en agua, acidos y alcoholes.

2.- Un procedimiento como en la reivindicación 1, en el cual dicho compuesto cáustico y dicho compuesto destructor de catalizador son añadidos separadamente dentro de un periodo de hasta un minuto.



3.- Un procedimiento como en la reivindicación 2, en el cual dicho compuesto destructor de catalizador es añadido antes que dicho compuesto cáustico,

5 4.- Un procedimiento como en la reivindicación 2, en el cual dicho compuesto cáustico es añadido antes de la adición de dicho compuesto destructor de catalizador.

5.- Un procedimiento como en la reivindicación 4, en el cual dicho compuesto cáustico es hidróxido sódico y dicho compuesto destructor de catalizador es metanol.

10 6.- Un procedimiento como en la reivindicación 1, en el cual dicho compuesto destructor de catalizador, seleccionado del grupo que consiste en alcohol, agua, y glicoles, y dicho compuesto cáustico, seleccionado del grupo que consiste en un hidróxido de metal alcalino, un hidróxido de metal alcalino térreo, hidróxido de amonio y una base de Lewis, son añadidos simultáneamente a la mezcla de reacción.

7.- Un procedimiento como en la reivindicación 6, en el cual dicho compuesto cáustico es una amina.

20 8.- Un procedimiento como en la reivindicación 6, en el cual dicho compuesto cáustico es una solución de metanol e hidróxido de sodio.

9.- Un procedimiento como en la reivindicación 6, en el cual dicho compuesto cáustico es hidróxido de amonio.

25 10.- Un procedimiento como en la reivindicación 1, en el cual dicho compuesto cáustico es añadido solo.

11.- Un procedimiento para preparar alfa-olefinas lineales.

30 Tal y como se ha descrito en la Memoria que an-



tecede con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de veintiuna hojas escritas  
a máquina por una sola cara.

23 SEP. 1900

Madrid,

P.A.

*Alberto de Alzaburu*  
for/over

