



MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

de

C E R T I F I C A D O D E A D I C I O N

formulada el 16 de Diciembre de 1.966, con el número 334.581

en

E S P A Ñ A

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

"MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL Nº 329.469", solicitada el 23 de Julio de 1.966, por:

"Procedimiento para preparar olefinas lineales"

=====

Esta invención se refiere a un nuevo método para preparar olefinas lineales. En particular, esta invención se refiere a un nuevo procedimiento para polimerizar etileno para obtener productos de alfa olefinas lineales que tienen un peso molecular promedio en número de desde aproximadamente 70 a aproximadamente 300. Más particularmente, esta invención se refiere a un nuevo procedimiento para polimerizar etileno para obtener un producto que comprende al menos 90% en moles de olefinas lineales en el intervalo de pesos moleculares de desde 56 hasta 2000. Más preferiblemente, esta invención se refiere a un procedimiento de polimeri-



zar etileno para obtener un producto que comprende esencialmente olefinas lineales en el intervalo de C_4 a C_{50} .

Esta solicitud se presenta como Patente de adición a la solicitud de patente española nº 329.469, presentada el 23 de julio de 1.966.

Se ha demostrado en la técnica anterior (Patente de los Estados Unidos Nº 2.993.942) que los aceites lubricantes hidrocarbonados que tienen un peso molecular en el intervalo de 80 a 2000 podían prepararse polimerizando etileno con un catalizador controlado y unos diluyentes controlados, y bajo temperaturas controladas. El catalizador constaba de un halogenuro de un metal de transición y un compuesto de alcohol aluminio halogenado. Se comprobó también que podían obtenerse mayores producciones de aceite, mayor reactividad del catalizador, y mejor control del peso molecular por medio de la adición de una cantidad muy pequeña de un alcanol inferior, como modificante del catalizador para el sistema de reacción. Ambos sistemas descritos anteriormente, el modificado y el no modificado, dieron como resultado, bajo las condiciones de la reacción, la producción, en las proporciones mayores de productos diferentes a los de alfa olefinas lineales, y particularmente olefinas del Tipo II ($RCH=HCR$), Tipo III $\left(\begin{array}{c} R \\ \diagdown \\ C=CH_2 \\ \diagup \\ R \end{array} \right)$ y Tipo IV $\left(\begin{array}{c} R & & H \\ & \diagdown & / \\ & C=C & \\ & / & \diagdown \\ R & & R \end{array} \right)$.

Es sabido también que el etileno puede polimerizarse bajo condiciones controladas para dar un producto de reacción que contiene al menos un 90% en moles de productos de olefinas lineales que tienen un peso molecular medio de hasta aproximadamente 300. Este procedimiento requiere el control de ciertas variables de reacción críticas, que comprenden la relación de etileno a producto, el empleo de un catalizador particular, temperaturas in-



feriores a 25°C, y un cierto intervalo de presiones.

Se ha descubierto ahora que el etileno puede polimerizarse para dar un producto de reacción que contiene al menos 90% en moles de productos de olefinas lineales a temperaturas que incluyen las superiores a 25°C si se emplea un catalizador particular. El catalizador de esta invención es un producto complejo de reacción predominantemente soluble, obtenido haciendo reaccionar parcialmente un halogenuro reducible de un metal pesado de transición, de un metal de los Grupos seleccionados IVB a VIB ó VIII, con un compuesto tal de alcohol aluminio que la fórmula final del compuesto de alcohol aluminio es AlR_nX_{3-n} , en la que n es inferior a 3, R es alcohol, cicloalcohol o aralcohol, que contiene preferiblemente de 1 a 20 átomos de carbono, por ejemplo metilo, etilo, isobutilo, ciclohexilo y bencilo, y X es cloro, bromo o yodo. Aun cuando la mayoría de los halogenuros de metales de transición son componentes adecuados del complejo del catalizador cuando el producto deseado son las olefinas de cadena ramificada de la técnica anterior, se ha comprobado que los compuestos tales como el Cl_4V y el Cl_3Fe son inadecuados para la preparación de alfa olefinas lineales. El componente preferido del catalizador de metal de transición es un compuesto de titanio que tiene una valencia de 3 ó 4, preferiblemente 4, y puede representarse por la fórmula: X_aA_bTi , en la que a=3 ó 4, b=0 ó 1 y a+b=3 ó 4, X=Cl o Br, y A es Cl o Br, o un anión derivado de un compuesto protónico, tal como un alcohol (R'OH) o un ácido carboxílico (R'COOH). El R' del compuesto protónico puede ser un grupo alcohol, arilo, aralcohol o cicloalcohol. El componente X_aA_bTi puede prepararse in situ haciendo reaccionar X_4Ti con el compuesto protónico. Así, el componente preferido de metal de transición de esta invención puede seleccionarse



del grupo X_4Ti , TiX_3OR' y TiX_3OOCR' . Son ejemplos típicos de estos compuestos el Cl_4Ti , Br_4Ti , $TiX_3OC_2H_5$ y TiX_3OOCCH_3 . La concentración de catalizador está normalmente en el intervalo de 0'1 a 10 gramos por litro de diluyente.

5 Como se ha expuesto anteriormente, es esencial que el catalizador de alcohol aluminio tenga, después de la reacción con el halogenuro del metal de transición, la fórmula AlR_nX_{3-n} , en la que n es menor que 3. El compuesto de alcohol aluminio se emplea en una relación molar, con respecto al metal de transición, de
10 desde aproximadamente 0'1/1 hasta más de 100/1. La relación Al/Ti no es crítica para la reacción. En una realización preferible, el catalizador se produce haciendo reaccionar un dihalogenuro de monoalcohol aluminio con el halogenuro del metal de transición. En realizaciones menos preferidas, puede haber presentes en la mezcla de reacción proporciones muy pequeñas de un
15 halogenuro de dialcohol aluminio, siempre que, no obstante, el halogenuro de dialcohol aluminio no esté presente en el catalizador resultante de esta mezcla de reacción. Los trialcoholos aluminio no pueden tolerarse en el catalizador ni como trazas.

20 El etileno es único en la presente invención porque las demás olefinas no dan alfa olefinas lineales. Por lo tanto, es deseable emplear etileno esencialmente puro, o mezclas de etileno con gases inertes, como material de alimentación para el procedimiento de esta invención. Pueden emplearse materiales de ali-
25 mentación de etileno que contienen cantidades muy pequeñas de otras olefinas, siempre que el grado de copolimerización no haga disminuir la linealidad del producto a menos del 90%. Pueden emplearse alcoholes para modificar los catalizadores con el fin de controlar el peso molecular del producto, permitir
30 una operación a superiores temperaturas y/o inferiores presiones



con mayor selectividad. No obstante, los alcoholes no son esenciales para este procedimiento si la composición del catalizador y las condiciones de polimerización se controlan dentro de un intervalo crítico.

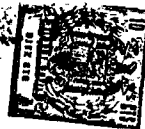
- 5 Los alcoholes que pueden emplearse son los del intervalo de C_1 a C_8 , y preferiblemente de C_1 a C_4 . El perfeccionamiento que se deriva del empleo del alcohol aumenta con el peso molecular, en el intervalo indicado. Se ha comprobado también que la estructura del alcohol es importante. Para la serie del butanol,
- 10 el rendimiento aumentó notablemente al cambiar de alcohol primario a secundario, y a terciario. También la selectividad para el aceite polimérico (inferior peso molecular medio) era considerablemente mayor para el butanol secundario y para el butanol terciario que para el isobutanol. Así pues, los alcoholes que
- 15 pueden emplearse incluyen el metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, sec-butanol, butanol terciario, isobutanol, y todos los alcoholes de 5 y de 6 átomos de carbono. Los dioles de 3 a 6 átomos de carbono en los que los grupos hidroxilo no están unidos a átomos de carbono adyacentes son también útiles.
- 20 Son especialmente preferidos y deseables: el butanol terciario, butanol secundario, iso- ó n-butanol, e isopropanol. Estos alcoholes se emplean en una proporción muy pequeña, o sea, de forma que la relación de ROH/R (basada en alcohol aluminio) después de la reducción del metal de transición, no es mayor de 0'5
- 25 (y preferiblemente de 0'2 a 0'33). El alcohol puede añadirse, o bien al halogenuro del metal de transición o al halogenuro de alcohol aluminio antes de la adición del otro componente. Sin embargo, se prefiere añadirle al halogenuro de aluminio alcohol.
- 30 Aunque se sabe que las bases de Lewis, tales como los éteres



o las aminas terciarias, son aditivos efectivos para fabricar polímeros sólidos a elevadas velocidades o caudales con catalizadores de tipo Ziegler, su empleo con los catalizadores de la presente invención da como resultado drásticas pérdidas de actividad y de selectividad para las olefinas lineales líquidas. Así pues, el modo de actuar este catalizador bajo las condiciones de esta invención se muestra como muy diferente al de los catalizadores convencionales.

Se ha comprobado también que pueden utilizarse diluyentes no polares sin producir polímeros de alto peso molecular o productos muy ramificados. Los diluyentes que pueden emplearse en la práctica de esta invención son disolventes no polares, tales como los hidrocarburos parafínicos, isoparafínicos y nafténicos y sus análogos halogenados, y sus mezclas. Ejemplos no limitativos de compuestos que pueden emplearse como diluyentes en esta invención son: el cloruro de metilo, cloruro de etilo, diclorometano, heptano, octano, hexano, y sus mezclas.

Una variable crítica con respecto a la síntesis selectiva de alfa olefinas lineales es la presión del etileno. La técnica anterior obtenía olefinas altamente ramificadas (60%) empleando el catalizador y los sistemas diluyentes estrechamente relacionados, a presiones de 0'50 kg/cm² manométricos hasta 2'1 kg/cm² manométricos. Se ha comprobado ahora que son esenciales presiones de etileno superiores a 3'5 kg/cm² absolutos para producir olefinas lineales con elevadas selectividades. Aunque se permiten algunas variaciones, que dependen de la composición del catalizador, del diluyente y de la temperatura, las presiones preferidas son superiores a aproximadamente 5'6 a 7 kg/cm² absolutos para conseguir rendimientos comercialmente atractivos (al menos superiores a 5% en peso, y preferiblemente superiores a 10% en



peso de olefinas en el efluente del aparato de reacción) de alfa olefinas lineales con una pureza superior a aproximadamente 90%. Los valores más preferidos de la presión de etileno son los superiores a 7 kg/cm^2 absolutos. A presiones de etileno muy elevadas, el procedimiento puede hacerse antieconómico, a causa de los requerimientos del equipo y el reciclado del etileno.

La variable comprobada como más crítica, con respecto a la síntesis selectiva de olefinas lineales, es la concentración de etileno. Se ha comprobado que la relación de los moles de etileno a los moles de productos ha de ser superior a 0'8, y preferiblemente superior a 2, para llevar a cabo la síntesis selectiva de etileno a olefinas lineales. No es crítico el límite superior de la relación molar de etileno a producto. La relación molar de etileno a producto ha de ser superior a 0'8, o el producto formado contiene más de 10% de olefinas de cadena ramificada a las concentraciones de producto requeridas para obtener rendimientos comercialmente atractivos.

Los tiempos de reacción no son particularmente críticos cuando se trabaja en las condiciones preferidas, y normalmente estarán en el intervalo de 0'1 a 5 horas, para obtener concentraciones de producto superiores al 5% en peso en el diluyente. El procedimiento puede llevarse a cabo en una operación continua o discontinua. No obstante, se consiguen más fácilmente una elevada pureza y una alta concentración de producto en reacciones discontinuas, o en sistemas continuos que trabajan en condiciones de circulación esencialmente intermitente. Un aparato de reacción puede constar de una tubería larga a través de la cual circulan el diluyente y el catalizador, siendo introducido el etileno en varios puntos a lo largo de la tubería, para mantener la concentración de etileno deseada. En este sistema no necesita ser cons-



tante la concentración de monómero, sino que puede ser controlada de modo diferente en diferentes secciones del aparato de reacción, para conseguir el mejor equilibrio de actividad, peso molecular y pureza del producto. Los aparatos de reacción de depósitos con agitación pueden hacerse trabajar en serie para aproximarse a las condiciones de flujo intermitente.

La reacción del procedimiento de la presente invención puede terminarse añadiendo un compuesto cáustico, tal como los hidróxidos y carbonatos de metales alcalinos y de metales alcali-
10 notérreos, hidróxido de amonio y bases de amonio cuaternario y bases de Lewis tales como el amoníaco, aminas, bases nitrogenadas cíclicas, éteres, etc., a la mezcla de reacción. Estos compuestos cáusticos pueden emplearse sólo o mezclados con disolventes tales como el agua, los alcoholes o glicoles, o disueltos en ellos.

El catalizador de esta invención permite que el procedimiento para fabricar olefinas lineales sea llevado a cabo a temperaturas inferiores a + 75°C., y preferiblemente de -30°C a + 50°C. La selección de una temperatura particular dentro del anterior intervalo permite controlar el peso molecular promedio en número del producto. Alternativamente, para controlar el peso molecular puede variarse la composición del catalizador.

La invención se comprenderá además por referencia a los ejemplos siguientes.

25 EJEMPLO 1.

Una disolución de 0'5 mmoles de Cl_4Ti en 75 ml de n-heptano seco puro se introdujo en un autoclave agitado de 1 litro, bajo atmósfera de nitrógeno seco a temperatura ambiente, y se calentó a 50°C. Se añadió una disolución de 0'5 mmoles de
30 $AlEtCl_2$ en 50 ml. de n-heptano, se expulsó la atmósfera de ni-



trógeno, y se dejó que reaccionase la mezcla de catalizador durante 30 minutos a 50°C. Después de enfriar hasta 0°C, se introdujo rápidamente en el aparato de reacción etileno de alta pureza hasta alcanzar una presión de 56 Kg/cm² absolutos, mientras
5 que la temperatura se hizo aumentar a 40°C durante 5 minutos. Las condiciones de reacción se mantuvieron a 40°C y 56 kg/cm² absolutos durante 2'5 horas.

La reacción se hizo terminar haciendo entrar a presión en el aparato de reacción 5 mmoles de NaOH en 100 ml. de metanol.
10 Después de hacer salir el etileno a la atmósfera, una pequeña muestra del producto del aparato de reacción se lavó con agua dos veces y se secó sobre CO₂/K₂ para someterla a un análisis cuantitativo por cromatografía gaseosa. El resto del producto del aparato de reacción se añadió a aproximadamente 2 volúmenes de alcohol isopropílico para hacer precipitar las olefinas de tipo céreo. Por filtración y secado por vacío se obtuvieron 8'6 gramos
15 de cera.

El análisis por cromatografía gaseosa mostró que la concentración de producto soluble en heptano frío era de más del 20%
20 en peso en la mezcla, y la producción fué de más de 22 gramos. La pureza del producto era superior al 99% en moles de alfa olefinas lineales, basado en la fracción de C₁₂₋₂₀. El peso molecular promedio en número, calculado para una distribución exponencial simple basada en el análisis por Crom. gaseosa, era de
25 168.

EJEMPLO 2.

Se siguió el procedimiento del Ejemplo 1, excepto en que la temperatura de reacción se redujo a 20°C. La producción de cera fué de solamente 2'4 gramos, y el producto total tenía un \bar{M}_n
30 (peso molecular promedio en número) inferior al obtenido en el



Ejemplo 1 a 40°C. Por lo tanto, el peso molecular disminuyó al disminuir la temperatura de reacción. Esto es claramente lo contrario a lo observado con los catalizadores Ziegler.

EJEMPLO 3.

5 Se siguió el procedimiento del Ejemplo 1, excepto en que el catalizador eran 2 mmoles de $AlEtCl_2$ y 1 mmol de Cl_4Ti , la temperatura de reacción era de 0°C, y la presión de etileno era de 42 kg/cm² absolutos. Después de 4 horas de tiempo de reacción, el efluente procedente del aparato de reacción contenía 71 gra-
10 mos de alfa olefinas lineales en disolución. La pureza del producto era superior al 99% en moles, y el \bar{M}_n era de 142.

EJEMPLO 4.

 Se siguió el procedimiento del Ejemplo 2, excepto en que se empleó disolvente de ciclohexano en lugar de n-heptano. Des-
15 pués de 2 horas de tiempo de reacción, la concentración del producto era 11'4% en peso, la pureza de producto de alfa olefinas era de 95% en moles, y el \bar{M}_n era de 183.

EJEMPLO 5.

 Se siguió el procedimiento del Ejemplo 2, excepto en que
20 se empleó 3-metilhexano en lugar del disolvente de n-heptano. Después de un tiempo de reacción de 2 horas, la concentración del producto era de 13'7% en peso, la pureza del producto de alfa olefinas era de 99+ % en moles, y el \bar{M}_n era 161.

 Estos ejemplos ilustran que se obtuvieron catalizadores
25 efectivos empleando relaciones de alcoholo/Al desde 0 a 0'95, y relaciones de Al/Ti desde 0'5/1 hasta 104/1. Las actividades del catalizador, las purezas del producto (superiores a 90% de alfa olefinas lineales) y los pesos moleculares del producto (\bar{M}_n) estaban, todos ellos, en los intervalos preferidos. Las re-
30 laciones de etileno/olefina producto eran superiores a aproxima-



damente 2.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América, el día 23 de Septiembre de 1.966, bajo el Nº 581.433, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente 5 Estatuto sobre Propiedad Industrial.

- N O T A -

10 Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Certificado de Adición en España, son los siguientes:

15 1.- Mejoras introducidas en el objeto de la Patente Principal Nº 329.469 solicitada el 23 de Julio de 1.966 por "Un procedimiento para preparar olefinas lineales" que tienen un peso molecular promedio en número de aproximadamente 70 a 300, que comprenden polimerizar un gas que contiene etileno en presencia de un catalizador sustancialmente soluble que consta del producto de reacción de un halogenuro de un metal de transición seleccionado del grupo que comprende X_4Ti , TiX_3OR' , TiX_3OOCR' , donde X está seleccionado del grupo que consta de cloro y bromo y R' está seleccionado del grupo que consta de alcoholilo, arilo, aralcoholilo y cicloalcoholilo, con un compuesto de alcoholil aluminio tal que la fórmula final del compuesto de alcoholil aluminio es AlR_nX_{3-n} ,
20 en la que R está seleccionado del grupo que consta de alcoholilo, aralcoholilo y cicloalcoholilo, X está seleccionado del grupo que consta de cloro, bromo y yodo, y n es menor de 1, en un diluyente seleccionado del grupo que consta de hidrocarburos alifáticos y nafténicos y sus análogos halogenados, a una temperatura de menos
25 de 75°C y una presión superior a 3'5 kg/cm² absolutos, en el que



la relación molar de etileno al producto de reacción es superior a 0'8, y recoger el producto de reacción que comprende al menos 90% en moles de olefinas lineales.

2.- Las mejoras según la reivindicación 1, en las que dicho halogenuro de metal de transición es Cl_4Ti .

3.- Las mejoras según la reivindicación 1, en las que dicha relación de etileno al producto de reacción es superior a aproximadamente 2.

4.- Las mejoras según la reivindicación 1, que comprenden polimerizar un gas que contiene etileno en presencia de un catalizador sustancialmente soluble que consta del producto de reacción de Cl_4Ti con dicloruro de etil aluminio, de tal modo que el compuesto de alcohol aluminio resultante tiene la fórmula $Al(C_2H_5)_nCl_{3-n}$, en la que n es menos de 1, en dicho diluyente a una temperatura de menos de 75°C y una presión superior a 7 kg/cm² absolutos, en el que la relación molar de etileno al producto de reacción es superior a aproximadamente 2, y recoger el producto de reacción que comprende al menos 90% en moles de alfa olefinas lineales.

5.- Las mejoras según las reivindicaciones 1 a 4, en las que el diluyente es un hidrocarburo saturado.

6.- Las mejoras según las reivindicaciones 1 a 5, en las que la presión es superior a aproximadamente 35 kg/cm² absolutos.

7.- Las mejoras según la reivindicación 4, en las que el producto de reacción es más del 5% en peso, basado en el diluyente y el producto de reacción.

8.- Las mejoras según la reivindicación 4, en las que la temperatura está entre -30°C y +50°C.

9.- "MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRIN-



CIPAL NUM.: 329.469", solicitada el 23 de Julio de 1.966, por:

"Procedimiento para preparar olefinas lineales".

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, y con los fines que se han especificado.

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

Madrid,

P.A.