

P.- 34.861

O. Nº 19019 Sak 6-  
Katalysatorblanding II

80 v

339304

**Memoria descriptiva**

339304

para solicitar PATENTE DE INVENCION EN ESPAÑA por 20 años

a nombre de SENTRALINSTITUTT FOR INDUSTRIELL FORSKNING

entidad / de nacionalidad noruega

con domicilio en Forskningsveien 1, Oslo, Noruega

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE MONO-OLEFI-  
NAS"

17.5.67.



Las olefinas de bajo peso molecular tales como eteno, propeno y buteno desempeñan un importante papel como materias primas, en la química orgánica industrial a gran escala.

5 Entre los procedimientos de refinación de estas materias primas, se considera que son de gran importancia los procedimientos de dimerización, codimerización, polimerización y copolimerización, con formación de productos dentro del margen de  $C_4$  a  $C_{50}$ .

10 Es conocido por la bibliografía que compuestos de berilio, aluminio, galio e indio que contienen enlaces Be-H, Al-H, Ga-H, In-H, Be-C-, Al-C-, Ga-C- o In-C- son capaces de añadirse a alfa-olefinas formando compuestos orgánicos de berilio, aluminio, galio e indio de más  
15 alto peso molecular. Las reacciones de este tipo son denominadas usualmente "reacciones de adición" ("Aufbaureaktion"), de acuerdo con los trabajos originales de K. Ziegler en este campo. Es conocido, además, que la influencia de alfa-olefinas inferiores sobre compuestos orgánicos de be  
20 rilio y aluminio de más alto peso molecular bajo otras condiciones de reacción puede tener un efecto de sustitución, con lo cual los grupos alcohol de más alto peso molecular son desplazados en el compuesto organo metálico con formación de alfa-olefinas. Esta denominada "reacción de  
25 desplazamiento" ("Verdrängungsreaktion") es catalizada por cobalto, platino y níquel metálico, y particularmente por níquel metálico en forma coloidal finamente dividida. Por combinación de una reacción de adición con una subsiguiente  
30 reacción de desplazamiento, es posible de esta manera convertir alfa-olefinas inferiores en alfa-olefinas superiores.

17.5.67.

339304



5 riores. Así, una dimerización de eteno con trietil alumi-  
nio, como catalizador de adición, y níquel coloidal, como  
catalizador de desplazamiento, produce n-buteno-1, una  
trimerización de eteno produce n-hexeno-1, una tetrameriza  
ción de eteno produce n-octeno-1 como producto de reacción,  
etc. Por la dimerización de propeno con tripropil aluminio  
y níquel coloidal como catalizadores, se forma 2-metil pen  
teno-1 como producto de reacción. (Patente alemana número  
964.642, DAS núm. 1.178.419 y patente USA núm. 2.695.327).  
10 Además del carácter heterogéneo de los sistemas de catali  
zador, debido a la adición del metal de transición, las  
desventajas de los procedimientos conocidos de oligomeri  
zación del tipo Ziegler consisten en que se utilizan con  
centraciones muy altas del catalizador de los compuestos  
15 orgánicos de berilio o aluminio, hasta de 20% de la mez  
cla de reacción. Además, estas mezclas son muy inflama  
bles y explosivas a las altas temperaturas y presiones  
- hasta de 250°C y 200 atmósferas - que son necesarias pa  
ra obtener un rendimiento tiempo satisfactorio, durante  
20 la síntesis.

A partir de la patente USA 2.969.408 es cono  
cido que adiciones de compuestos de níquel en forma de sa  
les de ácidos orgánicos e inorgánicos, o en la forma de  
ciertos complejos de órgano níquel, son capaces de produ  
cir el mismo tipo de reacciones de desplazamiento que el  
25 níquel metálico coloidal, y conjuntamente con halogenuros  
órgano metálicos producen alfa-olefinas como producto de  
reacción principal. En los ejemplos dados en esta patente,  
el compuesto de níquel es reducido a níquel metálico, lo  
que significa que los sistemas de catalizador utilizados  
30

17.5.67.



son del mismo tipo que los anteriormente descritos.

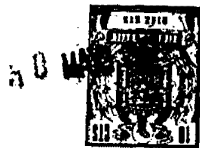
Así, es un aspecto característico de las reacciones de oligomerización conocidas del tipo Ziegler el hecho de que toman parte alfa-olefinas inferiores en una reacción de adición y que en la subsiguiente reacción de desplazamiento se liberan alfa-olefinas superiores como producto de reacción.

Además, es conocido a partir de la patente belga número 651.596 el hecho de que compuestos de pi-alilo-metal de transición tales como di(pi-alilo)<sub>2</sub>-níquel o halógenuros de (pi-alilo)-níquel, en combinación con compuestos de ácido de Lewis de los metales del tercer grupo principal de la tabla periódica, tales como  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2$  o  $\text{AlBr}_3$ , representan activos sistemas de catalizador para la oligomerización de olefinas, en los que la actividad catalítica está causada por la presencia de los enlaces alilo-metal de transición inestables y fácilmente descomponibles (Angew. Chem, 78, número 3 (1966) 171). Debido al complicado carácter y la naturaleza parcialmente muy inestable de los compuestos de pi-alilo-metal de transición antes mencionados, la síntesis y el trabajo con tales compuestos están unidos con grandes dificultades experimentales.

Se ha encontrado ahora, de manera sorprendente, que una serie de compuestos de metal de transición, estables y fácilmente disponibles, de los metales de transición del octavo subgrupo de la tabla periódica, en combinación con compuestos de ácido de Lewis de los elementos de los grupos principales segundo y tercero, representan sistemas de catalizador de acción homogénea y muy ac-

30  
17.5.67.

339304



5      tivos para dimerización, codimerización, polimerización y copolimerización de mono-olefinas dentro del margen entre  $C_2$  y  $C_{15}$  con formación de monoolefinas dentro del margen entre  $C_4$  y  $C_{50}$ , que tienen alto contenido de beta-olefinas, a concentraciones muy bajas de catalizador y suaves condiciones de reacción.

10      Además, se ha encontrado que añadiendo bases de Lewis en la forma de compuestos de los elementos de los grupos principales quinto y sexto de la tabla periódica, que contienen uno o más de los siguientes grupos de base funcionales,  $O\leftarrow$ ,  $S\leftarrow$ ,  $N\leftarrow$ ,  $P\leftarrow$ ,  $As\leftarrow$ ,  $Sb\leftarrow$ , ó  $Bi\leftarrow$ , tales como éteres, tioéteres, disulfuros, aminas, compuestos de piridina, trihalogenuros de fósforo, fosfinas, difosfinas, polifosfinas, óxidos de fosfina, fosfitos, arsinas y similares, todos los cuales contienen en principio un par de electrones libres, es posible variar la actividad así como la selectividad de los sistemas de catalizador.

20      Como ácido de Lewis se utilizan uno o más compuestos del tipo  $Al(Y)_3$ ,  $Ga(Y)_3$ ,  $In(Y)_3$ ,  $Be(R)_2$ ,  $Be(R)(Y)$ ,  $Al(R)_a(Y)_{3-a}$ ,  $Ga(R)_a(Y)_{3-a}$  o  $In(R)_a(Y)_{3-a}$ , en que R representa hidrógeno y/o un radical hidrocarbonado alifático o aromático que contiene 1 a 50 átomos de carbono, Y es un equivalente de halogenuro, alcoholato, mercaptida, amina y/o un fosfuro,  $a = 1-2$ , tal como  $Al(Br)_3$ ,  $Ga(Br)_3$ ,  $In(Br)_3$ ,  $Al(O-C_2H_5)Br_2$ ,  $Al(O-n-C_4H_9)_2Cl$ ,  $Al(O-iso-C_3H_7)_3$ ,  $Be(C_2H_5)_2$ ,  $Be(C_4H_9)(Cl)$ ,  $Al(CH_3)(Cl)_2$ ,  $Al(C_2H_5)(Cl)_2$ ,  $Al(n-C_4H_9)(Cl)_2$ ,  $Al(C_6H_5)(O-C_2H_5)Cl$ ,  $Al(isoprenil)Cl_2$ ,  $Al(C_2H_5)(p-tolil-mercaptida)Cl$ ,  $Al(C_2H_5)(N-(C_6H_5)_2)(Br)$ ,  $Al(C_{10}H_{21})(Br)(Cl)$ ,  $Al(ciclohexil)(O-n-C_4H_9)(Cl)$ ,

30  
17.5.67.



$\text{Al}(\text{H})(\text{iso-C}_4\text{H}_9) (\text{Cl})$ ,  $\text{Al}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_3 (\text{Cl})_3$ ,  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 (\text{Cl})$ ,  
 $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 (\text{F})$ ,  $\text{Al}(\text{iso-C}_3\text{H}_7)_2 (\text{Br})$ ,  $\text{Al}(\text{n-C}_8\text{H}_{17})_2 (\text{Cl})$ ,  
 $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{iso-C}_4\text{H}_9)(\text{Cl})$ ,  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{I})_2$ .

5 El hecho de que es también posible utilizar sistemas de catalizador en el que ni el ácido de Lewis ni el compuesto de metal de transición (véase seguidamente) contienen enlaces metal-carbono, es muy sorprendente. Un aspecto característico de los sistemas de catalizador de la técnica anterior, para la oligomerización de olefinas,  
10 consiste en que al menos uno de los componentes del catalizador contiene enlaces metal-carbono, en la forma de un enlace metal del grupo principal - carbono o en la forma de un enlace de metal de transición-carbono. De la bibliografía se desprende claramente que la presencia de enlaces metal-carbono en al menos uno de los componentes del  
15 catalizador es una condición necesaria y vital para la actividad catalítica.

Como compuesto de metal de transición se pueden utilizar uno o más compuestos del tipo  $\text{Me} (\text{X})_n$ , en que  
20 Me es un metal de transición del octavo subgrupo de la tabla periódica, X es un equivalente de un radical de ácido orgánico y/o inorgánico, incluyendo compuestos de quelato orgánico, y n es 2 ó 3. Ejemplos ilustrativos de tales compuestos son, por ejemplo, los siguientes compuestos de cobalto y níquel:  $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{CoBr}_2$ ,  $\text{Co}(\text{acetato})_2$ ,  $\text{Co}(\text{acetilacetato})_3$ ,  $\text{Co}(\text{propionato})_2$ ,  $\text{Co}(\text{estearato})_2$ ,  $\text{Co}(\text{éster acetico})_3$ ,  $\text{NiCl}_2$ ,  $\text{NiBr}_2$ ,  $\text{NiI}_2$ ,  $\text{Ni}(\text{SO}_4)$ ,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ ,  
25  $\text{Ni}(\text{NO}_2)_2$ ,  $\text{Ni}(\text{SCN})_2$ ,  $\text{Ni}(\text{CN})_2$ ,  $\text{Ni}(\text{CrO}_4)$ ,  $\text{Ni}(\text{formiato})_2$ ,  
 $\text{Ni}(\text{acetato})_2$ ,  $\text{Ni}(\text{cloro acetato})_2$ ,  $\text{Ni}(\text{fluoro acetato})_2$ ,  
30  $\text{Ni}(\text{benzoato})_2$ ,  $\text{Ni}(\text{estearato})_2$ ,  $\text{Ni}(\text{oxalato})$ ,  $\text{Ni}(\text{tiobenolato})_2$ ,

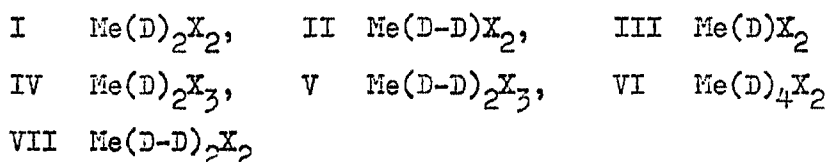
17.5.67.



Ni(oxima)<sub>2</sub>, Ni(benzoil acetato)<sub>2</sub>, Ni(dimetilglioixima)<sub>2</sub>  
etc.

5 Un aspecto característico de los compuestos  
Me(X)<sub>n</sub> que proporcionan los sistemas de catalizador más  
ventajosos, tanto en lo que respecta a la selectividad co  
mo a la actividad, consiste en que pueden ser acoplados  
directamente con dichos compuestos de base de Lewis de  
los elementos de los grupos principales quinto o sexto, o  
que pueden ser acoplados indirectamente formando compues-  
10 tos junto con los compuestos de ácido de Lewis de los ele  
mentos de los grupos principales segundo y tercero que  
pueden ser acoplados con los tipos antes mencionados de  
bases de Lewis con la formación de complejos solubles da-  
dores-aceptadores de electrones.

15 Las reacciones de acoplamiento directo o indi  
recto se pueden realizar separadamente, o "in situ" en la  
mezcla de reacción. Las reacciones de acoplamiento direc-  
to se realizan preferiblemente de manera separada en di-  
solventes orgánicos polares, tales como alcoholes, éteres  
20 y similares, en los casos en que Me(X)<sub>n</sub> es ligeramente so  
luble en el medio de reacción. Los compuestos de base de  
Lewis.Me(X)<sub>n</sub> son aislados como tales y utilizados como com  
ponentes del catalizador. Compuestos típicos de Me(X)<sub>n</sub>.ba  
se de Lewis que son componentes muy activos del cataliza-  
25 dor, son compuestos de los siguientes tipos:



en que D representa un radical o equivalente de base de  
Lewis, D-D es una base de Lewis bifuncional unida a Me

30  
17.5.67.



por medio de dos grupos de base funcional, y Me y X son tal como anteriormente. Es también posible utilizar bases de Lewis que contengan más de dos grupos de base de Lewis por molécula.

5 Ejemplos de compuestos del tipo I:

cloruro de (tri-etil fosfina)<sub>2</sub>-cobalto, cloruro de (piridina)<sub>2</sub>-cobalto, cloruro de (dioxano)<sub>2</sub>-cobalto, sulfato de (tri-n-butyl fosfina)<sub>2</sub>-níquel, cloroacetato de (tri-n-butyl fosfina)<sub>2</sub>-níquel, fluoroacetato de (tri-n-butyl fosfina)<sub>2</sub>-níquel, bromuro de (tri-ciclohexil fosfina)<sub>2</sub>-níquel, yoduro de (tri-isopropil fosfina)<sub>2</sub>-níquel, bromuro de (tri-di-n-butylamino fosfina)<sub>2</sub>-níquel, tiofenolato de (tri-n-butylfosfina)<sub>2</sub>-níquel, tiocianato de (tri-n-hexil fosfina)<sub>2</sub>-níquel y similares.

15 Ejemplos de compuestos del tipo II:

cloruro de (etileno diamina)-níquel, bromuro de (1,2-bis-dietyl fosfino-etano)-níquel, yoduro de (2,2'-dipiridil)-níquel, cloroacetato de (1,5-bis-diciclohexil fosfino-pentano)-níquel, nitrito de (o-fenantrolina)-níquel y similares.

Ejemplo de compuestos del tipo III:

cloruro de (tri-propilfosfina)-níquel-ciclo-pentadienilo.

Ejemplo de compuestos del tipo IV:

25 tribromuro de (trietyl fosfina)<sub>2</sub>-níquel.

Ejemplo de compuestos del tipo V:

triclорuro de (ortofenileno-bis-dimetil arsina)<sub>2</sub>-níquel.

Ejemplos del tipo de compuestos VI:

30 17.5.67. tiocianato de (piridina)<sub>4</sub>-níquel y bromuro de

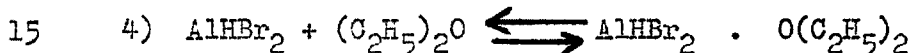
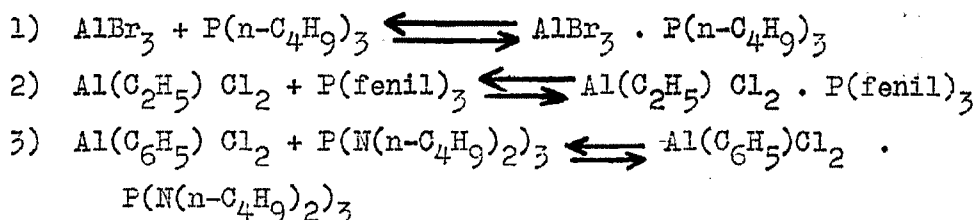


(piridina)<sub>4</sub>-cobalto.

Ejemplos de compuestos del tipo VII:

cloruro de (etilenodiamina)<sub>2</sub>-níquel, bromuro de (etilenodiamina)<sub>2</sub>-cobalto.

5 Análogamente a los compuestos de metal de transición, los compuestos de ácido de Lewis se pueden acoplar también con bases de Lewis, formando compuestos de base de Lewis ácido de Lewis, y pueden ser utilizados en dicha forma en el sistema de catalizador. En lo que sigue, se dan ejemplos de tales reacciones:



Utilizando un compuesto de ácido de Lewis base de Lewis, se introducen simultáneamente ácido de Lewis libre y base de Lewis libre en el sistema de catalizador, ya que estos están conectados a los compuestos de ácido de Lewis base de Lewis mediante reacciones de equilibrio.

A partir de lo que antecede se desprende que los compuestos de base de Lewis pueden ser introducidos en la mezcla de reacción como tales o en la forma de compuestos con compuestos de metal de transición y/o con compuestos de ácido de Lewis.

La formación del sistema de catalizador activo es muy simple, ya que esto se verifica en el mezclado de los dos, posiblemente tres, tipos de componentes de catalizador, preferiblemente en presencia de un disolvente orgánico, tal como clorobenceno, bromobenceno, cloroformo,

30  
17.5.67.



dicloroetano, cloruro de metileno, benceno, tolueno, xileno, heptano, parafinas superiores, y similares, en una atmósfera de olefinas o una atmósfera inerte.

5 Un aspecto característico de los nuevos sistemas de catalizador aquí descritos consiste en que Me en el compuesto de metal de transición no es reducido de manera sustancial a la forma metálica y que la actividad catalítica para las reacciones de oligomerización está causada por la presencia de complejos solubles de metal de  
10 transición. Esto se desprende claramente de la selectividad y alta actividad de los sistemas de catalizador, comparados con los sistemas de catalizador anteriormente conocidos. Así, la actividad de los nuevos sistemas de catalizador es muy alta ya en condiciones tan suaves como 20°C  
15 y 1 atmósfera de presión, utilizando ácidos de Lewis tales como  $AlBr_3$  y  $Al(C_2H_5)Cl_2$  en el sistema de catalizador. Teniendo en cuenta la técnica anterior, se desprende claramente que las reacciones que tienen lugar en el procedimiento de acuerdo con el presente invento no son ni una  
20 reacción de adición ni una reacción de desplazamiento del tipo Ziegler. El hecho de que los sistemas de catalizador utilizados de acuerdo con el presente invento no son conocidos anteriormente, se desprende también de la composición de las monocolefinas formadas, ya que se obtienen beta-olefinas y gamma-olefinas en cantidades tan grandes,  
25 que estas no han podido haberse formado enteramente por isomerización de alfa-olefinas, sino que han de ser también productos principales de reacción.

Así, por dimerización de propeno a compuestos que tienen la estructura de 2-metil penteno, se forma la  
30  
17.5.67.



beta-olefina 4-metil penteno-2 como producto de reacción principal. Además, la dimerización de propeno bajo condiciones dadas de reacción puede ser regulada para dar olefinas  $C_6$  que tienen un alto contenido de olefinas con doble ramificación, tales como 2,3-dimetil butenos. La trimerización de eteno y la codimerización de eteno y buteno-2 y/o buteno-1 produce olefinas  $C_6$  que tienen primordialmente estructura de 3-metil penteno, siendo 3-metil penteno-2- el producto de reacción predominante.

La selectividad de los sistemas de catalizador depende en gran extensión de la fuerza de la base y de la cantidad utilizada de base de Lewis. Así, sistemas de catalizador que contienen bases de Lewis fuertes, tales como tri-n-butilfosfina, tri-ciclohexil-fosfina, tri-isopropil-fosfina, 1,5-bis-diciclohexil-fosfino pentano y tri-n-butilamino fosfina, darán más productos con un mayor grado de ramificación que sistemas de catalizador correspondientes bajo condiciones por lo demás similares en los que se utiliza tri-fenil fosfina como base de Lewis. La cantidad de productos de reacción ramificados aumenta también con la cantidad de base de Lewis añadida.

De acuerdo con el presente invento, es posible por ejemplo codimerizar eteno y propeno a olefinas  $C_5$ , en las que más del 90% de las olefinas  $C_5$  tienen estructura de isopentano, utilizando una base de Lewis fuerte, tal como tri-ciclohexilfosfina en el sistema de catalizador.

Además de ser catalizadores muy activos de dimerización, codimerización, polimerización y copolimerización, los sistemas solubles de catalizador tienen un efecto de isomerización de dobles enlaces parcialmente muy rá



5 pido sobre las olefinas en la mezcla de reacción. La actividad de isomerización disminuye con temperatura decreciente de reacción, fuerza creciente de la base y cantidad creciente de las bases de Lewis utilizadas en los sistemas de catalizador.

10 Utilizando disolventes orgánicos polares en la mezcla de reacción, se obtienen usualmente velocidades de reacción mayores que cuando las reacciones se realizan en un medio menos polar. Así, se obtienen velocidades de reacción mayores cuando se utiliza clorobenceno o bromobenceno como disolvente, comparado con sistemas, por lo demás iguales, en los que se utiliza benceno o n-heptano como disolvente. Además, la utilización de un medio de reacción polar favorecerá usualmente la formación de olefinas ramificadas. Se prefiere utilizar un disolvente que pueda ser separado fácilmente de los productos de reacción cuando estos últimos son recuperados de la mezcla de reacción.

15 La concentración del ácido de Lewis, así como la proporción molar entre el ácido de Lewis y los compuestos de metal de transición, pueden variar dentro de amplios límites. Para el procedimiento, la concentración del ácido de Lewis se escoge apropiadamente dentro del margen de 0,001 a 0,100 moles/litro y la proporción molar de metal de transición a ácido de Lewis dentro del margen de 1:1 a 0,01:1.

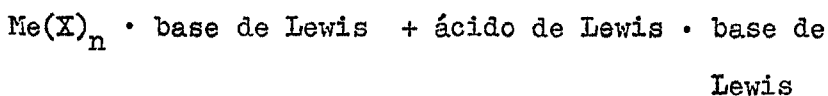
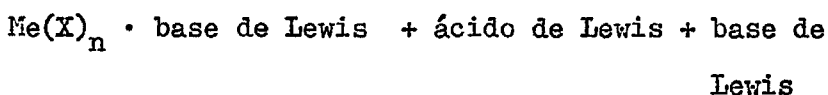
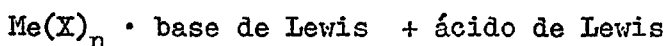
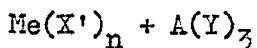
25 La cantidad de base de Lewis en el sistema de catalizador se escoge apropiadamente de manera que la proporción entre los equivalentes de base de la mezcla de reacción y la suma del número de moles de compuestos de me

17.5.67.



tal de transición más ácido de Lewis no exceda de 1,6. Se prefiere una proporción dentro del margen entre 1 y 0,02. Utilizando aquí, equivalente de base significa un grupo de base de Lewis que tiene un par de electrones libres. Así, por ejemplo, tri-butil fosfina tiene un equivalente de base por mol, mientras que 1,5-bis-diciclohexil-fosfinopentano tiene dos equivalentes de base por mol.

De acuerdo con el presente invento, se crea un procedimiento para la preparación de monoolefinas que tienen un alto contenido de beta-olefinas, dentro del margen entre C<sub>4</sub> y C<sub>50</sub>, por dimerización, codimerización, polimerización y copolimerización de monoolefinas. El invento está caracterizado por el hecho de que olefinas del margen entre C<sub>2</sub> y C<sub>15</sub> son convertidas en la presencia de mezclas catalíticas seleccionadas de uno o más de los seis siguientes tipos:



en que Me es un metal de transición del octavo subgrupo de la tabla periódica; X' es un ligando de quelato orgánico y/o un radical de ácido orgánico; X es un ligando de quelato orgánico, un radical de ácido orgánico y/o un radical de ácido inorgánico; A es aluminio, galio y/o indio, n es 2 ó 3; Y es un equivalente de halogenuro, alcoholato,

30  
17.5.67.



mercaptida, amida y/o fosfuro; el ácido de Lewis es  $Al(Y)_3$ ,  $Ga(Y)_3$ ,  $In(Y)_3$ ,  $Be(R)(Y)$ ,  $Be(R)_2$ ,  $Al(R)_a(Y)_{3-a}$ ,  $Ga(R)_a(Y)_{3-a}$  y/o  $In(R)_a(Y)_{3-a}$ , en que Y tiene el mismo significado que anteriormente, R es hidrógeno y/o un radical hidrocarbonado alifático o aromático que contiene 1 a 50 átomos de carbono, y a es 1 ó 2; la base de Lewis es un compuesto orgánico o inorgánico mono-, di- o poli-funcional que contiene uno o más de los siguientes grupos de base:  $O <$ ,  $S <$ ,  $N \leq$ ,  $P \leq$ ,  $As \leq$ ,  $Sb \leq$ ,  $Bi \leq$ ; y  $Me(X)_n$ .

base de Lewis y ácido de Lewis. base de Lewis representan compuestos dadores-aceptadores de electrones de base de Lewis con  $Me(X)_n$  y ácido de Lewis respectivamente; a una temperatura tan baja que Me de los compuestos  $Me(X)_n$  no es reducido sustancialmente a la forma metálica, preferiblemente a una temperatura no superior a 100°C.

El procedimiento de acuerdo con el invento se puede realizar a presiones entre fracciones de una atmósfera hasta presiones muy grandes, limitadas solo por la construcción del aparato. Sin embargo, es ventajoso, aparte del del control de la temperatura, que las reacciones tengan lugar a presiones no superiores a 100 atmósferas. Si se utiliza una combinación de catalizador con ácidos de Lewis inorgánicos puros tales como  $AlBr_3$ , la temperatura puede variar dentro de amplios límites, preferiblemente no por encima de 150°C. Sin embargo, si el procedimiento se realiza con ácidos de Lewis órgano-metálicos en el sistema de catalizador, tales como  $Al(\text{alcoholo})_2(\text{halogenuro})$ ,  $Al(\text{aril})(\text{halogenuro})_2$ ,  $Al(\text{alcoxi})(\text{alcoholo})(\text{halogenuro})$ ,  $Be(\text{alcoholo})_2$ ,  $Ga(\text{alcoholo})(\text{halogenuro})_2$  o  $In(\text{alcoholo})(\text{halogenuro})_2$ , el efecto reductor que reside en los

30  
17.5.67.



enlaces metal de grupo principal-carbono de Be-C, Al-C, Ga-C, e In-C, puede conducir a una reducción de los compuestos de metal de transición si resulta demasiado alta la temperatura durante la reacción. Por lo tanto, la temperatura de reacción deberá ser mantenida apropiadamente por debajo del margen de temperaturas en que una parte sustancial del compuesto de metal de transición es destruída durante la reacción por reducción a forma metálica. Dicha reducción puede ser observada como un ennegrecimiento de la solución debido a la precipitación de metal de transición. La más alta temperatura de reacción se puede emplear en los procedimientos que utilizan los compuestos de metal de transición más estables en combinación con los compuestos orgánicos de metal del grupo principal menos activos para la reducción, pero preferiblemente no deberá pasar de 100°C.

El procedimiento se puede llevar a cabo de manera discontinua, por ejemplo cargando los componentes del catalizador junto con un disolvente, si es necesario, en un recipiente de reacción regulado por termostato, haciendo pasar el monómero o la mezcla de monómeros dentro de la mezcla de catalizador durante algún tiempo, por ejemplo 1 a 5 horas, y recuperando después el producto de reacción por los métodos usuales de trabajo, o de manera continua, por ejemplo haciendo pasar el monómero o la mezcla de monómeros a través de la mezcla de catalizador, si se desea bajo presión, con subsiguiente aislamiento continuo del producto de reacción desde la mezcla de reacción saliente. El monómero que no ha reaccionado, el disolvente, si lo hay, y el catalizador son separados del producto de

30  
17.5.67.



reacción durante el aislamiento de este último y son reciclados apropiadamente al recipiente de reacción. Mediante el procedimiento de acuerdo con el invento, cuando el monómero es un líquido, se puede omitir con ventaja el disolvente.

5

Como material de partida para el procedimiento, se pueden utilizar tanto alfa- y beta-olefinas como olefinas en las que el doble enlace está situado en otro lugar de la molécula.

10

#### Aparato y técnica.

Para los ejemplos 1 a 14 y 16 a 47, se utilizaron los siguientes aparatos y técnicas de trabajo:

15

Uno o más de los tipos antes mencionados de compuestos de metal de transición junto con el posible compuesto de base de Lewis, son cargados en un matraz de reacción de vidrio regulado por termostato, equipado con agitador magnético, condensador de reflujo y embudo de goteo con medios igualadores de la presión. En la parte superior del condensador de reflujo había una posibilidad de conexión con vacío, argón muy purificado y monómero de partida para la síntesis. Bajo chorro de argón, se añadió al matraz de reacción la cantidad deseada de disolvente absoluto (destilado sobre  $P_2O_5$ ) y  $LiAlH_4$  o compuestos de Na y compuestos de órgano aluminio). (En los casos en que se utilizan bases de Lewis volátiles, por ejemplo tri-butil fosfina, éstas son añadidas al recipiente de reacción en esta etapa). Un ácido de Lewis del tipo antes mencionado o mezclas de estos, es añadido entonces, si es necesario diluido con disolvente, al embudo de goteo en atmósfera de argón. Todo el aparato es cuidadosamente puesto ba-

30

17.5.67.



jo vacío tres veces y después es llenado cada vez con monómero de partida a la presión atmosférica. En el momento de tiempo CERO de la reacción, los dos componentes de catalizador, saturado cada uno con monómero de partida, son mezclados bajo agitación en el matraz de reacción. La velocidad de entrada del monómero de partida, requerida para mantener presión constante en el matraz de reacción (1 atmósfera), fue medida con un medidor de caudal capilar en función del tiempo de reacción. La temperatura del baño fue mantenida constante dentro de los límites de  $\pm 0,05^{\circ}\text{C}$  por medio de un termostato de circulación de agua. Después de un cierto tiempo de reacción, se interrumpió la conversión y la mezcla de reacción fue analizada por cromatografía gaseosa.

Para los ejemplos 15 y 48 a 54 se utilizaron los siguientes aparatos y técnicas de trabajo.

Las reacciones se realizaron en un autoclave de acero no magnético y resistente a los ácidos, que tenía un volumen de 200 ml. El autoclave fue conectado con un recipiente de vidrio que podía ser puesto bajo vacío. La conexión entre dos recipientes podía ser cerrada por medio de una válvula de alta presión. Antes del experimento, el autoclave y el recipiente de vidrio fueron puestos bajo vacío, en el espacio de 30 minutos, hasta menos de 0,5 mm de Hg. Se cerró la válvula entre los dos recipientes y el recipiente de vidrio fue llenado con nitrógeno muy purificado. Los componentes del catalizador y el disolvente fueron vertidos entonces en el recipiente de vidrio bajo atmósfera de nitrógeno.

Abriendo la válvula entre los dos recipientes,



la solución de catalizador fue succionada dentro del auto  
clave puesto bajo vacío. La conexión con la bomba de va-  
cío fue cerrada previamente. El autoclave fue llenado en-  
tonces con monómero a la presión indicada, que fue mante-  
nida constante durante todo el período de reacción. El au-  
toclave estaba equipado con agitador magnético y permaneció  
en un baño de agua con las temperaturas indicadas  $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$ .  
Las mezclas de reacción fueron analizadas por cromatogra-  
fía gaseosa.

#### Ejemplo 1

Temperatura:  $20^{\circ}\text{C}$ . Presión: 1 atmósfera. Di-  
solvente: 25 ml de clorobenceno. Monómero: eteno. Catali-  
zador. 25 mg de cloruro de níquel divalente, 25,3 g de  
tri-n-butil-fosfina y 63,5 mg de dicloruro de monoetil  
aluminio. Tiempo de reacción: 30 minutos. Producto de reac-  
ción formado: 9 ml. Composición del producto: 78,0% de  
olefinas  $\text{C}_4$  (de las cuales son 2,3% buteno-1, 68,6% bute-  
no-2-trans y 29,1% buteno-2-cis), 20% de olefinas  $\text{C}_6$  (de  
las cuales son 0,9% 3-metil penteno-1, 2,2% hexeno-3-cis/  
trans, 17,3% 2-etil buteno-1, 9,6% hexeno-2-trans, 24,7%  
3-metil penteno-2-trans y 45,3% 3-metil penteno-2-cis);  
2% de olefinas  $\text{C}_8$  y superiores.

#### Ejemplo 2

Temperatura:  $20^{\circ}\text{C}$ . Presión: 1 atmósfera. Di-  
solvente: 25 ml de clorobenceno. Monómero: eteno. Cataliza-  
dor: 22 mg de acetyl acetato de níquel divalente, 25,3  
mg de tri-n-butil-fosfina y 63,5 mg de dicloruro de mono-  
etil aluminio. Tiempo de reacción: 60 minutos. Producto de  
reacción formado: 22 ml. Composición del producto: 47% de  
 $\text{C}_4$  (de los cuales son 2,2% buteno-1, 71,4% buteno-2-trans

30  
17.5.67.

339304



5 y 26,4% buteno 2-cis); 43% de  $C_6$  (de los cuales son 0,4% 3-metil penteno-1, 2,7% hexeno-3-cis/trans, 12,9% 2-etil buteno-1, 9,4% hexeno-2-trans, 25,0% 3-metil penteno-2-trans y 49,6% 3-metil penteno-2-cis); 10% de olefinas  $C_8$  y superiores.

Ejemplo 3

10 Temperatura: 20°C. Presión: 1 atmósfera. Disolvente: 25 ml de benceno. Monómero: eteno. Catalizador: 16,0 mg de acetyl acetato de cobalto divalente, 25,3 mg de tri-n-butyl-fosfina y 63,5 mg de dicloruro de monoetil aluminio. Tiempo de reacción: 60 minutos. Producto de reacción formado: 15 ml. Composición del producto: 96% de olefinas  $C_4$  (de las cuales son 2,9% buteno-1, 68,7% buteno-2-trans y 28,4% buteno-2-cis); 3% de olefinas  $C_6$ ; 1% de olefinas  $C_8$  y superiores.

Ejemplo 4

20 Temperatura: 20°C. Presión: 1 atmósfera. Disolvente: 25 ml de clorobenceno. Monómero: eteno. Catalizador: 16 mg de acetyl acetato de níquel divalente, 25,3 mg de tri-n-butyl-fosfina y 133 mg de tribromuro de aluminio. Tiempo de reacción: 30 minutos. Producto de reacción formado: 11 ml. Composición del producto: 80% de olefinas  $C_4$  (de las cuales son 1,2% buteno-1, 71,6% buteno-2-trans y 27,2% buteno-2-cis); 13% de olefinas  $C_6$  (de las cuales son 4,5% 3-metil penteno-1, 9,3% hexeno-3-cis/trans, 23,8% hexeno-2-trans, 14,8% 3-metil penteno-2-trans, 11,5% hexeno-2-cis y 36,1% 3-metil penteno-2-cis); 7% de olefinas  $C_8$  y superiores.

Ejemplo 5

30 Temperatura: 20°C. Presión: 1 atmósfera. Disol

17.5.67.

339304



5      vente: 25 ml de clorobenceno. Monómero: eteno. Cataliza-  
dor: 16 mg de acetyl acetato de níquel divalente, 38,2  
mg de trifenil arsina y 63,5 mg de dicloruro de monoetil  
aluminio. Tiempo de reacción: 60 minutos. Producto de  
reacción formado: 12 ml. Composición del producto: 72% de  
olefinas  $C_4$  (de las cuales son 2,0% buteno-1, 70% bute-  
no-2-trans y 28% buteno-2-cis), 26% de olefinas  $C_6$  (de  
las cuales son 5,5% hexeno-3-cis/trans, 3,6% 2-etil bute-  
no-1, 14,3% hexeno-2-trans, 25,9% 3-metil penteno-2-trans  
10 y 50,7% 3-metil penteno-2-cis); 2% de olefinas  $C_8$  y supe-  
riores.

Ejemplo 6

15      Temperatura: 20°C. Presión: 1 atmósfera. Di-  
solvente 25 ml de clorobenceno. Monómero: eteno. Cataliza-  
dor: 16 mg de acetyl acetato de níquel divalente, 21,2  
mg de difenil éter y 63,5 mg de dicloruro de monoetil alu-  
minio. Tiempo de reacción: 30 minutos. Producto de reac-  
ción formado: 12 ml. Composición del producto: 60% de ole-  
finas  $C_4$  (de las cuales son 2,5% buteno-1, 70% buteno-2-  
20 trans y 27,5% buteno-2-cis); 37% de olefinas  $C_6$  (de las  
cuales son 0,5% 3-metil penteno-1, 7,6% hexeno-3-cis/  
trans, 19,4% hexeno-2-trans, 26,9% 3-metil penteno-2-  
trans y 45,6% 3-metil penteno-2-cis); 3% de olefinas  $C_8$  y  
superiores.

25      Ejemplo 7

30      Temperatura: 20°C. Presión: 1 atmósfera. Di-  
solvente: 25 ml de clorobenceno. Monómero: eteno. Catali-  
zador: 11 mg de acetato de cobalto divalente, 38,2 mg de  
trifenilfosfina y 63,5 mg de dicloruro de monoetil alumi-  
nio. Tiempo de reacción: 30 minutos. Producto de reacción

17.5.67.



5 formado: 5 ml. Composición del producto: 94% de olefinas  $C_4$  (de las cuales son 2,2% buteno-1, 69,6% buteno-2-trans y 28,2% buteno-2-cis); 5% de olefinas  $C_6$  (de las cuales son 7,7% 3-metil penteno-1, 5,8% hexeno-3-cis/trans, 19,2% 2-etil buteno-1, 13,5% 3-metil penteno-2-trans, 7,7% hexeno-2-cis y 26,9% 3-metil-penteno-2-cis); 1% de olefinas  $C_8$  y superiores.

Ejemplo 8

10 Temperatura: 20°C. Presión: 1 atmósfera. Disolvente: 25 ml de clorobenceno. Monómero: eteno/propeno = 1/1 (en volumen de gas a 20°C). Catalizador 11 mg de acetato de níquel divalente, 30,6 mg de trifenil amina y 63,5 mg de dicloruro de monoetil aluminio. Tiempo de reacción: 30 minutos. Producto de reacción formado: 19 ml.

15 Composición del producto: 9,5% de olefinas  $C_4$  (de las cuales son 2,6% buteno-1, 69,4% buteno-2-trans y 28,0% buteno-2-cis); 51,5% de olefinas  $C_5$  (de las cuales son 44,2% isómeros de n-penteno y 55,8% isómeros de 2-metil buteno); 33,0% de olefinas  $C_6$  (de las cuales son 52,9% isómeros de 2-metil penteno, 9,9% isómeros de n-hexeno, 25,0% isómeros de 3-metil penteno, 10,2% isómeros de 2,3-dimetil buteno y 2,0% de isómeros de 2-etil buteno); 6% de olefinas  $C_7$  y superiores.

Ejemplo 9

25 Temperatura: 20°C. Presión: 1 atmósfera. Disolvente: 25 ml de clorobenceno. Monómero: propeno. Catalizador: 11 mg de acetato de níquel divalente, 13,7 mg de disulfuro de difenilo y 63,5 mg de dicloruro de monoetil aluminio. Tiempo de reacción: 30 minutos. Producto de  
30 reacción formado: 15 ml. Composición del producto: 94% de

17.5.67.



olefinas  $C_6$  (de las cuales son 0,4% 4-metil penteno-1, 1,2% 4-metil penteno-2-cis, 9,6% 4-metil penteno-2-trans, 6,3% 2-metil penteno-1, 4,8% hexeno-3-cis/trans, 13,2% hexeno-2-trans, 56,6% 2-metil penteno-2, 4,1% hexeno-2-cis y 3,9% 2,3-dimetil buteno-2); 6% de olefinas  $C_9$  y superiores.

Ejemplo 10.

Temperatura: 20°C. Presión: 1 atmósfera. Disolvente: 25 ml de clorobenceno. Monómero: propeno. Catalizador: 11 mg de acetato de níquel divalente y 133 mg de tribromuro de aluminio. Tiempo de reacción: 30 minutos. Producto de reacción formado: 5 ml. Composición del producto: 95% de olefinas  $C_6$  (de las cuales son 2,3% 4-metil penteno-1, 8,1% 4-metil penteno-2-cis, 62,1% 4-metil penteno-2-trans, 1,6% 2-metil penteno-1, 4,4% hexeno-3-cis/trans, 18,3% 2-metil penteno-2 y 4,5% hexeno-2-cis); 5% de olefinas  $C_9$  y superiores.

Ejemplo 11

Temperatura: 20°C. Presión: 1 atmósfera. Disolvente: 25 ml de cloruro de metileno. Monómero: propeno. Catalizador: 11 mg de cloruro de paladio divalente, 25,3 mg de tri-n-butil-fosfina y 133 mg de bromuro de aluminio. Tiempo de reacción: 30 minutos. Producto de reacción formado: 7 g de aceite que tiene un grado medio de polimerización de 15, determinado por índice de yodo.

Ejemplo 12

Temperatura: 20°C. Presión: 1 atmósfera. Disolvente: 25 ml de benceno. Monómero: propeno. Catalizador: 33,4 mg de cloruro de di-(tri-n-butil fosfina)-níquel divalente y 63,5 mg de dicloruro de monoetil alumi-

30  
17.5.67.

339304



nio. Tiempo de reacción: 30 minutos. Producto de reacción formado: 28 ml. Composición del producto: 88% de olefinas  $C_6$  (de las cuales son 0,7% 4-metil penteno-1, 2,8% 4-metil penteno-2-cis, 32,2% 4-metil penteno-2-trans, 8,5% 2-metil penteno-1, 2,1% hexeno-3-cis/trans, 6,2% hexeno-2-trans, 39,3% 2-metil penteno-2, 1,6% hexeno-2-cis y 6,6% 2,3-dimetil buteno-2); 12% de olefinas  $C_9$  y superiores.

#### Ejemplo 13

Temperatura: 20°C. Presión: 1 atmósfera. Disolvente: 25 ml de clorobenceno. Monómero: propeno. Catalizador: 33,4 mg de  $NiCl_2 \cdot 2F(n\text{-butil})_3$  y 60,28 mg de  $Al(etil)_2Cl$ . Tiempo de reacción: 30 minutos. Producto de reacción formado: 15 ml. Composición del producto: 98,0% de olefinas  $C_6$  (de las cuales son 0,5% 4-metil penteno-1, 1,8% 4-metil penteno-2-cis, 21,1% 4-metil penteno-2-trans, 9,7% 2-metil penteno-1, 3,1% hexeno-3-cis y trans, 9,4% hexeno-2-trans, 45,7% 2-metil penteno-2, 2,8% hexeno-2-cis y 5,9% 2,3-dimetil buteno-2); 2% de olefinas  $C_9$  y superiores.

#### Ejemplo 14

Temperatura: 20°C. Presión: 1 atmósfera. Disolvente: 25 ml de clorobenceno. Monómero: propeno. Catalizador: 15,6 mg de  $NiBr_2 \cdot 2F(n\text{-butil})_3$  y 253,92 mg de  $Al(etil)Cl_2$ . Tiempo de reacción: 30 minutos. Producto de reacción formado: 34 ml. Composición del producto: 96,0% de olefinas  $C_6$  (de las cuales son 0,9% 4-metil penteno-1, 3,4% 4-metil penteno-2-cis, 23,5% 4-metil penteno-2-trans, 0,4% 2-metil penteno-1, 2,3% hexeno-3-cis y trans, 6,2% hexeno-2-trans, 41,4% 2-metil penteno-2, 2,4% hexeno-3-cis y 19,5% 2,3-dimetilbuteno-2); 4% de olefinas  $C_9$  y superiores.

17.5.67.

res.



Ejemplo 15.

5                    Temperatura: 0°C. Presión: 7 atmósferas. Disolvente: 25 ml de clorobenceno. Monómero: eteno. Catalizador: 11 mg de acetato de níquel divalente, 38,2 mg de trifenil fosfina y 63,5 mg de Al(etil)Cl<sub>2</sub>. Tiempo de reacción: 15 minutos. Producto de reacción formado: 35 ml. Composición del producto: 63% de olefinas C<sub>4</sub> (de las cuales son 1,9% buteno-1, 71,5% buteno-2-trans y 26,6% buteno-2-cis); 32% de olefinas C<sub>6</sub> (de las cuales son 4,0% hexeno-3-cis y trans, 14,5% 2-etil-buteno-1, 15,3% hexeno-2-trans, 22,8% 3-metil penteno-2-trans y 43,4% 3-metil penteno-2-cis); 5% de olefinas C<sub>8</sub> y superiores.

Ejemplo 16

15                    Temperatura: 40°C. Presión: 1 atmósfera. Disolvente: 25 ml de clorobenceno. Monómero: propeno. Catalizador: 15,6 mg de NiBr<sub>2</sub>·P(n-butyl)<sub>3</sub> y 15,87 mg de Al(etil)Cl<sub>2</sub>. Tiempo de reacción: 30 minutos. Producto de reacción formado: 18 ml. Composición del producto: 93,0% de olefinas C<sub>6</sub> (de las cuales son 0,8% 4-metil penteno-1, 1,7% 4-metil penteno-2-cis, 14,6% 2,3-dimetilbuteno-1, 16,1% 4-metil penteno-2-trans, 1,4% hexeno-1, 6,9% 2-metil penteno-1, 1,6% hexeno-3-cis y trans 4,3% hexeno-2-trans, 38,1% 2-metil penteno-2- 1,7% hexeno-2-cis y 12,8% 2,3-dimetil buteno-2); 7% de olefinas C<sub>9</sub> y superiores.

Ejemplo 17

30                    Temperatura: 0°C; presión: 1 atmósfera. Disolvente: 25 ml de n-heptano. Monómero: propeno. Catalizador: 17,25 mg de NiBr<sub>2</sub>·P(ciclohexil)<sub>3</sub> y 15,87 mg de Al(etil)Cl<sub>2</sub>. Tiempo de reacción: 60 minutos. Producto de reacción

17.5.67.



5 formado: 9 ml. Composición del producto: 91,9% de olefinas  $C_6$  (de las cuales son 5,4% 4-metil penteno-1, 3,2% 4-metil penteno-2-cis, 50,1% 2,3-dimetil buteno-1, 8,0% 4-metil penteno-2-trans, 25,0% 2-metil penteno-1, 2,3% hexeno-2-trans, 2,3% 2-metil penteno-2, 2,4% hexeno-2-cis y 1,4% 2,3-dimetil buteno-2); 8,1% olefinas  $C_9$  y superiores.

Ejemplo 18

10 Temperatura: 20°C. Presión: 1 atmósfera. Disolvente: 25 ml de clorobenceno. Monómero: propeno. Catalizador: 43,2 mg de  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  y 63,48 mg de  $Al(etil)Cl_2$ . Tiempo de reacción: 30 minutos. Producto de reacción formado: 19 ml. Composición del producto: 87,5% de olefinas  $C_6$  (de las cuales son 0,7% 4-metil penteno-1, 1,4% 4-metil penteno-2-cis, 24,0% 4-metil penteno-2-trans, 9,9% 2-metil penteno-1, 4,2% hexeno-3-cis y trans, 9,3% hexeno-2-trans, 44,3% 2-metil penteno-2, 4,0% hexeno-2-cis y 2,1% 2,3-dimetil buteno-2); 12,5% de olefinas  $C_9$  y superiores.

20 Ejemplo 19

25 Temperatura: 20°C. Presión: 1 atmósfera. Disolvente: 25 ml de clorobenceno. Monómero: propeno. Catalizador: 36,3 mg de  $Ni(SCN)_2$  y 63,48 mg de  $Al(etil)Cl_2$ . Tiempo de reacción: 30 minutos. Producto de reacción formado: 18 ml. Composición del producto: 95,4% de olefinas  $C_6$  (de las cuales son 0,8% 4-metil penteno-1, 1,6% 4-metil penteno-2-cis, 35,7% 4-metil penteno-2-trans, 7,8% 2-metil penteno-1, 1,8% hexeno-3-cis y trans, 4,5% hexeno-2-trans, 38,9% 2-metil penteno-2, 1,8% hexeno-2-cis y 6,9% 2,3-dimetil buteno-2); 4,6% de olefinas  $C_9$  y superiores.

30  
17.5.67.



riores.

Ejemplo 20.

5                    Temperatura: 20°C. Presión: 1 atmósfera. Di-  
solvente: 25 ml de clorobenceno. Monómero: propeno. Cata-  
lizador: 52,3 mg de  $\text{NiI}_2/\text{F}(\text{fenil})_3/2$  y 63,48 mg de  $\text{Al}(\text{etil})$   
10  $\text{Cl}_2$ . Tiempo de reacción: 30 minutos. Producto de reacción  
formado: 19 ml. Composición del producto: 94,1% de olefi-  
nas  $\text{C}_6$  (de las cuales son 0,4% 4-metil penteno-1, 1,2%  
4-metil penteno-2-cis, 20,9% 4-metil penteno-2-trans, 8,7%  
2-metil penteno-1, 4,2% hexeno-3-cis y trans, 8,6% hexeno  
-2-trans, 48,8% 2-metil penteno-2, 3,5% hexeno-2-cis y  
3,8% de 2,3-dimetil buteno-2); 5,9% de olefinas  $\text{C}_9$  y supe-  
riores.

Ejemplo 21

15                    Temperatura: 20°C. Presión: 1 atmósfera. Di-  
solvente: 25 ml de clorobenceno. Monómero: propeno. Cata-  
lizador: 34,9 mg de  $\text{NiSO}_4/\text{F}(\text{n-butil})_3/2$  y 63,48 mg de  
20  $\text{Al}(\text{etil})\text{Cl}_2$ . Tiempo de reacción: 30 minutos. Producto de  
reacción formado: 32 ml. Composición del producto: 93,6%  
de olefinas  $\text{C}_6$  (de las cuales son 0,4% 4-metil penteno-1,  
1,3% 4-metil penteno-2-cis, 30,1% 4-metil penteno-2-trans,  
6,8% de 2-metil penteno-1, 0,9% hexeno-3-cis y trans, 2,8%  
hexeno-2-trans, 42,9% 2-metil penteno-2, 2,4% hexeno-2-cis  
y 12,4% 2,3-dimetil buteno-2); 6,4% de olefinas  $\text{C}_9$  y supe-  
25 riores.

Ejemplo 22

30                    Temperatura: 20°C. Presión: 1 atmósfera. Di-  
solvente: 25 ml de clorobenceno. Monómero: propeno. Cata-  
lizador: 23,2 mg de  $\text{NiCl}_2/2,4,6$ -trimetil piridina/2 y  
17.5.67. 63,48 mg de  $\text{Al}(\text{etil})\text{Cl}_2$ . Tiempo de reacción: 30 minutos.



Producto de reacción formado: 34 ml. Composición del producto: 84,0% de olefinas C<sub>6</sub> (de las cuales son 0,7% 4-metil penteno-1, 1,9% 4-metil penteno-2-cis, 14,6% 4-metil penteno-2-trans, 1,3% 2-metil penteno-1, 4,5% hexeno-3-cis y trans, 12,3% hexeno-2-trans, 53,5% 2-metil penteno-2, 5,0% hexeno-2-cis y 6,2% 2,3-dimetil buteno-2); 16% de olefinas C<sub>9</sub> y superiores.

Ejemplo 23

Temperatura: 20°C. Presión: 1 atmósfera. Disolvente: 25 ml de clorobenceno. Monómero: propeno. Catalizador: 38,5 mg de NiCl<sub>2</sub>·F(N(etil)<sub>2</sub>)<sub>3</sub>·7/2 y 63,48 mg de Al(etil)Cl<sub>2</sub>. Tiempo de reacción: 30 minutos. Producto de reacción formado: 19 ml. Composición del producto: 96,1% de olefinas C<sub>6</sub> (de las cuales son 0,4% 4-metil penteno-1, 1,1% 4-metil penteno-2-cis, 13,6% 2,3-dimetil buteno-1, 17,4% 4-metil penteno-2-trans, 6,7% 2-metil penteno-1, 2,4% hexeno-3-cis y trans, 6,1% hexeno-2-trans, 41,2% 2-metil penteno-2, 2,2% hexeno-2-cis y 8,9% 2,3-dimetil buteno-2). 3,9% de olefinas C<sub>9</sub> y superiores.

Ejemplo 24

Temperatura: 20°C. Presión: 1 atmósfera. Disolvente: 25 ml de clorobenceno. Monómero: propeno. Catalizador: 45,1 mg de NiCl<sub>2</sub>·F0(ciclohexil)<sub>3</sub>·7/2 y 63,49 mg de Al(etil)Cl<sub>2</sub>. Tiempo de reacción: 30 minutos. Producto de reacción formado: 15 ml. Composición del producto: 93,3% de olefinas C<sub>6</sub> (de las cuales son 0,5% 4-metil penteno-1, 1,9% 4-metil penteno-2-cis, 11,7% 4-metil penteno-2-trans, 3,8% 2-metil penteno-1, 5,1% hexeno-3-cis y trans, 13,5% hexeno-2-trans, 53,8% 2-metil penteno-2, 4,9% hexeno-2-cis y 4,8% 2,3-dimetil buteno-2); 6,7% de olefinas C<sub>9</sub> y superiores.

30  
17.5.67.

339304



riores.

Ejemplo 25

5                    Temperatura: 20°C. Presión: 1 atmósfera. Disolvente: 25 ml de clorobenceno. Monómero: propeno. Catalizador: 12,1 mg de  $NiCl_2$  [etileno diamina]<sub>2</sub> y 63,48 mg de  $Al(etil)Cl_2$ . Tiempo de reacción: 30 minutos. Producto de reacción formado: 7 ml. Composición del producto: 92,5% de olefinas C<sub>6</sub> (de las cuales son 1,8% 4-metil penteno-1, 6,4% 4-metil penteno-2-cis, 46,4% 2,3-dimetil buteno-1

10                   más 4-metil penteno-2-trans, 5,6% hexeno-3-cis y trans, 14,8% hexeno-2-trans, 17,4% 2-metil penteno-2, 4,8% hexeno-2-cis y 2,7% 2,3-dimetil buteno-2; 7,5% de olefinas C<sub>9</sub> y superiores.

Ejemplo 26

15                    Temperatura: 10°C. Presión: 1 atmósfera. Disolvente: 25 ml de clorobenceno. Monómero: eteno/buteno-2 (1/1 en volumen de gas). Catalizador: 7,26 mg de  $NiCl_2$  [P(isopropil)]<sub>3</sub>]<sub>2</sub>, 10,0 mg de P(isopropil)<sub>3</sub> y 31,74 mg de  $Al(etil)Cl_2$ . Tiempo de reacción: 30 minutos. Producto de reacción formado: 22 ml. Composición del producto:

20                    71,8% de olefinas C<sub>4</sub> (de las cuales son 2,9% buteno-1, 61,2% buteno-2-trans y 35,9% buteno-2-cis); 20% de olefinas C<sub>6</sub> (de las cuales son 10,5% 3-metil penteno-1, 41,0% 2-etil buteno-1, 6,8% hexeno-2-trans, 7,8% 3-metil penteno-2-trans, 3,1% hexeno-2-cis y 31,6% 3-metil penteno-2-cis); 8,2% de olefinas C<sub>8</sub> y superiores.

25

Ejemplo 27

30                    Temperatura: 20°C. Presión: 1 atmósfera. Disolvente: 25 ml de clorobenceno. Monómero: eteno. Catalizador: 5,28 mg de  $NiCl$  (ciclopentadienil). [P(fenil)]<sub>3</sub>]<sub>7</sub>,

17.5.67.

339304



35,0 mg de  $P(\text{ciclohexil})_3$ , 31,74 mg de  $Al(\text{etil})Cl_2$ . Tiempo de reacción: 30 minutos. Producto de reacción formado: 5 ml. Composición del producto: 88,0% de olefinas  $C_4$  (de las cuales son 13,4% buteno-1, 53,9% buteno-2-trans y 32,7% buteno-2-cis); 9,6% de olefinas  $C_6$  (de las cuales son 7,9% 3-metil penteno-1, 3,9% hexeno-1, 55,9% 2-etil buteno-1, 17,3% hexeno-2-trans, 2,4% 3-metil penteno-2-trans, 6,3% hexeno-2-cis y 6,3% 3-metil penteno-2-cis); 2,4% de olefinas  $C_8$  y superiores.

10 Ejemplo 28

Temperatura: 10°C. Presión: 1 atmósfera. Disolvente: 25 ml de clorobenceno. Monómero: eteno. Catalizador: 5,03 mg de  $Ni(\text{cloroacetato})_2 \cdot [P(\text{ciclohexil})_3]_2$ , 35,0 mg de  $P(\text{ciclohexil})_3$  y 31,74 mg de  $Al(\text{etil})Cl_2$ . Tiempo de reacción: 30 minutos. Producto de reacción formado: 16 ml. Composición del producto: 69,7% de olefinas  $C_4$  (de las cuales son 10,2% buteno-1, 53,0% buteno-2-trans y 36,8% buteno-2-cis); 24,0% de olefinas  $C_6$  (de las cuales son 8,2% 3-metil penteno-1, 1,4% hexeno-1, 60,1% 2-etil buteno-1, 8,1% hexeno-2-trans, 4,6% 3-metil penteno-2-trans, 5,4% hexeno-2-cis y 12,3% 3-metil penteno-2-cis); 6,3% de olefinas  $C_8$  y superiores.

20 Ejemplo 29

Temperatura: 20°C. Presión: 1 atmósfera. Disolvente: 25 ml de clorobenceno. Monómero: eteno. Catalizador: 4,37 mg de  $NiCrO_4$ , 10,0 mg de  $P(\text{isopropilo})_3$  y 31,64 mg de  $Al(\text{etil})Cl_2$ . Tiempo de reacción: 30 minutos. Producto de reacción formado: 5 ml. Composición del producto: 77,7% de olefinas  $C_4$  (de las cuales son 7,5% buteno-1, 63,3% buteno-2-trans y 29,2% buteno-2-cis); 18,2% de olefi

17.5.67.



nas C<sub>6</sub> (de las cuales son 4,1% 3-metil penteno-1, 3,8% he-  
 xeno-1, 21,4% 2-etil buteno-1, 35,3% hexeno-2-trans, 7,3%  
 3-metil penteno-2-trans, 9,0% hexeno-2-cis y 19,2% metil  
 penteno-2-cis); 4,1% de olefinas C<sub>8</sub> y superiores.

5

Ejemplo 30

Temperatura: 20°C, presión: 1 atmósfera. Di-  
 solvente: 25 ml de dicloroetano. Monómero: eteno. Catali-  
 zador: 6,67 mg de NiCl<sub>2</sub>/P(n-butyl)<sub>3</sub>/2, 15,87 mg de Al(etil)  
 Cl<sub>2</sub>. En los momentos de reacción de 15 y 30 minutos, se  
 tomaron muestras para análisis de la mezcla de reacción.

10

Las muestras tenían respectivamente las siguientes compo-  
 siciones:

Tiempo de reacción: 15 minutos. Composición  
 del producto: 72,0% de olefinas C<sub>4</sub> (de las cuales son  
 1,6% buteno-1, 70,9% buteno-2-trans y 27,4% buteno-2-cis);  
 22,8% de olefinas C<sub>6</sub> (de las cuales son 0,9% 3-metil penta-  
 no-1, 9,2% 2-etil buteno-1, 17,5% hexeno-2-trans, 20,7%  
 3-metil penteno-2-trans, 5,4% hexeno-2-cis y 46,3% 3-me-  
 til penteno-2-cis); 5,2% de olefinas C<sub>8</sub> y superiores.

15

20

Tiempo de reacción: 30 minutos. Composición  
 del producto: 57,9% de olefinas C<sub>4</sub> (de las cuales son  
 1,5% buteno-1, 71,4% buteno-2-trans y 27,1% buteno-2-cis);  
 35,6% de olefinas C<sub>6</sub> (de las cuales son 0,8% 3-metil penta-  
 no-1, 9,5% 2-etil buteno-1 10,2% hexeno-2-trans, 24,6%  
 3-metil penteno-2-trans, 4,4% hexeno-2-cis y 50,5% 3-metil  
 penteno-2-cis); 6,5% de olefinas C<sub>8</sub> y superiores.

25

Tiempo de reacción: 60 minutos. Composición  
 del producto: 50,9% de olefinas C<sub>4</sub> (de las cuales son 2,4%  
 buteno-1, 70,3% buteno-2-trans y 27,3% buteno-2-cis);  
 42,5% de olefinas C<sub>6</sub> (de las cuales son 0,9% 3-metil pen-

30  
 17.5.67.

339304



teno-1, 9,9% 2-etil buteno-1 7,9% hexeno-2-trans, 24,6% 3-metil penteno-2-trans, 4,8% hexeno-2-cis y 51,9% 3-metil penteno-2-cis); 6,6% de olefinas  $C_8$  y superiores.

5 Se interrumpió el experimento después de un tiempo de reacción de 60 minutos. Producto de reacción formado: 17 ml.

#### Ejemplo 31

10 Temperatura: 20°C. Presión: 1 atmósfera. Disolvente: 25 ml de clorobenceno. Monómero: eteno. Catalizador: 17,3 mg de  $NiBr(NO)\sqrt{F(fenil)}_2$  y 31,74 mg de  $Al(etil)Cl_2$ . Tiempo de reacción: 30 minutos. Producto de reacción formado: 10 ml. Composición del producto: 79,7% de olefinas  $C_4$  (de las cuales son 2,3% buteno-1 68,7% buteno-2-trans y 29,0% buteno-2-cis); 18,8% de olefinas  $C_6$  (de las cuales son 1,0% 3-metil penteno-1, 12,6% 2-etil buteno-1, 12,3% hexeno-2-trans, 24,4% 3-metil penteno-2-trans, 15 9,0% hexeno-2-cis y 40,7% 3-metil penteno-2-cis); 1,5% de olefinas  $C_8$  y superiores.

#### Ejemplo 32

20 Temperatura: 20°C. Presión: 1 atmósfera. Disolvente: 25 ml de clorobenceno. Monómero: eteno. Catalizador: 13,9 mg de  $Ni(NO_2)_2\sqrt{F(n-butil)}_2$  y 31,74 mg de  $Al(etil)Cl_2$ . Tiempo de reacción: 30 minutos. Producto de reacción formado: 15 ml. Composición del producto: 40,2% de olefinas  $C_4$  (de las cuales son 3,0% buteno-1, 67,3% buteno-2-trans y 29,7% buteno-2-cis); 55,4% de olefinas  $C_6$  (de las cuales son 0,3% 3-metil penteno-1, 7,3% 2-etil buteno-1, 4,3% hexeno-2-trans, 29,1% 3-metil penteno-2-trans, 25 1,5% hexeno-2-cis y 57,5% 3-metil penteno-2-cis); 4,4% de olefinas  $C_8$  y superiores.

30  
17.5.67.

339304



Ejemplo 33

Temperatura: 20°C. Presión: 1 atmósfera. Disolvente: 25 ml de clorobenceno. Monómero: eteno. Catalizador: 6,67 mg de  $\text{NiCl}_2 \cdot \text{P}(\text{n-butil})_3$  y 15,1 mg de  $\text{Al}(\text{etil})_2\text{Cl}$ . Tiempo de reacción: 15 minutos. En el momento de reacción de 15 minutos se tomó una muestra para análisis de la mezcla de reacción. Esta tenía la siguiente composición: Composición del producto: 81,4% de olefinas  $\text{C}_4$  (de las cuales son 2,5% buteno-1, 70,1% buteno-2-trans y 27,4% buteno-2-cis); 17,0% de olefinas  $\text{C}_6$  (de las cuales son 20,5% 2-etil buteno-1, 12,0% hexeno-2-trans, 21,7% 3-metil penteno-2-trans, 6,0% hexeno-2-cis y 39,8% 3-metil penteno-2-cis); 1,6% de olefinas  $\text{C}_8$  y superiores.

Tiempo de reacción: 60 minutos. Composición del producto: 75,8% de olefinas  $\text{C}_4$  (de las cuales son 2,2% buteno-1, 70,9% buteno-2-trans y 26,9% buteno-2-cis); 22,6% de olefinas  $\text{C}_6$  (de las cuales son 0,7% 3-metil penteno-1, 20,1% 2-etil buteno-1, 11,0% hexeno-2-trans, 22,0% 3-metil penteno-2-trans, 3,5% hexeno-2-cis y 42,5% 3-metil penteno-2-cis); 1,6% de olefinas  $\text{C}_8$  y superiores.

Se interrumpió el experimento después de un tiempo de reacción de 60 minutos. Producto de reacción formado: 12 ml.

Ejemplo 34.

Temperatura: 20°C. Presión: 1 atmósfera. Disolvente: 25 ml de benceno. Monómero: eteno. Catalizador: 66,7 mg de  $\text{NiCl}_2 \cdot \text{P}(\text{n-butil})_3$ , 32,75 mg de  $\text{P}(\text{fenil})_3$  y 16,8 mg de  $\text{Be}(\text{etil})_2$ ; Tiempo de reacción: 30 minutos. Producto de reacción formado: 8 ml. Composición del producto: 89,5% de olefinas  $\text{C}_4$  (de las cuales son 2,4% buteno-1,

30  
17.5.67.



68,8% buteno-2-trans y 28,8% buteno-2-cis); 8,5% de olefinas  $C_6$  (de las cuales son 6,7% hexeno-3 cis y trans, 22,4% 2-etil buteno-1, 20,2% hexeno-2-trans 18,0% 3-metil penteno-2-trans y 32,7% 3-metil penteno-2-cis); 2,0% de olefinas  $C_8$  y superiores.

Ejemplo 35.

Temperatura: 20°C. Presión: 1 atmósfera. Disolvente: 25 ml de clorobenceno. Monómero: eteno. Catalizador: 6,67 mg de  $NiCl_2 \cdot 2P(n\text{-butil})_3$  y 15,5 mg de  $Al_2(etil)_3 Cl_3$ . En el momento de reacción de 15 minutos se tomó una muestra para análisis de la mezcla de reacción. Esta tenía la siguiente composición: Composición del producto: 57,5% de olefinas  $C_4$  (de las cuales son 2,0% buteno-1, 69,6% buteno-2-trans y 28,5% buteno-2-cis); 39,2% de olefinas  $C_6$  (de las cuales son 0,3% 3-metil penteno-1, 10,1% 2-etil buteno-1, 7,2% hexeno-2-trans, 26,7% 3-metil penteno-2-trans, 5,3% hexeno-2-cis y 50,4% 3-metil penteno-2-cis); 3,3% de olefinas  $C_8$  y superiores.

Se interrumpió el experimento después de un tiempo de reacción de 60 minutos. Producto de reacción formado: 17 ml. Composición del producto: 53,9% de olefinas  $C_4$  (de las cuales son 2,2% buteno-1, 71,6% buteno-2-trans y 26,2% buteno-2-cis); 42,1% de olefinas  $C_6$  (de las cuales son 0,4% 3-metil penteno-1, 12,5% 2-etil buteno-1, 6,8% hexeno-2-trans, 39,3% 3-metil penteno-2-trans, 4,3% hexeno-2-cis y 36,7% 3-metil penteno-2-cis); 4,0% de olefinas  $C_8$  y superiores.

Ejemplo 36

Temperatura: 20°C. Presión: 1 atmósfera. Disolvente: 25 ml de benceno. Monómero: Propeno. Catalizador:

30  
17.5.67.



6,1 mg de Ni(Cl-acetato)<sub>2</sub> y 97,5 mg de Al(etil)Cl<sub>2</sub>. P(fer-  
nil)<sub>3</sub>. Tiempo de reacción: 30 minutos. Producto de reac-  
ción formado: 10 ml. Composición del producto: 92% de ole-  
finas C<sub>6</sub> (de las cuales son 0,5% 4-metil penteno-1, 2,5%  
4-metil penteno-2-cis, 2,0% 2,3-dimetil buteno-1, 26,1%  
4-metil penteno-2-trans, 3,0% 2-metil penteno-1, 3,5% hexe-  
no-3-cis y trans, 11,0% hexeno-2-trans, 40,8% 2-metil pen-  
teno-2, 2,5% hexeno-2-cis y 8,1% 2,3-dimetil buteno-2); 8%  
de olefinas C<sub>9</sub> y superiores.

10 Ejemplo 37

Temperatura: 20°C. Presión: 1 atmósfera. Di-  
solvente: 25 ml de clorobenceno. Monómero: eteno. Catali-  
zador: 8,2 mg de Ni(S(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub> / F(n-butyl)<sub>2</sub> y 63,43 mg  
de Al(etil)Cl<sub>2</sub>. Tiempo de reacción: 30 minutos. Producto  
de reacción formado: 17 ml. Composición del producto: 41,7%  
de olefinas C<sub>4</sub> (de las cuales son 2,1% buteno-1, 71,7% bu-  
teno-2-trans y 26,2% buteno-2-cis); 47,7% de olefinas C<sub>6</sub>  
de las cuales son 0,3% 3-metil penteno-1, 2,9% 2-etil bu-  
teno-1, 4,0% hexeno-2-trans, 28,8% 3-metil penteno-2-trans,  
64,1% 3-metil penteno-2-cis); 10,6% de olefinas C<sub>8</sub> y supe-  
riores.

20 Ejemplo 38

Temperatura: 20°C. Presión: 1 atmósfera. Di-  
solvente: 25 ml de clorobenceno. Monómero: eteno. Catali-  
zador: 8,53 mg de acetyl acetato de cobalto trivalente  
y 62,0 mg de Al<sub>2</sub>(etil)<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>. Tiempo de reacción: 30 minu-  
tos. Producto de reacción formado: 2 ml. Composición del  
producto: 95% de olefinas C<sub>4</sub> (de las cuales son 2,0% bute-  
no-1, 69,8% buteno-2-trans y 29,2% buteno-2-cis); 5% de  
olefinas C<sub>6</sub> y superiores.

30  
17.5.67.

339304



### Ejemplo 39

Temperatura: 20°C. Presión: 1 atmósfera. Disolvente: 25 ml de clorobenceno. Monómero: eteno. Catalizador: 9,77 mg  $(C_6H_5)_2Ni[P(fenil)_3CH_3]$  y 63,48 mg de Al(etil)Cl<sub>2</sub>. Tiempo de reacción: 30 minutos. Producto de reacción formado: 6 ml. Composición del producto: 95,9% de olefinas C<sub>4</sub> (de las cuales son 2,5% buteno-1, 69,4% buteno-2-trans y 28,1% buteno-2-cis); 3,3% de olefinas C<sub>6</sub> (de las cuales son 6,7% 3-metil penteno-1, 22,5% 2-etil buteno-1, 22,5% hexeno-2-trans, 12,4% 3-metil penteno-2-trans, 11,2% hexeno-2-cis y 24,7% 3-metil penteno-2-cis); 0,8% de olefinas C<sub>8</sub> y superiores.

### Ejemplo 40

Temperatura: 20°C. Presión: 1 atmósfera. Disolvente: 25 ml de clorobenceno. Monómero: eteno. Catalizador: 3,34 mg de  $NiCl_2[P(n-butyl)_3]_2$ , 25,3 mg de P(n-butyl)<sub>3</sub> y 31,74 mg de Al(etil)Cl<sub>2</sub> (los componentes Al- y P- han sido hechos reaccionar previamente durante una hora a 50°C); Tiempo de reacción: 60 minutos. Producto de reacción formado: 14,5 ml. Composición del producto: 70,6% de olefinas C<sub>4</sub> (de las cuales son 2,2% buteno-1, 71,2% buteno-2-trans y 26,6% buteno-2-cis); 28,1% de olefinas C<sub>6</sub> (de las cuales son 0,8% 3-metil penteno-1, 20,3% 2-etil buteno-1, 9,6% hexeno-2-trans, 23,0% 3-metil penteno-2-trans, 2,6% hexeno-2-cis y 43,7% 3-metil penteno-2-cis); 1,3% de olefinas C<sub>8</sub> y superiores.

### Ejemplo 41

Temperatura: 40°C. Presión: 1 atmósfera. Disolvente: n-heptano, 25 ml. Monómero: eteno. Catalizador: 4,91 mg de  $NiBr_2[P(C_6H_{11})_3]_2$ , 3,90 mg de NiBr<sub>2</sub> [P(n-bu-

30  
17.5.67.

339304



til)<sub>3</sub> y 63,48 mg de Al(etil)Cl<sub>2</sub>. Tiempo de reacción: 30 minutos. Producto de reacción formado: 4 ml. Composición del producto: 75,7% de olefinas C<sub>4</sub> (de las cuales son 2,6% buteno-1, 68,8% buteno-2-trans y 28,6% buteno-2-cis); 22,5% de olefinas C<sub>6</sub> (de las cuales son 2,6% 3-metil penteno-1, 4,3% hexeno-3-cis y trans, 15,6% 2-etil buteno-1, 12,8% hexeno-2-trans, 20,8% 3-metil penteno-2-trans, 4,3% hexeno-2-cis y 39,6% 3-metil penteno-2-cis); 1,8% de olefinas C<sub>8</sub> y superiores.

5

10

Ejemplo 42

Temperatura: 40°C. Presión: 1 atmósfera. Disolvente: 25 ml de n-heptano. Monómero: eteno. Catalizador: 3,71 mg de NiBr<sub>2</sub>[(C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)<sub>2</sub>P(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>P(C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)<sub>2</sub>] y 63,48 mg de Al(etil)Cl<sub>2</sub>. Tiempo de reacción: 30 minutos. Produc

15

to de reacción formado: 4 ml. Composición del producto: 67,6% de olefinas C<sub>4</sub> (de las cuales son 6,7% buteno-1, 59,5% buteno-2-trans y 33,8% buteno-2-cis); 28,4% de olefinas C<sub>6</sub> (de las cuales son 10,3% 3-metil penteno-1, 0,5% hexeno-1, 2,3% hexeno-3-cis y trans, 35,3% 2-etil buteno-1, 10,5% hexeno-2-trans, 14,9% 3-metil penteno-2-trans, 3,5% hexeno-2-cis y 22,7% 3-metil penteno-2-cis); 4,0% de olefinas C<sub>8</sub> y superiores.

20

Ejemplo 43

Temperatura: 20°C. Presión: 1 atmósfera. Disolvente: 25 ml de clorobenceno. Monómero: eteno. Catalizador: 40,8 mg de cloruro de cobalto divalente [P(fenil)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>, 32,7 mg de P(fenil)<sub>3</sub> y 62,0 mg de Al<sub>2</sub>(etil)<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>. Tiempo de reacción: 60 minutos. Producto de reacción formado: 6 ml. Composición del producto: 99% de olefinas C<sub>4</sub> (de las cuales son 2,0% buteno-1, 69,4% buteno-2-trans y 28,6% bu-

25

30  
17.5.67.



teno-2-cis) 1% de olefinas  $C_6$  (de las cuales son 8,5% hexeno-3-cis y trans, 25,9% 2-etil buteno-1, 26,4% hexeno-2-trans, 9,1% 3-metil penteno-2-trans, 8,7% hexeno-2-cis y 21,4% 3-metil penteno-2-cis).

5

Ejemplo 44

Temperatura: 40°C. Presión: 1 atmósfera. Disolvente: 25 ml de n-heptano. Monómero: eteno/propeno (1/1). Catalizador: 3,85 mg de  $NiBr_2 \cdot 2PH(C_6H_{11})_2$  y 63,48 mg de  $Al(ethyl)Cl_2$ . Tiempo de reacción: 30 minutos. Producto de reacción formado: 2 ml. Composición del producto: 49,9% de olefinas  $C_4$  (de las cuales son 2,9% buteno-1, 68,1% buteno-2-trans y 29,0% buteno-2-cis); 34,8% de olefinas  $C_5$  (de las cuales son 1,0% penteno-1, 2,4% 2-metil buteno-1, 40,9% penteno-2-trans, 13,5% penteno-2-cis y 42,2% 2-metil buteno-2); 10,3% de olefinas  $C_6$  (de las cuales son 4,0% 4-metil penteno-1 más 3-metil penteno-1, 7,4% 4-metil penteno-2-cis, 32,4% de 4-metil penteno-2-trans, 1,6% 2-metil penteno-1, 3,7% hexeno-3 más 2-etil buteno-1, 12,8% hexeno-2-trans, 11,8% 2-metil penteno-2, 7,4% 3-metil penteno-2-trans, 4,2% hexeno-2-cis, 12,8% 3-metil penteno-2-cis y 1,9% 2,3-dimetil buteno-2); 5,0% de olefinas  $C_7$  y superiores.

10

15

20

Ejemplo 45

Temperatura: 20°C. Presión: 1 atmósfera. Disolvente: 25 ml de clorobenceno. Monómero: propeno. Catalizador: 81,7 mg de  $NiCl_2 \cdot 2P(C_6H_5)_3$  y 3,2 mg de  $Al(ethyl)Cl_2$  y 66,7 mg de  $AlBr_3$ . Tiempo de reacción: 15 minutos. Producto de reacción formado: 16 ml. Composición del producto: 93,5% de olefinas  $C_6$  (de las cuales son 0,5% 4-metil penteno-1, 2,2% 4-metil penteno-2-cis, 7,6% 2,3-dime-

25

30

17.5.67.



til buteno-1, 19,1% 4-metil penteno-2-trans, 9,6% 2-metil penteno-1, 3,6% hexeno-3-cis y trans, 10,5% hexeno-2-trans, 40,9% 2-metil penteno-2, 3,6% hexeno-2-cis y 2,4% 2,3-dimetil buteno-2); 6,5% de olefinas  $C_9$  y superiores.

5

#### Ejemplo 46

Temperatura: 20°C. Presión: 1 atmósfera. Disolvente: 25 ml de clorobenceno. Monómero: propeno. Catalizador: 22,0 mg de  $Ni(\text{acetato})_2$  y 104,3 mg de  $Al(OC_4H_9)_2Cl$ . Tiempo de reacción: 30 minutos. Producto de reacción formado: 5 ml. Composición del producto: 93% de olefinas  $C_6$  (de las cuales son 0,4% 4-metil penteno-1, 2,2% 4-metil penteno-2-cis, 0,8% 2,3-dimetil buteno-1, 16,9% 4-metil penteno-2-trans, 5,4% 2-metil penteno-1, 4,7% hexeno-3-cis y trans, 11,8% hexeno-2-trans, 49,8% 2-metil penteno-2, 3,8% hexeno-2-cis y 4,2% 2,3-dimetil buteno-2); 7% de olefinas  $C_9$  y superiores.

10

15

#### Ejemplo 47

Temperatura: 40°C. Presión: 1 atmósfera. Disolvente: 23,75 ml de clorobenceno. Monómero: eteno/propeno (1/1 de volumen de gas). Catalizador: 5,04 mg de  $[P(\text{ciclohexil})_3]_2Ni(Cl\text{-acetato})_2$ , 1,25 ml de una solución de clorobenceno que contiene 100 milimoles/l. de  $P(\text{ciclohexil})_3$  + 200 milimoles/l. de  $Al(\text{etil})Cl_2$  precalentado a 40°C durante 1 hora. Tiempo de reacción: 30 minutos. Producto de reacción formado: 5 ml. Composición del producto: 21,2% de olefinas  $C_4$  (de las cuales son 8,9% buteno-1, 50,0% buteno-2-trans y 41,1% buteno-2-cis); 44,6% de olefinas  $C_5$  (de las cuales son 93,0% metil butenos y 7,0% n-pentenos); 24,2% de olefinas  $C_6$ ; y 10,0% de olefinas  $C_7$  y superiores.

30

17.5.67\*

339304



Ejemplo 48

Temperatura: 40°C. Disolvente: 12,5 ml de clorobenceno. Monómero: 12,5 ml de buteno, 50 ml/minuto de propeno. Catalizador: 50,5 mg de Ni(tricloroacetato)<sub>2</sub>  $\sqrt{\text{F}(\text{n-butil})_3}$  y 15,87 mg de Al(etil)Cl<sub>2</sub>. Tiempo de reacción: 60 minutos. Composición del producto: Además de buteno que no ha reaccionado, se obtienen 3,8 g de olefinas C<sub>6</sub>, 4,0 g de olefinas C<sub>7</sub> y 1,1 g de olefinas C<sub>8</sub> y superiores.

5

10

Ejemplo 49

Temperatura: 7,5°C. Presión: 1 atmósfera. Disolvente: 25 ml de clorobenceno. Monómero: 2,4 g de buteno, (60% buteno-1, 12% buteno-2-cis, 28% buteno-2-trans); catalizador: 8,1 mg NiCl<sub>2</sub>  $\sqrt{\text{F}(\text{n-butil})_3}$  y 63,48 mg de Al(etil)Cl<sub>2</sub>. Tiempo de reacción: 90 minutos, Olefinas C<sub>8</sub> formadas: 1,1 g.

15

Ejemplo 50

Temperatura: -10°C. Presión: 40 atmósferas. Disolvente: 25 ml de benceno. Monómero: eteno. Catalizador: 4,1 mg de NiCl<sub>2</sub>  $\sqrt{\text{F}(\text{fenil})_3}$  y 15,87 mg de Al(etil)Cl<sub>2</sub>. Tiempo de reacción: 30 minutos. Producto de reacción formado: 30 ml. Composición del producto: 6,5% de olefinas C<sub>4</sub> (de las cuales son 3,5% buteno-1, 67,0% buteno-2-trans y 30,5% buteno-2-cis); 30% de olefinas C<sub>6</sub> (de las cuales son 0,8% 3-metil penteno-1, 16,4% 2-etil buteno-1, 15,8% hexeno-2-trans, 21,5% 3-metil penteno-2-trans, 3,8% hexeno-2-cis y 41,6% 3-metil penteno-2-cis); 10% de olefinas C<sub>8</sub> y superiores.

20

25

Ejemplo 51

Temperatura: 20°C. Presión: 4 atmósferas. Di-

30

17.5.67.



solvente: 25 ml de clorobenceno. Monómero: eteno. Catali-  
zador: 13,4 mg de  $\text{NiCl}_2 \cdot \text{P}(\text{n-butil})_3$  y 15,87 mg de  $\text{Al}(\text{etil})\text{Cl}_2$ . Tiempo de reacción: 30 minutos. Producto de  
reacción formado: 55 ml. Composición del producto: 42,2%  
5 de olefinas  $\text{C}_4$  (de las cuales son 1,7% buteno-1, 66,2% bu-  
teno-2-trans y 32,1% buteno-2-cis); 53,4% de olefinas  $\text{C}_6$   
(de las cuales son 0,8% 3-metil penteno-1, 1,6% hexeno-3-  
cis y trans, 8,9% 2-etil buteno-1, 5,3% hexeno-2-trans,  
29,4% 3-metil penteno-2-trans, 1,8% hexeno-2-cis y 52,2%  
10 3-metil penteno-2-cis); 4,4% de olefinas  $\text{C}_8$  y superiores.

Ejemplo 52.

Temperatura: 20°C. Presión: 4 atmósferas. Di-  
solvente: 25 ml de clorobenceno. Monómero: eteno. Catali-  
zador: 81,8 mg de  $\text{NiCl}_2 \cdot \text{P}(\text{fenil})_3$  y 133,3 mg de  $\text{AlBr}_3$ .  
15 Tiempo de reacción: 30 minutos. Producto de reacción for-  
mado: 15 ml. Composición del producto: 90,1% de olefinas  
 $\text{C}_4$  (de las cuales son 3,3% buteno-1, 67,7% buteno-2-trans  
y 29,0% buteno-2-cis); 5,2% de olefinas  $\text{C}_6$  (de las cuales  
son 7,2% de 3-metil penteno-1, 0,6% de hexeno-1, 11,2% he-  
20 xeno-3-cis y trans y 2-etil buteno-1, 26,4% hexeno-2-trans,  
13,3% 3-metil penteno-2-trans, 8,6% hexeno-2-cis y 32,7%  
3-metil penteno-2-cis); 4,7% de olefinas  $\text{C}_8$  y superiores.

Ejemplo 53

Temperatura: 40°C. Presión: 5 atmósferas. Di-  
solvente: 25 ml de clorobenceno. Monómero: eteno. Catali-  
zador: 13,7 mg de  $\text{NiBr}_2$ , 46,5 mg de sulfuro de difenilo y  
127 mg de  $\text{Al}(\text{etil})\text{Cl}_2$ . Tiempo de reacción: 60 minutos.  
Producto de reacción formado: 7 ml. Composición del pro-  
ducto: 50,8% de olefinas  $\text{C}_4$  (de las cuales son 13,7% bu-  
25 teno-2-trans y 26,6% buteno-2-cis); 24,9% de olefinas  $\text{C}_6$

30  
17.5.67.



(de las cuales son 4,3% 3-metil penteno-1, 3,7% hexeno-1, 21,6% hexeno-3-cis y trans y 2-etil buteno-1, 44,7% hexeno-2-trans, 2,9% 3-metil penteno-2-trans, 15,2% hexeno-2-cis y 7,6% 3-metil penteno-2-cis); 24,3% de olefinas  $C_8$  y superiores.

Ejemplo 54

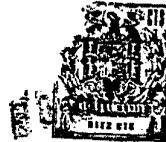
Temperatura: 40°C. Presión: 5 atmósferas. Disolvente: 25 ml de clorobenceno. Monómero: eteno. Catalizador: 13,7 mg de  $NiBr_2$ , 18 mg de tetrahidrofurano y 127 mg de  $Al(etil)Cl_2$ . Tiempo de reacción: 60 minutos. Producto de reacción formado: 16 ml. Composición del producto: 46,3% de olefinas  $C_4$  (de las cuales son 11,1% buteno-1, 62,0% buteno-2-trans y 26,9% buteno-2-cis); 33,0% de olefinas  $C_6$  (de las cuales son 3,4% 3-metil penteno-1, 3,1% hexeno-1, 21,2% hexeno-3-cis y trans y 2-etil buteno-1, 43,3% hexeno-2-trans, 4,2% 3-metil penteno-2-trans, 14,5% hexeno-2-cis y 10,2% 3-metil penteno-2-cis); 20,7% de olefinas  $C_8$  y superiores.

La presente solicitud que corresponde a la presentada en Noruega, el 15 de Abril de 1.966, bajo el número 162.601, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

N O T A

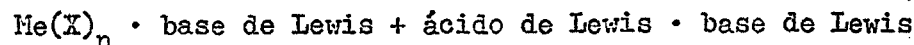
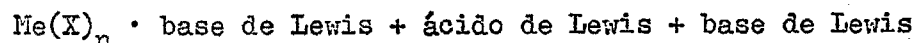
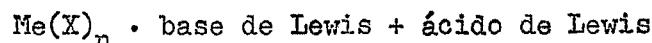
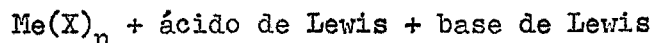
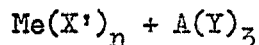
Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Paten

24  
17.5.67.



te de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

1.- Un procedimiento para la preparación de mono-olefinas que tienen un alto contenido de beta-olefinas dentro del margen entre  $C_4$  y  $C_{50}$ , por dimerización, codimerización, polimerización y copolimerización de monoolefinas, caracterizado porque olefinas dentro del margen entre  $C_2$  y  $C_{15}$  son convertidas en presencia de mezclas catalíticas seleccionadas de uno o más de los 6 siguientes tipos:



en que Me es un metal de transición del octavo subgrupo de la tabla periódica, X' es un ligando de quelato orgánico y/o un radical de ácido orgánico; X es un ligando de quelato orgánico o radical de ácido y/o inorgánico; A es aluminio, galio y/o indio,  $n = 2-3$ ; Y = equivalente de halogenuro, alcoholato, mercaptida, amida y/o fosfuro; ácido de Lewis es  $Al(Y)_3$ ,  $Ga(Y)_3$ ,  $In(Y)_3$ ,  $Be(R)(Y)$ ,  $Be(R)_2$ ,  $Al(R)_a(Y)_{3-a}$ ,  $Ga(R)_a(Y)_{3-a}$  y/o  $In(R)_a(Y)_{3-a}$ , en que Y tiene el mismo significado que anteriormente, R es hidrógeno y/o un radical hidrocarbonado alifático o aromático que contiene 1 a 50 átomos de carbono y  $a = 1-2$ , la base de Lewis es un compuesto orgánico o inorgánico mono-, di- o polifuncional que contiene uno o más de los siguientes grupos de base:  $O \leq$ ,  $S \leq$ ,  $N \leq$ ,  $P \leq$ ,  $As \leq$ ,  $Sb \leq$ ,  $Bi \leq$ , y Me

30  
17.5.67.

339304



(X)<sub>n</sub>. base de Lewis y ácido de Lewis. base de Lewis representan compuestos dadores-aceptadores de electrones de base de Lewis con Me (X)<sub>n</sub> y ácido de Lewis respectivamente; a una temperatura tan baja que Me de los compuestos Me (X)<sub>n</sub> no es reducido sustancialmente a forma metálica, preferiblemente a una temperatura no superior a 100°C.

2.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque se utiliza una mezcla catalítica en la que Me = Co o Ni.

3.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque en calidad de base de Lewis se utilizan uno o más compuestos de nitrógeno, preferiblemente piridina, o un derivado de piridina.

4.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicación 1 y 2, caracterizado porque en calidad de base de Lewis se utilizan uno o más compuestos de fósforo, preferiblemente una fosfina que es una base de Lewis más fuerte que trifenil fosfina, preferiblemente trialcohol fosfina, tricicloalcohol fosfina o dicioalcohol fosfina.

5.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque en calidad de ácido de Lewis se utiliza dihalogenuro de monoalcohol aluminio y/o tribromuro de aluminio.

6.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque en calidad de ácido de Lewis se utiliza una mezcla de tribromuro de aluminio con monohalogenuro de dialcohol aluminio y/o dihalogenuro de monoalcohol aluminio en que la pro

30  
17.5.67.



porción molar entre Al y halógeno es de 2,5 a 3,0.

7.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que la proporción molar entre  $\text{Me}(\text{X}')_n$ ,  $\text{Me}(\text{X})_n$  y/o  $\text{Me}(\text{X})_n$ .  
5 base de Lewis y  $\text{A}(\text{Y})_3$  y/o ácido de Lewis es de 1 a 0,01.

8.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por que la proporción entre el número de equivalentes de base de Lewis y la suma del número de moles de  $\text{Me}(\text{X})_n$  y/o  
10  $\text{Me}(\text{X})_n$ .base de Lewis + ácido de Lewis es de 1 a 0,02.

9.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por que en calidad de olefina de partida se utiliza eteno, propeno y/o buteno.

15 10.- Un procedimiento para la preparación de mono-olefinas.

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

Esta Memoria consta de cuarenta y cuatro hojas  
20 escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

30 MAY 1957

P. A.

Alberto de Uzuabua  
Por Poder

G.D.S.  
17.5.67.