

Cas Nº U.1168

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE <u>C.08</u>
SUBCLASE <u>F</u>



P A T E N T E

D E

I N V E N C I O N

383546

por "PROCEDIMIENTO PARA LA OLIGOMERIZACIÓN DE ETILENO PARA FORMAR ALFA-OLEFINAS LINEALES", a favor de la firma italiana MONTECATINI EDISON S.p.A., residente en MILAN (Italia).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Se sabe que los compuestos metaloorgánicos de aluminio, magnesio y litio pueden añadirse al etileno y, después de hidrólisis o descomposición térmica o catalítica, suministran una mezcla de hidrocarburos saturados o, respectivamente, de alfa-olefinas lineales con un número de átomos de carbono comprendido generalmente entre C_4 y C_{30} .

A causa del considerable y siempre creciente interés práctico que estas mezclas, particularmente las formadas por alfa-olefinas lineales, despiertan en el campo de los detergentes biodegradables, los plastificantes, los

383546



adhesivos y los aditivos para el papel, el cuero y los materiales textiles, esta reacción de oligomerización del etileno ha sido objeto de estudio a fondo durante los últimos años.

5. Los resultados más ventajosos económicamente se han logrado hasta ahora utilizando trialquilos de aluminio, actuando a temperaturas comprendidas entre 100 y 160°C y con presiones de 60 a 150 atmósferas de etileno, en presencia, eventualmente, de compuestos de níquel (por ejemplo, acetilacetato de níquel).
- 10.

En estas condiciones, con tiempos de contacto de 2 a 7 horas se transforman de 10 a 30 moles de etileno por mol de $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ en alfa-olefinas superiores al etileno.

- Ahora se ha descubierto sorprendentemente que, empleando catalizadores particulares, obtenidos por reacción de compuestos metaloorgánicos de aluminio, provistos de halógenos, con algunos compuestos orgánicos de zirconio es posible obtener esencialmente mezclas constituidas por alfa-olefinas lineales que tienen un número de átomos de carbono comprendido entre C_4 y C_{40} , con conversiones elevadísimas de etileno por mol de catalizador utilizado (por ejemplo, 2400 moles de etileno por mol de catalizador total, lo que equivale a unos 13.000 moles de etileno por átomo-gramo de zirconio); mientras que la producción de polímeros altos sólidos del etileno resulta completamente
- 15.
- 20.
- 25.



383546

insignificante. De esta manera, teniendo en cuenta los rendimientos altísimos en alfa-olefinas obtenidos respecto al catalizador utilizado, es posible aislar las olefinas al final de la reacción, directamente de la mezcla reaccional, sin preocuparse de recuperar y reciclar el catalizador, a diferencia de lo que ocurre en los otros procedimientos de oligomerización mencionados antes.

Los catalizadores objeto de este invento se preparan haciendo reaccionar, en presencia o ausencia de etileno:

10. a) compuestos organometálicos de aluminio que contienen a lo menos un enlace de aluminio-halógeno, como, por ejemplo: $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$, $\text{Al}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}_3$, $\text{Al}_2(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{Cl}_3$, $\text{Al}_2(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{Br}_3$, $\text{Al}(\text{CH}_3)_2\text{Br}$, $\text{Al}(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{I}$, $\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}_2$, $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{Cl}$, $\text{LiAl}(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{Cl}_2$, etc., con:
15. b) compuestos orgánicos de zirconio de la fórmula general: $\text{Zr}(\text{OR})_m(\text{NR}_2)_n\text{X}_p$, en la que m y n son cada uno un número entero por valor de 1 a 4 ó también cero; p es un número entero por valor de 1 a 3 ó también cero; m , n y p son tales que $m+n+p = 4$; R es un grupo orgánico cualquiera, como, por ejemplo: n-alquilo, isoalquilo, arilo, alquilarilo, aralquilo, cicloalquilo, $(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$, $\text{CH}_3\text{-CO-CH} = \overset{\text{I}}{\text{C}}\text{-CH}_3$, $\text{CH}_3\text{-CO-}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO-}$, $\text{CH}_3\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$ y $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)\text{-}$, $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{-N}(\overset{\text{átomo}}{\text{CH}_3})\text{CH}_2\text{-}$; y X es un halógeno. Compuestos representativos son,
- 20.



383546

- por ejemplo: $Zr(C_3H_7O)_4$, $Zr(C_4H_9O)_4$, $Zr(C_{18}H_{35}O)_4$,
 $Zr(C_4H_9O)_2Cl_2$, $Zr(C_4H_9O)I_3$, $Zr(C_6H_5O)_3F$, $Zr(CH_3COO)_2Cl_2$,
 $Zr[CH_3-CO-CH=C(CH_3)O]_4$, $Zr[CH_3-CO-CH=C(CH_3)O]_2Br_2$,
 $Zr[(C_5H_4N)CH_2-CH_2O]_4$, $Zr[C_6H_4(OCH_3)O]_3Cl$, $Zr[N(C_4H_9)_2]_4$,
5. $Zr[N(C_6H_{11})_2]_4$, $ZrN(C_2H_5)_2Cl_3$, y $Zr[N(CH_3)_2]_2Br_2$.

La preparación del catalizador y la reacción sucesiva de oligomerización se efectúan por lo general en presencia de diluentes inertes (hidrocarburos alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos, alquil-aromáticos y clorados, saturados e insaturados), a temperaturas comprendidas entre 0 y 200°C pero preferentemente entre 30 y 150°C, y con presiones de etileno comprendidas entre 0,1 y 200 atmósferas, pero preferentemente entre 10 y 100 atmósferas.

En calidad de diluentes, además de los indicados antes, pueden usarse también las mezclas de alfa-olefinas (o parte de ellas) obtenidas de la propia oligomerización. Al final de la reacción oligomerizante, después de apartar el etileno que no ha reaccionado, se trata preferentemente la mezcla líquida de reacción con soluciones ácidoacuosas, para destruir y eliminar el catalizador.

Luego puede someterse la mezcla a destilación fraccionada para aislar, del modo más conveniente, los oligómeros obtenidos.

383546



- Como ya se ha indicado antes, el interés práctico de los oligómeros de etileno es muy alto. En efecto, el enlace doble vinílico de estas alfa-olefinas lineales es pasible de reaccionar muy facilmente con el ácido sulfúrico o el anhídrido sulfúrico, con un mezcla de CO/H₂ (oxosintesis), con perácidos o con ácidos halohídricos, para formar, respectivamente, sulfatos ácidos, ácidos carboxílicos y alcoholes y haluros de n-alquilo, que ofrecen muchas posibilidades de aplicación (en particular para los derivados n-alquílicos con 8 a 30 átomos de carbono) en el campo de los detergentes biodegradables, los plastificantes, los adhesivos y los aditivos para polímeros, papel, cuero y materiales textiles.

- Los ejemplos que siguen se dan para ilustrar más claramente el concepto inventivo y no pretenden limitar en absoluto el alcance del invento.

EJEMPLO 1

- En una autoclave de acero inoxidable y 600 cc de capacidad, provista de agitador de ancla y calentada a 80°C por medio de un baño de control termostático, se introdujo, en atmósfera de nitrógeno, una solución que contenía 1,8 milimoles de Al₂(C₂H₅)₃Cl₃ en 150 cc de n-heptano anhidro y luego una solución de 0,40 milimoles de Zr(O-nC₃H₇)₄ en 150 cc de

383546



n-heptano. Inmediatamente después se puso en marcha el agitador y se introdujo etileno hasta alcanzar una presión constante de 25 atmósferas.

5. Al cabo de 30 minutos se interrumpió el aporte de etileno, se enfrió rápidamente la autoclave, se apartó el etileno no reaccionado y se descargó de la autoclave el producto de la reacción. El análisis de cromatografía gaseosa mostró que el producto obtenido contenía una mezcla de alfa-olefinas lineales con 4 a 30 átomos de carbono, por una
10. cantida total de 147 gramos.

Se obtuvo pues una conversión en olefinas de unos 2400 moles de etileno por mol de catalizador total utilizado, lo que equivale a unos 13.000 moles de etileno por mol de compuesto de zirconio.

15. La distribución ponderal de esta mezcla olefínica resultó ser la siguiente (% en peso):

	C ₄	= 5.1
	C ₆	= 9.2
	C ₈	= 9.1
20.	C ₁₀	= 9.3
	C ₁₂	= 10.8
	C ₁₄	= 11.6
	C ₁₆	= 9.6
	C ₁₈	= 9.1
25.	C ₂₀	= 7.7
	C ₂₂	= 6.3

= 7 =

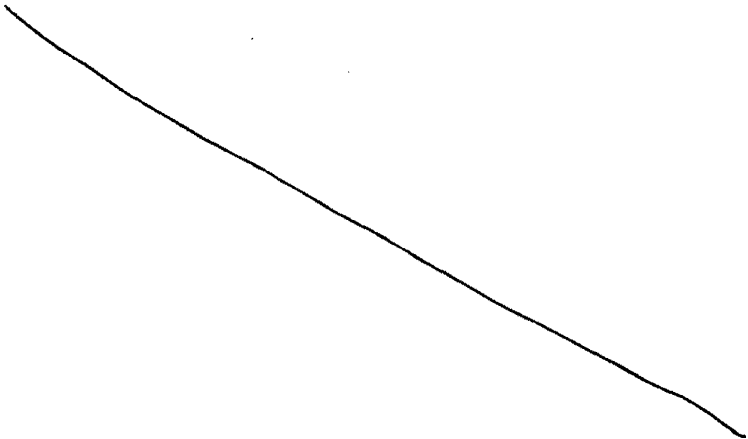
383546



C ₂₄	= 4,5
C ₂₆	= 3.4
C ₂₈	= 2.4
C ₃₀	= 1.9

5. De la mezcla reaccional bruta se aisló por filtración 1 gramo de un producto constituido por un polímero de etileno de peso molecular alto y con viscosidad intrínseca, determinada en tetrahidronaftalina a 135°C, de $[\eta] = 2,6$ dl/g.

EJEMPLO 2

10. Se repitió el Ejemplo anterior, pero utilizando en este caso un total de 100 cc de n-heptano y una presión constante de 45 atmósferas. Al cabo de una hora se interrumpió la reacción y, procediendo tal como se ha descrito en el Ejemplo 1, se aisló una mezcla de alfa-olefinas lineales
15. de 4 a 32 átomos de carbono. Esta mezcla importó en total 127 gramos y mostró en el análisis por cromatografía gaseosa la composición siguiente (% en peso):
- 

383546



	C ₄	= 0.7
	C ₆	= 6.0
	C ₈	= 8.6
	C ₁₀	= 11.3
5.	C ₁₂	= 12.1
	C ₁₄	= 11.6
	C ₁₆	= 10.3
	C ₁₈	= 9.7
	C ₂₀	= 8.8
10.	C ₂₂	= 7.1
	C ₂₄	= 4.5
	C ₂₆	= 3.9
	C ₂₈	= 2.4
	C ₃₀	= 1.9
	C ₃₂	= 1.1

15. Se aislaron además 6,5 gramos de polietileno de peso molecular alto y viscosidad intrínseca $[\eta] = 2,8$ dl/g.

EJEMPLO 3

20. Se repitió el Ejemplo 1, pero en este caso se utilizaron 0,51 milimoles de $Zr(OC_{18}H_{35})_4$ en vez de $Zr(O-nC_3H_7)_4$, y la reacción se efectuó en 45 minutos en lugar de 30 minutos. Se obtuvieron así 110 gramos de una mezcla de alfa-olefinas lineales comprendidas entre C₄ y C₃₂ y de composición totalmente análoga a la expuesta en el Ejemplo 1,

383546



Procediendo de la manera que se ha indicado en el Ejemplo 1, se aislaron además 1,5 gramos de polietileno de peso molecular alto y viscosidad intrínseca $[\eta] = 1,95$ dl/g.

EJEMPLO 4

5. Se repitió el Ejemplo 1, pero utilizando en este caso 3,6 milimoles de $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ en lugar de 1,8 milimoles de $\text{Al}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}_3$. Al cabo de un período de 30 minutos se habían producido 29 g de alfa-olefinas lineales comprendidas entre C_4 y C_{24} , en los porcentajes en peso siguientes:
- | | | |
|-----|-----------------|--------|
| 10. | C_4 | = 17.6 |
| | C_6 | = 31.7 |
| | C_8 | = 17.6 |
| | C_{10} | = 11.8 |
| 15. | C_{12} | = 7.1 |
| | C_{14} | = 6.3 |
| | C_{16} | = 3.5 |
| | C_{18} | = 2.1 |
| | C_{20} | = 1.1 |
| 20. | C_{22} | = 0.7 |
| | C_{24} | = 0.4 |

La cantidad de polietileno de peso molecular alto que se produjo ascendió a 3 gramos.

383546



EJEMPLO 5

Se repitió en este caso el Ejemplo 4, pero con la excepción de que, en lugar de $Zr(OC_3H_7)_4$ se utilizaron 0,51 milimoles de $Zr(OC_3H_7)_2Cl_2$. Al final de la reacción, o sea al

5. cabo de 30 minutos, se aislaron 25 gramos de polietileno de peso molecular alto, con viscosidad intrínseca $[M] = 1,2$ dl/g, y 20,5 gramos de una mezcla de alfa-olefinas lineales comprendidas entre C_4 y C_{28} y que tenía un porcentaje de distribución ponderal igual al hallado en el Ejemplo precedente.

10. EJEMPLO 6

En la autoclave que se ha descrito en el Ejemplo 1 se introdujo, a temperatura de $80^{\circ}C$ y bajo atmósfera de nitrógeno, una solución que contenía 5 milimoles de $Al_2(C_2H_5)_3Cl_3$ en 150 cc de tolueno anhidro y, sucesivamente, una solución de 1 milimol de tetraacetilaceto-

15. nato de zirconio en 150 cc de tolueno. Luego se introdujo etileno hasta alcanzar la presión de 25 atmósferas, la cual se mantuvo constante por 30 minutos. Se obtuvo así una mezcla de alfa-olefinas lineales comprendidas entre C_4 y

20. C_{24} , que ascendía a 5,5 gramos y mostraba la misma composición que el producto que se ha descrito en el Ejemplo 1. No existía en el producto polietileno de peso molecular alto.

383546



EJEMPLO 7

Se repitió el Ejemplo 1, pero utilizando 0,5l milimoles de $Zr [N(nC_4H_9)_2]_4$ en lugar de $Zr(n-OC_3H_7)_4$. Por el análisis cromatográfico gaseoso del producto de la reacción,

5. se demostró que se habían producido 41 gramos de una mezcla de alfa-olefinas lineales comprendidas en el intervalo de C_4 a C_{28} y que tenía la distribución siguiente (% en peso):

	C_4	= 4.2
	C_6	= 5.8
	C_8	= 24.9
10.	C_{10}	= 17.1
	C_{12}	= 12.9
	C_{14}	= 13.7
	C_{16}	= 9.2
	C_{18}	= 6.7
15.	C_{20}	= 3.5
	C_{22}	= 1.6
	C_{24}	= 0.3
	C_{26}	= 0.1

Se aislaron además de la mezcla reaccional bruta

20. 0,5 gramos de polietileno de peso molecular alto.

383546



EJEMPLO 8

5. En la autoclave que se ha descrito en el Ejemplo 1, con el calor estabilizado termostáticamente a 80°C, se introdujeron en atmósfera de nitrógeno una solución que contenía 3,5 milimoles de $\text{Al}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}_3$ en 150 cc de tolueno anhidro y una solución que contenía 0,7 milimoles de $\text{Zr}(\text{O}-\text{nC}_3\text{H}_7)_4$ en 150 cc de tolueno anhidro.

10. Se procedió luego tal como se ha descrito en el Ejemplo 1, salvo que se usó una presión constante de etileno de 10 atmósferas. Al cabo de 30 minutos se interrumpió la reacción de oligomerización y, actuando de la manera ordinaria, se aislaron 81 gramos de una mezcla de alfa-olefinas lineales comprendidas en el intervalo de C_4 a C_{30} . La mezcla mostró la distribución siguiente (% en peso):

15.	C_4	= 8.2
	C_6	= 7.8
	C_8	= 5.4
	C_{10}	= 12.4
	C_{12}	= 12.2
20.	C_{14}	= 12.0
	C_{16}	= 9.4
	C_{18}	= 7.6
	C_{20}	= 7.1
	C_{22}	= 5.7

= 13 =

383546



C_{24}	= 4.5
C_{26}	= 3.4
C_{28}	= 2.7
C_{30}	= 1.6

5. En esta mezcla no se mostró la presencia de polietileno de peso molecular alto.

EJEMPLO 9

10. Se repitió el Ejemplo anterior, pero manteniendo en este caso la autoclave a una temperatura termostáticamente estabilizada de 50°C; además, en calidad de disolvente, se utilizó benceno en lugar de tolueno.

15. Se interrumpió la reacción al cabo de 30 minutos y, procediendo tal como se ha descrito antes, se obtuvieron 73 gramos de una mezcla de alfa-olefinas lineales comprendidas en el intervalo de C_4 a C_{30} , la cual presentaba una composición como la expuesta en el Ejemplo anterior. No parece existir ningún polietileno de peso molecular alto.

EJEMPLO 10

20. Se repitió el Ejemplo 4, pero con la autoclave calentada a una temperatura estabilizada termostáticamente de 110°C. Además, se utilizó en calidad de disolvente

2-3-73

= 14 =



383546

n-octano en lugar de h-heptano. Al final de la reacción de oligomerización, que duró 2 horas, se aislaron 5,5 g de una mezcla de alfa-olefinas lineales comprendidas en el intervalo de C_4 a C_{16} , la cual mostraba la distribución siguiente

5. (% en peso):

C_4	=	27.6
C_6	=	20.7
C_8	=	17.3
C_{10}	=	15.8
10. C_{12}	=	10.4
C_{14}	=	6.8
C_{16}	=	3.4

Del producto de la reacción se aislaron además 7,5 gramos de polietileno de peso molecular alto.

15. EJEMPLO 11

20. Se repitió el Ejemplo 1, pero utilizando en este caso 3,5 milimoles de $Al_2(C_2H_5)_3Br$ en lugar $Al_2(C_2H_5)_3Cl_3$ y 0,7 milimoles de $Zr(O-n-C_3H_7)_4$. Se adoptó además una presión constante de etileno de 10 atmósferas. Al cabo de 30 minutos se detuvo la reacción de oligomerización y, procediendo de la manera ordinaria, se aislaron 33,5 g de una mezcla de alfa-olefinas lineales comprendidas en el intervalo de C_4 a C_{32} la cual tenía la distribución siguiente (% en peso):

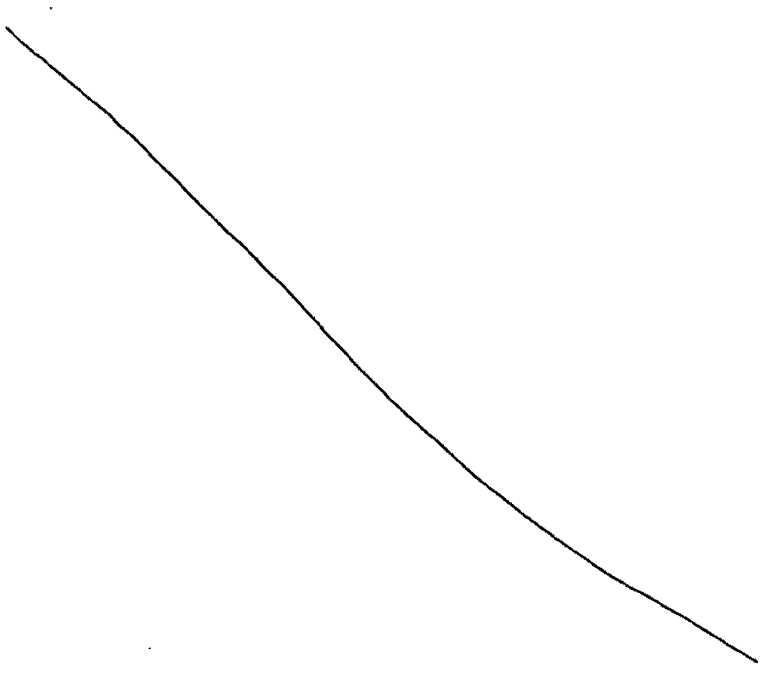
= 15 =

383546



	C_4	= 10.3
	C_6	= 10.7
	C_8	= 11.7
	C_{10}	= 11.6
5.	C_{12}	= 10.8
	C_{14}	= 9.4
	C_{16}	= 7.1
	C_{18}	= 6.8
	C_{20}	= 5.1
10.	C_{22}	= 4.1
	C_{24}	= 3.8
	C_{26}	= 3.4
	C_{28}	= 2.7
	C_{30}	= 1.7
15.	C_{32}	= 0.8

No existia polietileno de peso molecular alto.



2+3+73

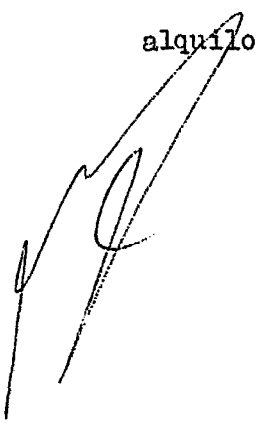
= 16 =

383546



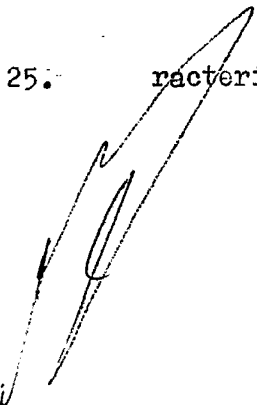
REIVINDICACIONES

Descrito el objeto del presente invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de patente italiana nº 21967 A/69 del 12.9.69.

5. 1. Procedimiento para la oligomerización de etileno para formar alfa-olefinas lineales de 4 a 40 átomos de carbono, caracterizado por ponerse en contacto el etileno con catalizadores preparados por reacción de un compuesto organometálico de aluminio, que tenga a lo menos un enlace de aluminio-
10. -halógeno, con un compuesto orgánico de zirconio.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que los compuestos orgánicos de zirconio utilizados como componentes de catalizador tienen la fórmula general: $Zr(OR)_m (NR_2)_n X_p$, en la que R es un grupo orgánico cualquiera, X es un halógeno, m y n son cada uno un número entero por valor de 1 a 4 o también cero, p es un número entero por valor de 1 a 3 o también cero y m , n y p son tales que $m+n+p = 4$.
15. 3. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado en que los compuestos de zirconio de la fórmula general: $Zr(OR)_m (NR_2)_n X_p$, R es un grupo orgánico elegido en el grupo que comprende: alquilo, arilo, alquilarilo, aralquilo, cicloalquilo y $CH_3-CO-CH=C-CH_3$.
20. 4. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3,
- 

383546



5. caracterizado en que el compuesto organometálico de aluminio que contiene halógeno se elige entre los monohaluros de alquilaluminio o arilaluminio, los dihaluros de alquilaluminio o arilaluminio, los sesquihaluros de alquilaluminio o arilaluminio y los monohaluros monoalcoholados de alquilaluminio o arilaluminio.
10. 5. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado en que la preparación del catalizador por reacción entre el compuesto organometálico de aluminio y el compuesto orgánico de zirconio se efectúa en presencia de etileno.
15. 6. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado en que la preparación del catalizador y la reacción sucesiva de oligomerización del etileno se efectúan a temperatura comprendida entre 0° y 200°C, pero preferentemente entre 30° y 150°C, y con presiones de etileno comprendidas entre 0,1 y 200 atmósferas, pero preferentemente entre 10 y 100 atmósferas.
20. 7. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado en que la preparación del catalizador y la reacción sucesiva de oligomerización del etileno se efectúan en presencia de disolventes inertes, elegidos entre los hidrocarburos alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos, alquil-aromáticos y clorados, tanto saturados como insaturados.
25. 8. Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado por usarse, en concepto de diluentes, mezclas
- 

2-3-73
= 18 =

383546



alfa-olefínicas obtenidas de la oligomerización.

9. Procedimiento para la oligomerización de etileno para formar alfa-olefinas lineales".

5. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 18 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara,

Madrid, a 11 de Septiembre de 1970

p.a.

JAIME ISERN

Firmado: ROQUI SANZ HERRERO