

AÑO 1959

Expediente núm.



247297

REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

CERTIFICADO DE ADICION

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de

un **CERTIFICADO DE ADICION** en España,

a favor de

CHEMISCHE WERKE HULS AKTIENGESELLSCHAFT, de nacionalidad
alemana domiciliado en MARL (Kreis Recklinghausen)-Alemania
calle de núm.

por:

« MEJORAS INTRODUCIDAS

», en el objeto de la patente principal núm. 246.396

que fué concedida en de de 195 por

« PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE SESQUICLORUROS DE ALKIL-
ALUMINIO ».-

Nº 581

Agente Sr. Jaime Isern Miralles.



17 FEB

C E R T I F I C A D O

D E

A D I C I O N

247297

por "MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL N^o 246.396", por "Procedimiento para la preparación de sesquicloruros de alquil-aluminio", a favor de la firma alemana CHEMISCHE WERKE HULS AKTIENGESELLSCHAFT, domiciliada en Marl (Kreis Recklinghausen).- Alemania.

MEMORIA DESCRIPTIVA

El presente Certificado de Adición se refiere a mejoras introducidas en el objeto de la patente principal N^o 246.396 por "Procedimiento para la preparación de sesquicloruros de alquil-aluminio.

5. En la citada patente principal se reivindicó un procedimiento para la preparación de sesquicloruros de alquil-aluminio por transposición de aluminio metálico con cloruros de alquilo gaseosos a presión reducida, caracterizado porque se completa el aluminio metálico presente en la mezcla reaccional con aluminio fresco antes de que el primero se haya consumido totalmente.
10. Se ha encontrado que el citado procedimiento objeto de la patente principal puede ser ventajosamente desarrollado ulteriormente activando el aluminio recién incorporado.
15. La activación del aluminio metálico tiene lugar con



17FE
247297

- ayuda de materias conocidas para esta finalidad, como por ejemplo, mercurio, compuestos de mercurio, bromo o yodo, y mediante tratamiento con bromuros o yoduros de alquilo. Con ventaja particular se utilizan bromuros y yoduros de metilo y de etilo, y bromo y yodo elementales. Al efecto, es suficiente aplicar estas materias en cantidades de 0.001 a 1, preferentemente de 0.01 a 0,1 % en moles, referidos a aluminio metálico. Las cantidades reducidas de bromo o yodo que llegan así en los sesquicloruros de alquilo-aluminio, no tienen importancia, por regla general, en el empleo ulterior de manera que no es necesaria una eliminación.
5. Como cloruros de alquilo se utilizan, preferentemente, cloruro de metilo y cloruro de etilo. Como aluminio metálico se utiliza, preferentemente, polvo de aluminio; pero también se puede utilizar virutas de aluminio, granulados de aluminio o menudo de aluminio. La transposición es llevada a cabo a una temperatura entre 0 y 120°, preferentemente entre 40 y 80°. Al arrancar la reacción, debe ser llevada la mezcla a esta temperatura. Puesto que la reacción es intensamente exotérmica, se mantiene la temperatura deseada mediante enfriamiento. Puede ser ventajoso llevar a cabo la transposición en presencia de un diluyente inerte. Diluyentes apropiados son, por ejemplo, hidrocarburos alifáticos o cicloalifáticos saturados, como hexano, ciclohexano e isopropilciclohexano, que son utilizados en cantidades de un 10 al 200%, referido al sesquicloruro de alquilo-aluminio que se va originando. Por presión reducida se entiende, preferentemente, aproximadamente la presión atmosférica sobre poco más o menos. Al operar con un diluyente que presenta un bajo punto de ebullición es conveniente una ligera sobrepresión.
10. 15. 20. 25. 30.



247297

Esta, no obstante, no debe exceder por regla general de un máximo de 5 atmósferas efectivas, aproximadamente. También al operar sin diluentes es conveniente una insignificante sobrepresión de una 0,5 ats. efs., poco mas o menos, para

5. impedir que pueda penetrar aire en los aparatos. Eventualmente se puede operar un una torre reaccional con aluminio en reposo, aunque resulta mas ventajoso el empleo de un recipiente agitador que mueva toda la mezcla reaccional.

10. Una vez puesta en marcha la transposición de modo en sí conocido, mediante activación del aluminio con mercurio, por ejemplo, compuestos de mercurio o yodo, y tratamiento con bromuros de alkilo, como bromuro de metilo, bromuro de etilo, a temperaturas entre 0 y 120°, se incorporan en la mezcla de transposición los cloruros de alkilo en tal cantidad que

15. solo se consume aproximadamente de un 50 a un 99%, preferentemente de un 80 a un 9%, del aluminio metálico. Se puede extraer entonces el sesquicloruro de alkilo-aluminio formado, eventualmente después de interrumpir la adición de cloruro de alkilo y después de la sedimentación del aluminio.

20. Ventajosamente solo se extrae tanto sesquicloruro de alkilo-aluminio que el aluminio remanente forma con este sesquicloruro, incluso después de la adición del aluminio fresco, todavía una mezcla apta para la agitación. Se adiciona, juntamente con el aluminio fresco, o continuamente en porciones,

25. el compuesto del bromo o yodo y/o bromo y/o yodo en la cantidad indicada. Entonces arranca la reacción con la incorporación ulterior de cloruros de alkilo gaseosos, también a temperaturas muy inferiores a 80°, inmediatamente y sin demora alguna. Se deja entonces transcurrir ulteriormente la trans-

30. posición, hasta que se haya consumido el aluminio recién



247297

- incorporado en la reacción, si bien una cantidad correspondiente al aluminio primitivamente presente haya quedado sin consumir. Entonces es extraído el sesquicloruro de alquiloaluminio formado, del modo antes descrito. Estas operaciones
5. pueden ser repetidas potestativamente las veces que se quiera, con empleo de aluminio fresco.
- Con el mismo buen resultado se puede también adicionar el aluminio metálico y el compuesto del bromo o del yodo y/o del bromo y/o del yodo, de modo totalmente continuo durante
10. la transposición, mientras que se extrae del mismo modo el sesquicloruro de alquiloaluminio formado liberándolo del aluminio metálico suspendido que es entonces introducido otra vez en el procedimiento, juntamente con el aluminio fresco. No obstante, este modo operatario no produce generalmente ven-
15. tajas particulares, sobre todo porque la incorporación del aluminio metálico en atención a la inflamabilidad espontánea de los sesquicloruros de alquiloaluminio requiere un gasto considerable en aparatos.
- La activación del aluminio fresco, es decir, recién intro-
20. ducido, hace posible llevar a cabo la transposición con cloruros de alquilo gaseosos a temperaturas mas bajas que las empleadas en el procedimiento tratado en la patente principal. A consecuencia de ello se obtienen sesquicloruros de alquiloaluminio que están libres de impurezas molestas por compues-
25. tos con contenidos mas elevados en halógeno.
- EJEMPLO.- En una caldera reaccional de 150 litros de ca-
- bida, son incorporados bajo nitrógeno como gas protector, 35
- kg. de sesquicloruro de etiloaluminio y 27 kg. de polvo de
- aluminio. Se adicionan 10 g. de yodo y 1 kg. de bromuro de e-
30. tilo y se calienta la caldera cerrada bajo agitación paulati-



247297

- namente a 70°. Entonces, con caldera abierta protegida por una inmersión contra la atmósfera, se empieza con la incorporación de cloruro de etilo, manteniendo por enfriamiento la temperatura a 80-90°. Del cloruro de etilo que se transpone totalmente son incorporados el 90% de la cantidad teóricamente necesaria para 27 kg. de aluminio, o sean 87 kg.; entonces se para la agitación. En la caldera quedan sin transponer aproximadamente un 10% de los 27 kg. de aluminio incorporados, o sean 2,7 kg. Después del enfriamiento se deja que el aluminio se deposite y se separa el sesquicloruro de etilo-aluminio formado.

- Se incorporan nuevamente en la caldera 27 kg. de aluminio, 50 g. de bromuro de etilo y 10 g. de yodo; se calienta a 55°, se comienza con la introducción de cloruro de etilo y se mantiene, mediante enfriamiento, la temperatura a 55°. La reacción se inicia vivamente; se incorpora la cantidad (96,8 kg.) de cloruro de etilo calculada para 27 kg. de aluminio. Después del enfriamiento y de la sedimentación del aluminio es separado el sesquicloruro de etilo-aluminio formado, con un rendimiento de más del 98% (122 kg.). La transposición puede ser repetida con empleo de un aluminio puro, prácticamente con frecuencia potestativa.

N O T A

- Hecha la descripción del presente invento se hace constar, que esta solicitud se acoge a los beneficios de prioridad de la solicitud de patente alemana N° © 17 728 IVb/12 o, depositada el 24 de Octubre de 1958, y que se declaran como



247297

nuevas y de propia invención las reivindicaciones siguientes:

5. 1.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal Nº 246.396 por "Procedimiento para la preparación de sesquicloruros de alquil-aluminio", cuyo procedimiento consiste en transponer aluminio metálico con cloruros de alquilo gaseosos a presión reducida, caracterizadas porque se activa el aluminio recién incorporado.
10. 2.- Mejoras, según la reivindicación 1, caracterizadas porque se lleva a cabo la activación del aluminio recién adicionado con bromuros, o bien yoduros de alquilo, o bien y/o bromo o y/o yodo, en cantidades de un total de 0.001 a 1 % en moles referidos a aluminio metálico.
15. 3.- Mejoras, según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizadas porque se opera en presencia de un diluyente inerte.
- 3.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal Nº 246.396 por "Procedimiento para la preparación de sesquicloruros de alquil-aluminio".

Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de seis hojas foliadas y mecanografiadas por una sola cara.

Madrid, a 17 de Febrero de 1959.

CHEMISCHE WERKE HULS AKTIENGESELLSCHAFT.

p. a.

JOSE IBERN MIRALLES