



285298

285298

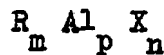
P A T E N T E
D E
I N V E N C I O N

por "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE HALUROS DE ALKIL-
-ALUMINIO", a favor de la firma italiana MONTECATINI, Società
Generale per l'Industria Mineraria e Chimica, domiciliada en
MILANO (Italia), Largo G. Donegani 1-2.

MEMORIA DESCRIPTIVA

Objeto de este invento es un nuevo método para
preparar haluros de alkil-aluminio comprendidos en la
fórmula general

5.



donde R es alkilo

X es halógeno,

m y n son cada uno un número entero por valor de

10.

1 a 3 y además

285298

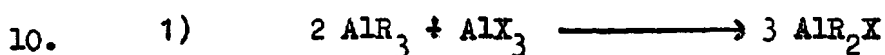
20 F



$m + n = 3$ cuando $p=1$, mientras que $m+n=6$ cuando $p=2$.

5. Tales compuestos organometálicos de aluminio se emplean extensamente como componentes de los catalizadores estereoespecíficos para la polimerización de olefinas, y en consecuencia se han ideado varios métodos para prepararlos.

Hasta aquí el más provechoso de estos métodos ha sido el que se basa en la reacción:

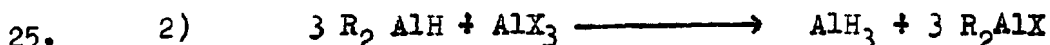


donde R y X tienen el significado expuesto antes.

15. Variando las proporciones entre AlR_3 y AlX_3 , pueden obtenerse todos los haluros de alquil-aluminio.

Sin embargo, para aplicar dicho método debe disponerse de tri-haluros de aluminio perfectamente anhidros, lo cual es bastante difícil a causa de su higroscopicidad.

20. Otro método conocido para preparar haluros de alquil-aluminio consiste en esencia en hacer reaccionar monohidruros de dialkil-aluminio con tri-haluros de aluminio según la ecuación:



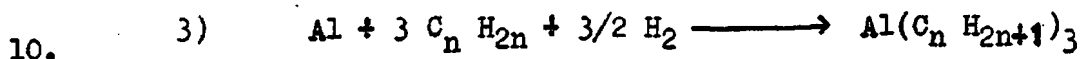
En comparación con el precedente, este método presenta la ventaja de emplear como material de partida

285298 FEB.



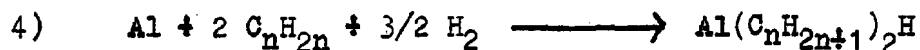
un hidruro que es el producto intermediario en la preparación de los trialkilos de aluminio, de manera que se evita el segundo paso de la síntesis de dichos compuestos organometálicos.

5. En efecto, se sabe que cuando la reacción para preparar tri-alkilos de aluminio a base de aluminio, olefina e hidrógeno:



se efectúa con exceso de aluminio e hidrógeno, mientras se introduce poco a poco el etileno, se produce la síntesis parcial

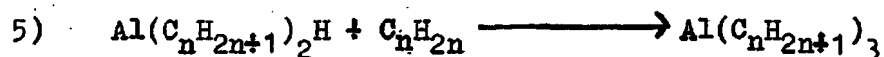
15.



20.

El monohidruro de dialkil-aluminio reacciona consecutivamente con más olefina, mientras se convierte en trialkil-aluminio según la ecuación:

25.



30.

No obstante, el método 2) conocido para preparar haluros de alkil-aluminio presenta, respecto al método 1), el inconveniente de que da únicamente un mol de haluro de

285298

20

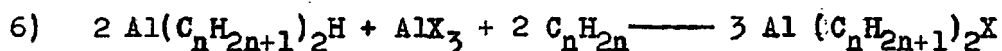


alkilo por mol de alkil-aluminio introducido.

Ahora hemos descubierto un nuevo método para la preparación de los haluros de alkil-aluminio que combina las ventajas de los métodos conocidos antes mencionados sin presentar sus inconvenientes.

5.

Dicho método consiste en esencia en hacer reaccionar monohidruro de dialkil-aluminio con tri-haluro de aluminio y una olefina, según la ecuación:



10.

Variando convenientemente las proporciones entre el monohidruro y el tri-haluro de aluminio, pueden obtenerse todos los haluros de alkil-aluminio.

15.

En particular pueden obtenerse los siguientes haluros de alkil-aluminio, en los que los grupos alquílicos contienen de 2 a 4 átomos de carbono: monohaluros de dietil-, dipropil-, di-n-butil- y di-isobutil-aluminio; sesquihaluros de etil-, propil-, n-butil- e isobutil-aluminio; y dihaluros de monoetil-, monopropil-, mono-n-butil- y mono-isobutil-aluminio.

20.

La proporción entre el monohidruro y la olefina es siempre constante e igual a 1:1 en moles.

25.

Como se ha dicho antes, este procedimiento combina en sí las ventajas de los métodos más provechosos de la técnica conocida, a saber: a) posibilidad de obtener a base de un mol de alkil-aluminio una pluralidad de moles de haluro de alkil-aluminio, y b) posibilidad de emplear como alkil-aluminio de partida el monohidruro y evitar así el segundo paso de la síntesis de los tri-alkilos.

En el caso particular de que la olefina sea etileno, otra ventaja del procedimiento según este invento ha de tenerse en cuenta en comparación con el método 1) de la técnica conocida.

30.

En efecto, se ha observado que cuando el trialkilo



285298

- de aluminio se prepara a base de aluminio, etileno e hidrógeno conforme a las reacciones 3), 4) y 5), el etileno tiende a añadirse a los radicales de etilo ya unidos al aluminio, para originar la formación de alquilos de aluminio superiores.
- 5.
- Dicha tendencia aumenta gradualmente, ya que, a causa de la reacción entre el hidruro y el etileno, se incrementa la cantidad presente de trietilo de aluminio. De ahí la ventaja de interrumpir la reacción en el momento
10. de la formación del hidruro, sin proseguir la alquilación hasta el trietilo de aluminio, de modo que se obtenga como etil-aluminio de partida un producto fundamentalmente libre de alquilos de aluminio superiores.
- El monohidruro obtenido según la reacción 4)
15. contiene, como única impureza, cantidades más o menos grandes del correspondiente trialkilo de aluminio. Este compuesto, sin embargo, no puede considerarse una impureza en relación con el procedimiento según este invento, por cuanto también los propios trialkilos de aluminio reaccionan, en las condiciones de reacción que más adelante se
20. detallan, con los trihaluros de aluminio, según la reacción 1), para dar los deseados haluros de alquil-aluminio.
- El monohidruro de dialkil-aluminio preparado según la reacción 4) puede por lo tanto emplearse como tal, sin tener que someterlo a ningún proceso de depuración, que
25. pesaría desfavorablemente sobre la economía del procedimiento.
- De todos los modos, es evidente que el procedimiento objeto de este invento puede aplicarse a cualquier monohidruro de dialkil-aluminio, sea cual sea el modo como se
30. obtenga.



285298

5. Las condiciones óptimas para efectuar la reacción según este invento prevén el mezclar el trihaluro de aluminio con el monohidruro de dialkil-aluminio a temperatura ambiente, calentar la mezcla a 50° - 100°C, y de preferencia a unos 60°C, por un tiempo que varía según la temperatura adoptada, y añadir la olefina bajo presión de 1 a 20 atmósferas, todavía a 50-100°C, y de preferencia a 70 - 85°c.

10. De acuerdo con lo que se ha manifestado antes, se prefiere no mezclar directamente la olefina con el hidruro y el trihaluro de aluminio, para evitar que este último catalice la polimerización catiónica de una porción de la olefina.

15. Los ejemplos que siguen se dan a título de ilustración y en ningún caso deben entenderse como limitativos del alcance del procedimiento a que se refiere este invento.

E J E M P L O 1.

20. En autoclave mantenida bajo atmósfera de nitrógeno y equipada con agitador de palas verticales, camisa termométrica, manómetro, válvulas y camisa de circulación de aceite para mantenerla en estado termostático, se cargan a 100°C, bajo 200 atmósferas y actuando en exceso de aluminio e hidrógeno primeramente 318 g de $AlCl_3$ (2,38 moles) y luego 435 g de un producto preparado a base de aluminio, etileno e hidrógeno. Este producto muestra un contenido de aluminio del 29,7% (igual a 4,8 gramos-átomos de aluminio). Por consiguiente se presenta un producto que está constituido fundamentalmente por Et_2AlH ($Et=C_2H_5$).

30. Después de mezclar ambos productos, se calienta la autoclave a 70°C, agitando, y se la mantiene a esta temperatura, bajo atmósfera de nitrógeno y siempre agitando,

285298



5. durante 1 hora. A continuación se introduce por una válvula etileno, de modo continuo, mientras se mantiene en la autoclave una presión de 1-2 atmósferas al principio y de 5 atmósferas después, en un total de 6 horas. Después del enfriamiento, se descarga la autoclave y se destila el producto en alto vacío para obtener 764 g de líquido destilado límpido. En el análisis se comprueba los siguientes componentes: aluminio, 21,7%; cloro, 28,7%; por descomposición con alcohol 2-etilhexílico, se desprenden 363 mln/g de un gas que está constituido, en moles, por 99% de etano, 0,8% de butano y 0,2% de hidrógeno. Por lo tanto, se produce monocloruro de dietil-aluminio (aluminio teórico: 22,4%; cloro teórico: 29,4%; gas desprendido teórico: 372 mln/g).

15.

E J E M P L O 2.

20. En un matraz de vidrio de 3 cuellos, inmerso en baño de aceite y equipado con agitador, refrigerador de reflujo, camisa termométrica, tubo para la admisión de gas y embudo de llave, se introducen, bajo atmósfera de nitrógeno, 40,5 g de $AlCl_3$ (0,303 moles). Del embudo de llave se dejan caer 51,2 g de Et_2AlH , preparado como se ha descrito en el ejemplo 1, con 29,5% de aluminio (correspondiente a 0,56 gramos-átomos de aluminio).

25.

30. Se agita durante 30 minutos; la temperatura interna se remonta despacio de 20°C a 30°C y luego vuelve a bajar. El $AlCl_3$ se disuelve lentamente en el Et_2AlH , y se forma una masa homogénea, muy viscosa. A continuación se calienta, agitando, hasta 70°C, se produce el vacío en la instalación y luego se pasa etileno de modo que lama continuamente la superficie de la masa viscosa agitada,



236298

mientras se mantiene en la instalación una sobrepresión de etileno de 10 a 15 cm de Hg. Se actúa a 70°C durante 32 horas y a 85°C durante 24 horas más.

Al final de la prueba, el producto gelatinoso

5. se ha transformado en un líquido móvil e incoloro, que se destila en alta vacío. Se obtienen 69 g de producto destilado, que presenta las características analíticas siguientes: aluminio, 24,62%; cloro, 29,23%; por descomposición con alcohol 2-etilhexílico se desprenden 336 ml/g
10. de un gas constituido, en moles, por 98% de etano y 2% de butano. Por lo tanto, el producto está compuesto en esencia por Et_2AlCl .

E J E M P L O 3.

15. Actuando con las modalidades que se han descrito en el ejemplo 1, se cargan en una autoclave 110 g de AlCl_3 (0,825 moles) y 150 g de Et_2AlH , diluidos en 400 cc de heptano anhidro. El compuesto organometálico, preparado tal como se ha expuesto en el ejemplo 1, contiene 29,45% de aluminio (o sea 1,64 gramos-átomos de aluminio)
20. y por descomposición con alcohol 2-etilhexílico desprende un gas que está constituido, en moles, por 33% de hidrógeno, 2,4% de butano y el resto etano. Después de mezclar los reactivos, se lleva la mezcla a 60°C, se la calienta con agitación en medio de nitrógeno hasta 60°C durante 1 hora
25. y luego se la lleva a 70°C y se carga etileno, mientras se mantiene una presión que varía entre 4 y 5 atmósferas, durante 6 horas.

30. Se descarga la mezcla, se evapora el hexano y luego se le destila en alto vacío, para obtener 270 g de producto destilado, que presenta las características ana-



líticas siguientes: aluminio, 21%; cloro, 29,65%; por
descomposición con alcohol 2-etilhexílico se desprenden
348 mln/g de un gas que está constituido, en moles, por
98,5% de etano y 0,8% de butano. En consecuencia, el pro-
ducto consta fundamentalmente de Et_2AlCl .

EJEMPLO 4.

Con las modalidades que se han descrito en el ejem-
plo 1, se cargan en autoclave, bajo nitrógeno, 302 g de
 AlCl_3 (2,26 moles). Se calienta a 60°C, con agitación,
y se cargan rápidamente 430 g de un producto que contiene
28,6% de aluminio (= 4,55 g-átomos de aluminio) y que se
ha preparado por reacción entre aluminio, hidrógeno y
etileno, en defecto de este último reactivo, a 100°C y
200 atmósferas. Por descomposición con alcohol 2-etilhexí-
lico, este producto desprende un gas constituido por
30,5% de hidrógeno, 2% de butano y el resto etano. Por
lo tanto, el producto es fundamentalmente Et_2AlH . Después
de la introducción del producto metaloorgánico, se le agita
bajo nitrógeno durante 15 minutos, a 60°C, y luego se pasa
etileno; se actúa entre 60° y 70°C durante 1 hora, mientras
se mantiene en la autoclave una presión constante de
10 atmósferas; a continuación se actúa a 75°C y 15 atmós-
feras durante 90 minutos más.

El producto descargado de la autoclave se desti-
la en alto vacío para obtener 770 g de un destilado que
presenta las características analíticas siguiente: alumi-
nio, 21,9%; cloro, 29,2%, por descomposición con alcohol 2-etil-
hexílico se desprenden 372 mln/g de un gas constituido, en mo-
les, por 96% de etano, 1,5% de butano y 2,5% de hidrógeno.
En consecuencia, el producto consta en esencia de Et_2AlCl .



283298

EJEMPLO 5.

5. En una autoclave se cargan bajo atmósfera de nitrógeno 310 g de $AlCl_3$ (2,33 moles) y 450 g de Et_2AlH con 28% de aluminio (o sea que contiene 4,67 g-átomos de aluminio). Se calienta, con agitación y en medio de nitrógeno, hasta 60°C y se carga etileno a 10 atmósferas, mientras se utiliza el calor de la reacción para elevar la temperatura hasta 75°C. Se actúa durante 1 hora a dicha temperatura y con estas condiciones de presión y luego

10. se asciende hasta 95°C y se agita a esta temperatura durante 4 horas más, mientras se mantiene una presión de etileno de 15 atmósferas.

15. El producto descargado desprende, al ser descompuesto con alcohol 2-etilhexílico, 347 mln/g de un gas constituido, en moles, por 97% de etano, 1,7% de butano y 1,2% de hidrógeno. A continuación se destila el producto, con lo que se obtienen 800 g de un líquido límpido, de la composición siguiente: aluminio = 22%, cloro = 28,7%;

20. por descomposición con alcohol 2-etilhexílico desprende un gas que contiene 96,7% de etano y 1,4% de butano. Está constituido, por lo tanto, por Et_2AlCl . El rendimiento, con relación al aluminio y al cloro que se han cargado, es de 93%. El residuo de la destilación está compuesto por 63 g de un producto que, al ser descompuesto con

25. alcohol 2-etilhexílico, desprende 290 mln/g de un gas que consta, en moles, de 72% de etano, 14% de butano y 12,5% de hidrógeno.

EJEMPLO 6.

30. Se cargan en autoclave, bajo atmósfera de nitrógeno, 345 g de $AlCl_3$ (2,6 moles) y una mezcla, pre-



líticas siguientes: aluminio, 21%; cloro, 29,65%; por descomposición con alcohol 2-etilhexílico se desprenden 348 mln/g de un gas que está constituido, en moles, por 98,5% de etano y 0,8% de butano. En consecuencia, el producto consta fundamentalmente de Et_2AlCl .

E J E M P L O 4.

Con las modalidades que sehan descrito en el Ejemplo 1, se cargan en autoclave, bajo nitrógeno, 302 g de AlCl_3 (2,26 moles). Se calienta a 60°C , con agitación, y se cargan rápidamente 430 g de un producto que contiene 28,6% de aluminio (= 4,55 g-átomos de aluminio) y que se ha preparado por reacción entre aluminio, hidrógeno y etileno, en defecto de este último reactivo, a 100°C y 200 atmósferas. Por descomposición con alcohol 2-etilhexílico, este producto desprende un gas constituido por 30,5% de hidrógeno, 2% de butano y el resto etano. Por lo tanto, el producto es fundamentalmente Et_2AlH . Después de la introducción del producto metalorgánico, se le agita bajo nitrógeno durante 15 minutos, a 60°C , y luego se pasa etileno; se actúa entre 60° y 70°C durante 1 hora, mientras se mantiene en la autoclave una presión constante de 10 atmósferas; a continuación se actúa a 75°C y 15 atmósferas durante 90 minutos más.

El producto descargado de la autoclave se destila en alto vacío para obtener 770 g de un destilado que presenta las características analíticas siguientes: aluminio, 21,9%; cloro, 29,2%; por descomposición 2-etilhexílico se desprenden 372 mln/g de un gas constituido, en moles, por 96% de etano, 1,5% de butano y 2,5% de hidrógeno. En consecuencia, el producto consta en esencia de Et_2AlCl .



285298

- parada para este fin, de AlEt_3 y Et_2AlH , constituido por 222 g de AlEt_3 y 323 g de un producto, en esencia Et_2AlH , análogo al empleado en el ejemplo 5. En la mezcla de ambos compuestos organometálicos se presentan por lo tanto
5. 5,27 gramos-átomos de aluminio. Se calienta la mezcla a 60°C , se la mantiene en agitación en atmósfera de nitrógeno a dicha temperatura, durante 1 hora, y luego se carga etileno, primeramente a presión baja y aprovechando el calor de la reacción para llegar a los 75°C ; esta temperatura se mantiene, bajo presión constante de 15 atmósferas, durante 3 horas. El producto descargado de la
10. autoclave se destila en alto vacío, con lo que se obtienen 770 g de un líquido límpido, que presenta las características analíticas siguientes: aluminio, 22%; cloro, 28,9%; por descomposición con alcohol 2-etilhexílico se desprenden 350 mln/g de un gas compuesto, en moles, por 95,7% de etano, 2% de butano y 0,5% de hidrógeno. Por lo tanto, está constituido fundamentalmente por Et_2AlCl .
- 15.

E J E M P L O 7.

20. Se cargan en autoclave, bajo nitrógeno, 170 g de AlCl_3 (1,28 moles), junto con 397 g de un producto preparado a base de aluminio, hidrógeno e isobuteno, mientras se actúa, en defecto de este último reactivo, a 120°C y 200 atmósferas; este producto muestra un contenido de aluminio del 17,85% y, al ser descompuesto con alcohol 2-etilhexílico, desprende 422 mln/g de un gas compuesto, en moles, por 33% de hidrógeno, 63% de isobutano y 23% de n-butano. Por lo tanto, está constituido en esencia por monohidruro de diisobutil-aluminio, en el que se presentan 2,62 gramos-átomos de aluminio. Se calienta la autoclave a 60°C , bajo nitrógeno y agitando,
- 25.
- 30.



1963

285298

- y luego se cargan despacio 440 g de isobuteno. Se eleva la temperatura hasta 75°C y se agita a esta temperatura durante 3 horas. El producto descargado se destila para obtener 590 g de un líquido límpido, que presenta las características analíticas siguientes: aluminio, 15%; cloro, 20,4%; por descomposición con alcohol 2-etilhexílico, desprende 244 mln/g de un gas con la composición molar siguiente: isobutano, 97%; n-butano, 0,5%; hidrógeno, 0,7%. Por lo tanto, el producto está constituido en esencia por monocloruro de diisobutil-aluminio (aluminio teórico: 15,2%; cloro teórico: 20,1%; gas desprendido en teoría = 254 ml/g).

E J E M P L O 8.

- Se cargan en autoclave, bajo atmósfera de nitrógeno, 210 g de $AlBr_3$ (0,79 moles), junto con 150 g de un producto constituido en esencia por Et_2AlH con 28,6% de aluminio (existen, por lo tanto, 158 gramos-átomos de aluminio), preparado a base de aluminio, hidrógeno y etileno, mientras se actúa, en defecto de este último reactivo, a 100°C y 200 atmósferas. Se calienta a 60°C, manteniendo la mezcla en agitación en medio de nitrógeno, durante 1 hora, a dicha temperatura; luego se carga etileno, primeramente a presión baja y dejando que la temperatura suba hasta 75°C, y después a 15 atmósferas.
- La operación completa de añadir etileno dura 2 horas y 30 minutos. El producto descargado se destila en alto vacío, con lo que se obtienen 380 g de un líquido límpido, que presenta las características analíticas siguien-



285298

- tes: aluminio, 15,6%; bromo, 46,7%; por descomposición con alcohol 2-etilhexílico se desprenden 275 mln/g de un gas que está compuesto, en moles, por 98,5% de etano, 1,2% de butano y 0,3% de hidrógeno. Por lo tanto,
5. el producto está constituido fundamentalmente por Et_2AlBr (cantidad teórica de aluminio: 16,36%; de bromo, 48,47%).

E J E M P L O 9.

10. Se cargan en autoclave, bajo atmósfera de nitrógeno, 210 g de AlI_3 (1,25 moles) y 231 g de un producto con un contenido de 28,6% de aluminio, constituido en esencia por Et_2AlH y preparado a base de aluminio, hidrógeno y etileno, en defecto de este último reactivo; dicho producto desprende,
15. al ser descompuesto con alcohol 2-etilhexílico, 678 mln/g de un gas compuesto, en moles, por 30% de hidrógeno, 67% de etano y 2% de butano. En este producto existen 2,45 gramos-átomos de aluminio. Se calienta a 60°C, bajo atmósfera de nitrógeno,
20. se agita a dicha temperatura durante 1 hora y luego se carga etileno, primeramente a baja presión durante 1 hora, mientras se eleva la temperatura hasta 75°C, y luego a 15 atmósferas; la adición completa
25. del etileno dura 2 horas y 30 minutos. El producto descargado se destila en alto vacío para obtener 708 g de un líquido límpido, que presenta las características analíticas siguientes: aluminio, 12,55%; yodo, 57,3%; por descomposición con alcohol 2-etilhexílico
30. se desprenden 207 mln/g de un gas con la composición

= 14 =

285298



molar siguiente: etano, 98,5%; butano, 1,3%; hidrógeno, 0,2%. En consecuencia, el producto está constituido en esencia por Et_2AlI (aluminio teórico: 12,7%; yodo teórico: 59,8%).

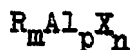


NOTA

285298

Descrito el objeto de la invención, se declara nuevas las siguientes reivindicaciones, con prioridad italiana nº 3389/62 del 21 de febrero de 1962:

1. Un procedimiento para la preparación de haluros de alquil-aluminio pertenecientes a la fórmula general



5.

donde R = alquilo,

x = halógeno,

m y n = número entero por valor de 1 a 3, y

$m + n = 3$ cuando $p=1$, y $m+n = 6$ cuando $p=2$,

10.

caracterizado porque comprende el hacer reaccionar un monohidruro de dialkil-aluminio con trihaluro de aluminio y una olefina.

15.

2. Un procedimiento conforme a lo definido en la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que se efectúa en dos pasos distintos: a) mezcla del monohidruro de dialkil-aluminio con el trihaluro de aluminio; b) adición de la olefina, bajo presión, a la mezcla obtenida en el paso a).

20.

3. Un procedimiento conforme a lo definido en la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que el trihaluro de aluminio se añade al monohidruro de dialkil-aluminio



285298

en cantidad estequiométrica, que varía según el haluro de alquil-aluminio que se desea.

5. 4. Un procedimiento conforme a lo definido en las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por el hecho de que el paso a) se efectúa a 50-100°C, y de preferencia a 60°C, bajo presión normal.
10. 5. Un procedimiento conforme a lo definido en las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por el hecho de que el paso b) se efectúa a 50-100°C, y de preferencia a 70-85°C, bajo presión de 1 a 20 atmósferas.
15. 6. Un procedimiento conforme a lo definido en la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que el monohidruro de dialkil-aluminio se emplea en mezcla con el trialquil-aluminio correspondiente.
20. 7. Un procedimiento conforme a lo definido en las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por el hecho de que el paso a) se efectúa en atmósfera de nitrógeno.
25. 8. Un procedimiento conforme a lo definido en las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por el hecho de que el monohidruro de dietil-aluminio se hace reaccionar con tricloruro de aluminio y etileno.
9. Un procedimiento conforme a lo definido en las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por el hecho de que comprende el hacer reaccionar monohidruro de diisobutil-aluminio, tricloruro de aluminio e isobuteno.

285298

20 FEB. 1963



10. Un procedimiento para la preparación de haluros de alquil-aluminio.

Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de 17 hojas, foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

5.

Madrid, a 20 de febrero de 1963

p.a.

JANE ISERN MIRALLES

R.P.