

CASE S.36/bis.



1963

288304

288304

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

por "UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR HALUROS DE ALQUIL-
-ALUMINIO", a favor de la firma italiana MONTECATINI,
SOCIETA GENERAL PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA, re-
sidente en MILANO (Italia).

MEMORIA DESCRIPTIVA

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





288304

donde R = alquilo con 2 a 10 átomos de carbono; X = halógeno; $m+n = 3$ cuando $p = 1$ y $m=n=3$ cuando $p=2$.

Estos compuestos organometálicos de aluminio

5. hallan amplio uso como componentes de catalizadores estereoespecíficos para la polimerización de olefinas.

Se conocen ya diversos métodos para su preparación los cuales se resumen seguidamente señalando los inconvenientes que restringen su aplicación práctica:

10. a) Reacción de un haluro de alquilo con aluminio en polvo o recortes de aluminio: este método permite obtener únicamente sesquihaluro de alquil-aluminio ($R_3Al_2X_3$), por lo que ha de efectuarse una deshalogenación parcial con sodio si tiene que prepararse monohaluro de dialquil-
15. -aluminio. El sodio, que se convierte en NaCl, no es recuperable.

b) Reacción de un haluro de alquilo con aleación de Al-Mg; se obtiene monohaluro de dialquil-aluminio, pero consumiendo grandes cantidades de magnesio.

20. c) Reacción de trialquil-aluminio con trihaluro de aluminio; variando las proporciones de los reactivos pueden obtenerse todos los haluros de alquil-aluminio. Sin embargo, para realizar este método es necesario que se disponga de trihaluros de aluminio perfectamente anhidros, lo
25. que es bastante difícil a causa de su higroscopicidad.

Ahora hemos descubierto, y este es el objeto del inven-



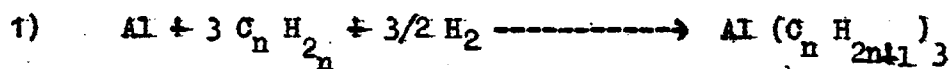
288334

to que aquí se expone, un nuevo procedimiento para preparar monohaluros y dihaluros de alquil-aluminio, el cual carece de los inconvenientes de la técnica conocida y consiste, en esencia, en hacer reaccionar un ácido halohídrico con un monohidruro de dialquil-aluminio.

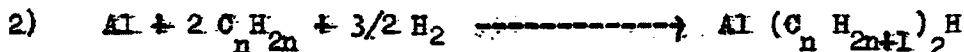
5.

Este compuesto se prepara, por ejemplo, como producto intermediario de la síntesis de los trialquilos de aluminio, a partir de aluminio, olefina e hidrógeno bajo presión, según métodos manifiestos en el ramo, en los que más bien que la reacción general,

10.



se efectúa la reacción parcial:



es decir, se opera con defecto de olefina.

15.

Ahora hemos descubierto que cuando se trata el monohidruro con un ácido halohídrico, se produce desprendimiento de gas, así como la formación de monohaluro o dihaluro de alquil-aluminio con rendimientos muy elevados.



288304

5.- El ácido halohídrico debe emplearse en cantidades estequiométricas con respecto al aluminio, o en ligero exceso. La reacción se desarrolla con facilidad a temperatura ambiente; por lo general, para llevar a término la reacción al calentamiento se efectúa de preferencia a 80-100°C, por un tiempo variable que depende del hidruro y del ácido que se empleen.

10. Puede actuarse a presión ordinaria, mientras se eliminan continuamente los productos gaseosos de la reacción, o bajo presión, en este último caso es provechoso purgar el reactor a intervalos para eliminar los productos de la reacción.

15. El ácido halohídrico gaseoso puede hacerse burbujear dentro del líquido, o bien puede hacerse que lama la superficie del líquido mantenido en agitación.

Puede actuarse sobre los hidruros de alquil-aluminio, sin modificar o sobre la solución de ellos en disolventes hidrocarburos.

20. Una ventaja de este procedimiento consiste en que permite, para la síntesis de monohaluros de alquil-aluminio, el uso de monohidruro de dialquil-aluminio, en vez de los dialquilos de aluminio, de los procedimientos conocidos (métodos "c" y "d" mencionados antes), con lo que se desarrolla la reacción parcial 2, más fácil y provechosa que la reacción general 1.

25.

Además, a causa del menor peso molecular del monohidruro respecto al trialquil-aluminio, puede obtenerse mayor cantidad en moles de compuestos organometálico, a



288304

igualdad de volumen, y por lo tanto un mayor rendimiento del reactor de síntesis.

5. Otra ventaja del procedimiento según este invento consiste en que el monohidruro de dialquil-aluminio, puede emplearse directamente, sin someterlo a ningún proceso de depuración, ya que el único producto secundario que se presenta en él en cantidades variables /según las modalidades de operación, pero siempre en porcentajes pequeños/ es el correspondiente trialquil-aluminio, que reacciona de manera análoga con el ácido halohídrico, como se revela en una solicitud copendiente de la peticionaria.
- 10.

- Es evidente, sin embargo, que el procedimiento de este invento puede aplicarse a cualquier monohidruro de dialquil-aluminio, cualquiera que sea la manera como se prepare.
- 15.

- Por último, debe observarse que por la reacción con el ácido halohídrico tanto los compuestos organometálicos concentrados como sus soluciones permanecen perfectamente límpidos, de modo que no precisa, para las aplicaciones prácticas, someter a destilación los productos obtenidos.
- 20.

Los ejemplos que siguen ilustran este invento sin limitar su alcance en ningún modo.

E J E M P L O 1.

25. En un matraz de vidrio de 4 cuellos y de 500 cc de capacidad, provisto de termómetro, condensador de reflujo, agitador y tubo para la admisión de gas, conectado por el lado del refrigerador a un contador de gas y mantenido bajo

288304



atmósfera de nitrógeno anhidro, se depositan 88 g de un producto preparado por reacción entre aluminio, etileno e hidrógeno, a 100° C y 150-200 atmósferas, actuando en defecto de etileno.

5. Dicho producto presenta un contenido de aluminio del 28,5%, de modo que aparece constituido por una mezcla de Et_2AlH ($\text{Et} = \text{C}_2\text{H}_5$) y Et_3Al , con 73% aproximadamente del primer producto.

10. Se hacen llegar 22 litros normales de HCl anhidro para que lama despacio la superficie de líquido, mantenido en agitación. Se produce un notable desprendimiento de calor, de modo que hay que enfriar el matraz inmergiéndolo en heptano frío, para mantener la temperatura interna al nivel de 20 a 25° C. Se desprenden alrededor de 21,6 litros normales de un gas que, por análisis cromatográfico gaseoso, muestra estar constituido por 80% de H_2 mientras el resto es etano con vestigios de butano.

15. Después de la adición de HCl, el líquido de la reacción es todavía límpido. Se le destila en alto vacío para obtener 105 g de un producto que da, en el análisis las características siguientes: Al, 21,85%; Cl, 30,2%; gas desprendido por descomposición con alcohol 2-etilhexílico: 343,6 centímetros cúbicos normales(gramo; este gas tiene la composición (determinada por cromatografía gaseosa): etano, 97,5%; H_2 , 1%; butano, 1,5%; y vestigios de otros hidrocarburos.

20. El producto está pues constituido en esencia por Et_2AlCl (contenido teórico de Al: 22,4%; contenido teórico



288304

de Cl: 29,4%; cantidad teórica de gas desprendido: 372 centímetros normales por gramo).

EJEMPLO 2.

- Empleando el equipo descrito en el Ejemplo 1,
5. se introducen en el matraz 55 g de Et_2AlH , compuesto que se ha obtenido destilando en alto vacío (0,02 mm de HG), en un destilador molecular de capa delgada, un producto de síntesis de aluminio, etileno e hidrógeno, a 100°C y 200 atmósferas, por defecto de etileno. Este producto muestra, después de
10. la destilación, un contenido de aluminio del 29,45% y por descomposición con alcohol 2-etilhexílico desprende un gas que está constituido por alrededor del 33% de H_2 , mientras el resto es etano con 2,4% de butano: así pues, está formado en esencia por Et_2AlH .
15. Mientras se opera según las modalidades descritas en el Ejemplo 1, o sea manteniendo la temperatura entre 20° y 25°C , se hacen leer el líquido, mantenido en agitación, 14,8 litros normales de HCl anhidro. Terminada la
20. adición de HCl, se calienta a 80°C durante 90 minutos. Se desprenden 15,7 litros normales de un gas que en el análisis por cromatografía gaseosa muestra estar formado por 86% de H_2 ; mientras el resto es etano con vestigios de butano.
- A continuación se destila en alto vacío para
25. obtener 70,7 g de un producto que manifiesta las siguientes características analíticas: Al, 22,6%; Cl, 31,65%; por descomposición con alcohol 2-etilhexílico se desprenden 350 centímetros cúbicos normales/gramo de un gas que, por



288304

análisis cromatográfico gaseoso, demuestra estar formado por 98,5% de etano, mientras el resto es butano con vestigios de hidrógeno. Por consiguiente, el producto está constituido en esencia por Et_2AlCl .

5. EJEMPLO 3.

10. En el equipo descrito en el Ejemplo 1, se introducen 60,5 g de Et_2AlH , que muestra las mismas características analíticas que el descrito en el Ejemplo 2 (correspondiente a 0,66 g(átomo de Al), y 116 g de heptano técnico anhidro. En la solución, bien agitada, se hacen burbujear unos 15,5 litros normales (correspondientes a unos 0,7 moles) de HCl anhidro, mientras se mantiene la mezcla reaccional a temperatura ambiente. Al final de la adición de HCl, se calienta la solución en ebullición durante 90 minutos. Se desprenden alrededor de 16,0 litros normales de un gas que, en el análisis cromatográfico gaseosos, muestra estar formado por 81% de H_2 , mientras el resto es C_2H_6 con vestigios muy ligeros de butanos. La solución, que después de la reacción se mantiene siempre límpida, pesa 194 g;
15. en el análisis muestra las características siguientes: Al, 8,96%; Cl, 11,6% (proporción en g/átomos de Al/Cl = 1,015). Así pues, el producto está formado por Et_2AlCl .

EJEMPLO 4.

25. Actuando con el mismo equipo que se ha descrito en el Ejemplo 1 y con los reactivos del Ejemplo 2, se introducen en el matraz 51,5 g de Et_2AlH (correspondientes



288304

- a 0,56 g/átomos aproximadamente de aluminio). Luego se hacen lamer la superficie del líquido unos 28 litros normales de HCl gaseoso anhidro, ateniéndose a las circunstancias detalladas en el Ejemplo 1. Terminada la adición de HCl,
5. se calienta la solución a 100° C durante 90 minutos. Durante la reacción se desprenden unos 28 litros normales de un gas, que en el análisis cromatográfico gaseoso demuestra estar constituido por alrededor del 47% de H₂, mientras el resto es etano con vestigios de butanos.
10. El líquido de la reacción está todavía limpio después de la adición de ácido. Se le destila en alto vacío para obtener 69 g de un producto que, en el análisis manifiesta las características siguientes: Al, 20,68%; Cl, 54,68%; gas desprendido por descomposición con alcohol 2-etilhexílico: 155 cc normales/g. Este gas, en el
15. análisis por cromatografía gaseosa, muestra estar formada por 94,5% de etano, 5,5% de butanos, y pequeñas cantidades de H₂. Así pues, el producto está constituido fundamentalmente por EtAlCl₂ (contenido teórico: Al, 21,27%; Cl, 55,8%; cantidad teórica de gas desprendido: 176,6 cc normales/g).
- 20.

EJEMPLO 5.

25. En un matraz de 250 cc, provisto de agitador, grifo de admisión para gas reactivo y grifo para la descarga de gas de reacción al gasómetro y situado bajo atmósfera de nitrógeno anhidrido, se depositan 23 g de Et AlH₂ obtenido por destilación, en alto vacío (0,02 mm



288304

- de Hg) y en un destilador molecular de capa delgada, de un producto de síntesis de alquilos de aluminio, a base de etileno/aluminio e hidrógeno, a 100°C y 200 atmósferas por defecto de etileno. Este producto tiene, después
5. de la destilación un contenido de aluminio del 29.35% y, por descomposición con alcohol 2-etilhexílico, desprende un gas que, analizado por cromatografía gaseosa, demuestra estar constituido por alrededor de 30,5% de H₂, mientras el resto es etano con pequeñas cantidades de butano. El
10. producto está constituido fundamentalmente, por lo tanto por Et₂AlH.

- Se hace que unos 6 litros normales de HBr gaseoso anhidro laman el líquido, mantenido en agitación. Terminada la adición de HBr, se calienta a 100°C durante 60 minutos.
15. De la reacción se desprenden unos 6 litros normales de un gas que, analizado por cromatografía gaseosa, demuestra estar constituido por 83,5% de H₂, mientras el resto está formado por etano con pequeñas cantidades de butano. El líquido, después de la reacción, es límpido y incoloro.

20. Se le destila en alto vacío para obtener 38 g de un producto que da el análisis siguiente: Al, 16, 4%, Br, 48,5%, y que por descomposición con alcohol 2-etilhexílico desprende 254,5 cc normales/g de un gas que, analizado por cromatografía gaseosa, muestra la composición siguiente:
25. 96,6% de etano; 2% de H₂ y 1,1% de butano. El producto está constituido fundamentalmente por Et₂AlBr (contenido teórico: Al, 16,36%; Br, 48,47%; cantidad teórica de gas desprendido, 268 cc normales/g.)



1963

EJEMPLO 6.

288304

5. En un matraz pequeño de 3 cuellos y de 250 cc de capacidad, provisto de tubo de admisión para gas reactivo, de termómetro y de un condensador Liebig conectado a un matraz, colector de 250 cc que tiene grifo de vacío y está unido a un gasómetro, todo ello colocado previamente bajo atmósfera de nitrógeno anhidro, se introducen unos 74 g de Et AlH (correspondientes a 0,8 g/átomos de aluminio). Ateniéndose a las modalidades descritas en el Ejemplo 1, se dejan penetrar en dicho líquido, mantenido en agitación, 108 g de HI gaseoso anhidro.

El producto, Et₂AlH, manifiesta las mismas características que el descrito en el Ejemplo 5.

15. Terminada la adición de HI, se calienta a 100°C durante 40 minutos. Durante la reacción se desprenden unos 19 litros normales de un gas que, analizado por cromatografía gaseosa, muestra estar formado por 70% de H₂, mientras el resto es etano con pequeñas cantidades de butano.

20. El líquido, después de la reacción, es límpido e incoloro. Se le destila en vacío intenso para obtener unos 164 g de un producto que manifiesta la composición analítica: Al, 12,58%; I, 58,27%.

25. Este producto, descompuesto con alcohol 2-etilhexílico, desprende 219,2 cc normales/g de un gas que, analizado por cromatografía gaseosa, muestra la composición siguiente: alrededor del 87% de etano, 6% de butanos y alrededor del 7% de H₂.



24

258304

Así pues, el producto está constituido fundamentalmente por Et_2AlI (cantidades teóricas: Al, 12,7%; I, 59,8%; cantidad teórica de gas desprendido, 211 cc normales por gramo).

EJEMPLO 7.

5. Empleando el mismo equipo que se ha descrito en el Ejemplo 6, se introducen en el matraz unos 28 g de Et_2AlH , correspondientes a 0,3 g/átomos de aluminio (dicho producto muestra las mismas características analíticas que el empleado en el Ejemplo 5), junto con unos 39 g de AlEt_3 (correspondientes a 0,3 g/átomos de aluminio; características analíticas: 22,95% de aluminio).

10. Se hace que lamen el líquido bien agitado, según las modalidades descritas en el Ejemplo 1, unos 15 litros normales de HCl anhidro. Terminada la adición de gas, se calienta la mezcla, que se ha mantenido siempre límpida e incolora, a 80°C durante 60 minutos.

15. De la reacción se desprende unos 15 litros normales de un gas que, por cromatografía gaseosa, demuestra estar formado por alrededor de 38% de H_2 , mientras el resto es etano con pequeñas cantidades de butano.

20. Se le destila en alto vacío y se obtienen 71 g de un producto con las características analíticas siguientes: Al, 21,5%, Cl, 30,8%; al ser descompuesto con alcohol 2-etilhexílico, desprende 345 cc normales/g de un gas que, analizado por cromatografía gaseosa, demuestra estar formado por etano (98,5%) con pequeñas cantidades de butano y vestigios de H_2 . Así pues, el producto está constituido fundamentalmente por Et_2AlCl .



1963

288304

EJEMPLO 8.

5. Empleando el mismo equipo descrito en el Ejemplo 6, se introducen 88 g (correspondientes a 0,38 g/átomos de aluminio) de un producto preparado por reacción de Al, H₂ e isobuteno a 120° C bajo 200 atmósferas, actuando en defecto de isobuteno. Este producto muestra un contenido de aluminio del 17,9%, por lo que está constituido fundamentalmente por monohidruro de di-isobutil-aluminio.

10. Ateniéndose a las modalidades, que se han descrito en el Ejemplo 1, se lame la superficie de l líquido con unos 13 litros normales de HCl anhidro. Terminada la adición de gas, se calienta a 80° C durante 60 minutos.

15. De la reacción se desprenden unos 14 litros normales de un gas que, analizado por cromatografía gaseosa, demuestra estar formado fundamentalmente por H₂, con vestigios de butanos y de etano. Se le destila en vacío intenso y se obtienen 94,5 g de un producto que muestra las características analíticas siguientes: Al, 15,30%; Cl, 19,1%; por descomposición con alcohol 2-etilhexílico, desprende 257 cc normales/g de un gas constituido fundamentalmente por isobutano, con pequeñas cantidades de propano, butano e hidrógeno.

20. Por consiguiente, el producto está constituido fundamentalmente por Al(C₄H₉)₂Cl (contenido teórico: Al, 15,3%; Cl, 19,8%; cantidad teórica del gas desprendido, 254 cc/g).

25.

EJEMPLO 9.

Con el mismo equipo y las modalidades de opera-



288304

ción que se han descrito en el Ejemplo 1, se hacen reaccionar 114,1 g de $Al(n.C_{37}H_{72})_2$, de un contenido de aluminio del 23% (contenido teórico, 23,6%), con 22,6 litros normales de HCl.

5. De la reacción se desprenden 22,5 litros normales de un gas que está constituido prevalentemente por hidrógeno, con pequeñas cantidades de propano (análisis por cromatografía gaseosa). El producto de la reacción de estos datos:

Al: 17,0% (contenido teórico: 17,6%)

10. Cl: 24,4% (" " : 24,2%)

Por lo tanto está formado por $(N.C_{37}H_{72})_2 AlCl$.

EJEMPLO 10.

Con el mismo equipo y las modalidades de operación que se han descrito en el Ejemplo 1, se hace reaccionar

15. 195 g de $(n.C_4H_9)AlH$, de un contenido de aluminio del 18,8% (contenido teórico, 19%), con 22,6 litros normales de HCl.

De la reacción se desprenden 22,3 litros normales de un gas que, analizado por cromatografía gaseosa, demuestra estar formado prevalentemente por n.butano. El producto

20. bruto de la reacción da estos datos:

Al: 14,8% (contenido teórico: 15,3%)

Cl: " " " 19,8%)



288304

1963

Por descomposición con alcohol 2-etilhexílico desprende 248 cc normales de un gas que, analizado por cromatografía gaseosa, demuestra estar constituido fundamentalmente por n-butano (valor teórico del gas desprendido: 5. 255 cc normales/g). Por consiguiente, está formado por $(N.C_4H_9)_2AlCl$.

= . =

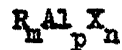


288304

NOTA

Descrito el objeto de la invención, se declaran nuevas y de propia invención, las siguientes reivindicaciones,

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



donde R = alquilo con 2 a 10 átomos de carbono, X = halógeno, $m+n = 3$ cuando $p = 1$, y $M = n = 3$ cuando $p = 2$,

10. caracterizado porque comprende el hacer reaccionar un monohidruro de dialquil-aluminio con un ácido halohídrico.

2. Un procedimiento según se define en la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que la reacción se efectúa a temperatura ambiente.

15. 3. Un procedimiento según se define en una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que el ácido halohídrico se emplea en proporción estequiométrica.



288304

trica o en ligero exceso respecto al aluminio del compuesto organometálico.

4. Un procedimiento según se define en una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que se actua a presión ordinaria.
5. Un procedimiento según se define en una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por el hecho de que se actua bajo presión.
6. Un procedimiento según se define en una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que se actua bajo atmósfera de nitrógeno anhidro.
7. Un procedimiento según se define en una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que la mezcla reaccionar se somete a calentamiento entre 80° y 100° C, para llevar a término la reacción.
8. Un procedimiento según se define en una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que el monohidruro de dialquil-aluminio, se emplea en estado puro.
9. Un procedimiento según se define en una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que se actua en presencia de disolventes hidrocarburos.



288304

10. Un procedimiento para preparar haluros de alquil-aluminio.

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

5.

Madrid, a 24 de mayo de 1963

MONTECATINI, SOCIETA GENERALE PER

L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA.

p.a.

JANWE ISEFN MIRALLES

P.F.