



Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria a junta.

ES 471082 A1

23 JUN. 1978

5 DIC. 1978

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
809.750	24 de junio de 1.977	EE.UU. de A.
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C07F//C08F	
64 TITULO DE LA INVENCION		
PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UN COMPLEJO DE ORGANOMAGNESIO SOLUBLE EN HIDROCARBUROS.		
71 SOLICITANTE (ES)		
TEXAS ALKYLs, INC.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
Deer Park, Texas, 77536, EE.UU. de A.		
72 INVENTOR (ES)		
William Novis Smith. Dennis Benedict Malpass y Joseph Herbert Merkley.		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
GOMEZ-ACEBO.		

Los compuestos de dialquilmagnesio son bien conocidos en la técnica. Sin embargo, la producción de compuestos de dialquilmagnesio solubles, libres de solvatación y cloruros, por reacción directa de magnesio con un haluro, ha sido solo realizada hasta el presente desde hace muy poco.

La Patente USA No. 3.737.393 describe complejos de alquilmagnesio-alquilaluminio solubles en hidrocarburos, preparados por interacción de ciertos compuestos de organoaluminio con el producto de reacción de magnesio y ciertos haluros de alquilo.

Diversos complejos de organoaluminio/organomagnesio han sido preparados por reacción de un compuesto de trialquilaluminio con un reactivo de Grignard desolvatado (libre de éter), por electrólisis de mezclas de tetraalquilaluminatos de metal alcalino empleando un ánodo de magnesio, y por reacción de compuestos de dialquilmagnesio, preparados por vía del método de intercambio mercurio-magnesio, con compuestos de trialquilaluminio. Los complejos preparados mediante estos procesos tienen bajas relaciones Mg/Al, del orden de 0,5 a 1, en función de la estequiometría de los materiales de partida.

El método de electrólisis requiere el empleo de compuestos mixtos de R_4AlM (M=metal alcalino) en estado fundido y la gama de temperatura preferida es de 100-125°C. Véase, por ejemplo, la Patente USA No. 3.028.319. Esta gama de temperatura excluye la preparación de complejos que pueden ser fácilmente pirolizados, por ejemplo, cuando R es isobutilo. Por otra parte, mediante este proceso no se obtienen complejos con relaciones Mg/Al superiores a 0,5.

Constituye un objeto de la presente invención preparar complejos de organomagnesio solubles en hidrocarburos, incluyendo aquellos complejos que contienen los compuestos de

dialquil(inferior)magnesio normalmente insolubles adecuados para utilizarse como cocatalizadores en la polimerización de olefinas, diolefinas u óxidos olefínicos.

5 Otro objeto de la invención es preparar complejos de organomagnesio en donde la relación Mg/Al es de 1 aproximadamente o mayor. Otros objetos de la invención serán evidentes a partir de la siguiente descripción.

10 La presente invención se relaciona con la producción de complejos de organomagnesio solubles en hidrocarburos, de fórmula:



15 en la que R es un grupo alquilo primario, secundario o terciario que tiene de 1 a 25 átomos de carbono, preferiblemente de 1 a 8 átomos de carbono, más preferiblemente etilo o isobutilo; R' es un grupo alquilo primario que tiene de 1 a 25 átomos de carbono, preferiblemente de 1 a 10 átomos de carbono, o un grupo fenilo, o una mezcla de ambos, más particularmente un grupo alquilo primario que tiene de 1 a 4 átomos de carbono; y m y n son números tales que la relación m/n sea de 1 aproximadamente o mayor, con preferencia entre 1 y 10 aproximadamente. Con fines ilustrativos, R puede ser metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, sec-butilo o t-butilo; R' puede ser metilo, etilo, n-propilo, n-butilo o n-amilo.

25 Estos complejos de organomagnesio se preparan por (1) reacción de magnesio metálico con un haluro de alquilo primario o haluro de fenilo en presencia de un disolvente hidrocarbonado y (2) adición a la mezcla de reacción de un compuesto de organoaluminato de metal de fórmula R_4AlM en donde R se define como anteriormente y M es sodio, potasio o litio, preferiblemente después de haberse terminado la reacción.

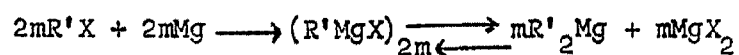
30

Ejemplos ilustrativos de estos compuestos de organomagnesio son los siguientes: dimetilmagnesio, dietilmagnesio, di-n-propilmagnesio, di-n-butilmagnesio, di-n-amilmagnesio, di-n-hexilmagnesio, difenilmagnesio y similares. Los compuestos preferidos son dimetilmagnesio, dietilmagnesio, di-n-butilmagnesio y di-n-amilmagnesio. Particularmente preferidos son los compuestos de alquil(primario)magnesio en donde el grupo alquilo es n-butilo y n-amilo.

La mitad organomagnesio de los complejos de esta invención se deriva generalmente de compuestos bis-dialquil(primario)- ó difenil-magnesio, obtenidos por vía de la reacción directa de magnesio con un haluro de alquilo primario o haluro de fenilo en un disolvente hidrocarbonado. Preferiblemente, el haluro de alquilo no es cloruro de metilo ni cloruro de etilo.

Aunque en el proceso aquí descrito, para la preparación de complejos de organomagnesio, se pueden utilizar recortes o virutas de magnesio de calidad comercial que han sido activadas adicionalmente por molienda o por cualquier otro método conocido de activación de magnesio, es preferible usar magnesio en estado finamente dividido, por ejemplo, como un polvo con un tamaño de partícula inferior a 100 micras. Con dicho tamaño fino de partícula es innecesario activar el metal.

Si bien la entidad solicitante no desea limitarse a ninguna teoría particular del mecanismo de reacción, se cree que la primera reacción procede a través de un intermediario de tipo Grignard ($R'MgX$)_m que, en ausencia de especies solvatantes, se desproporciona, por vía del equilibrio Schlenk, al organomagnesio y haluro de magnesio, del siguiente modo:



en donde R' se define como anteriormente, X es cloro, bromo o yodo, preferiblemente cloro y m es un entero.

5 El grado de desproporcionamiento depende de la naturaleza del disolvente, naturaleza del grupo alquilo y del haluro particular implicado.

Como se ha establecido anteriormente, los complejos de esta invención se preparan haciendo reaccionar inicialmente magnesio metálico con un haluro de fórmula:



en la que R' se define como anteriormente y X es cloro, bromo o yodo, preferiblemente cloro, y añadiendo entonces el compuesto de organoaluminato metálico directamente al producto de reacción, bien durante o bien después de la reacción.

15 El magnesio y el haluro se hacen reaccionar normalmente en una proporción molar de 1,2 a 1, es decir un exceso de 20% molar de magnesio. Sin embargo, debe entenderse, que la proporción de reactantes puede variarse en la gama de 1 a 2 moles aproximadamente de magnesio por mol de haluro y
20 con preferencia en la gama de 1,1 a 1,3 aproximadamente, es decir un exceso de magnesio del 10-30%. Este magnesio en exceso es conveniente para reducir al mínimo las reacciones de acoplamiento de Wintz.

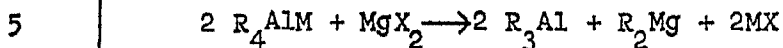
25 Aunque la reacción del haluro con magnesio se puede efectuar en ausencia de un disolvente, en donde el exceso del haluro de alquilo o de fenilo sirve como medio dispersante, es preferible que la reacción del magnesio con el

haluro se efectue en un disolvente hidrocarbonado.

5 El término "disolvente hidrocarbonado" tal y como
aquí se utiliza, se emplea para representar cualquier hidro-
carburo alifático y aromático inerte. Ejemplos ilustrativos
de los hidrocarburos que pueden ser usados en la presente in-
vención, son: isopentano, n-hexano, n-heptano, n-octano,
ciclohexano, metilciclohexano, benceno y tolueno e hidrocar-
buros alifáticos y cicloalifáticos halogenados tales como
clorobenceno. Disolventes particularmente preferidos son los
10 hidrocarburos alifáticos y aromáticos que hierven entre
69 y 110°C. Hidrocarburos alifáticos y cicloalifáticos parti-
cularmente preferidos son aquellos que tienen de 5 a 20 átomos
de carbono, especialmente hidrocarburos alquílicos, cicloal-
quílicos, arílicos y alcarílicos que tienen de 6 a 15 átomos
15 de carbono. Los disolventes más preferidos son n-heptano,
ciclohexano y benceno. El disolvente hidrocarbonado se usa
normalmente en cantidades de 10 a 20 veces aproximadamente el
peso del magnesio cargado.

20 La reacción entre el magnesio metálico y el halu-
ro de alquilo o de fenilo, se puede efectuar a una temperatura
entre 20 y 200°C aproximadamente, con preferencia entre 60 y
100°C aproximadamente. Esta reacción debe efectuarse en au-
sencia de oxígeno. De este modo, la reacción se puede efec-
tuar bajo una atmósfera de un gas inerte tal como nitrógeno
25 o argon. La presión no es crítica y puede variar entre amplios
límites, pero deberá ser al menos lo suficientemente alta para
asegurar que el medio de reacción y el haluro de alquilo o
arilo se encuentren sustancialmente en estado líquido. Igual-
mente, se ha encontrado conveniente agitar vigorosamente la
30 mezcla de reacción.

Aunque la entidad solicitante no desea limitarse a ninguna teoría en particular, se cree que el alquilaluminato metálico añadido reacciona con el producto de reacción de haluro de magnesio de acuerdo con el siguiente esquema:



Los productos de reacción R_3Al y R_2Mg de esta segunda reacción se cree que interactúan con el producto de reacción de compuesto de organomagnesio, es decir R'_2Mg , para formar complejos de fórmula:



La mitad $RR'Mg$ se emplea para representar la combinación de R_2Mg y R'_2Mg en donde R y R' se definen como anteriormente. Los grupos R y R' no están unidos a un átomo de magnesio específico, sino que se asocian en uno u otro átomo de magnesio.

15

Los alquilaluminatos metálicos de esta invención tienen la fórmula general: R_4AlM en donde R es un grupo alquilo primario, secundario o terciario que tiene de 1 a 25 átomos de carbono, preferiblemente de 1 a 10 átomos de carbono y más preferiblemente etilo o isobutilo, y M es sodio, potasio o litio.

20

Ejemplos de los grupos alquilo de la fórmula anterior incluyen metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, sec-butilo, p-butilo, los pentilos, los hexilos, los heptilos, los octilos y hasta los hexacosilos.

25

Ejemplos ilustrativos de los alquilaluminatos metálicos son los siguientes: tetrametilaluminato de sodio, tetraetilaluminato de sodio, tetrapropilaluminato de sodio, tetraisobutilaluminato de sodio, tetraoctilaluminato de sodio, tetrametilaluminato de potasio, tetraalquilaluminato de pota-

30

sio, tetrapropilaluminato de potasio, tetraisobutilaluminato de potasio, tetraoctilaluminato de potasio, tetrametilaluminato de litio, tetraetilaluminato de litio, tetrapropilaluminato de litio, tetraisobutilaluminato de litio y tetraoctilaluminato de litio.

5

La cantidad añadida de alquilaluminato metálico al producto de reacción del magnesio y haluro de alquilo o fenilo, es de 0,05 a 2 moles aproximadamente por mol de compuesto de organomagnesio a solubilizar.

10

Cuando el alquilaluminato metálico se usa en cantidades superiores a 1:1 con el compuesto de organomagnesio (la relación Mg/Al es inferior uno), entonces el metal sodio, potasio o litio del alquilaluminato metálico estará presente en solución.

15

Preferiblemente, la cantidad es de 0,10 a 1 mol por mol aproximadamente, preferiblemente la cantidad es de 0,15 a 0,50 moles por mol.

20

La cantidad óptima del alquilaluminato metálico usado depende de la naturaleza del metal y grupo alquilo del alquilaluminato metálico, del haluro de alquilo o fenilo particular y del medio dispersante hidrocarbonado particular usado, pero se puede determinar fácilmente por simple experimentación, bien conocida para los expertos en la materia.

25

La adición del alquilaluminato metálico y las etapas ulteriores deben efectuarse en ausencia de oxígeno. De este modo, la adición y las etapas ulteriores deben realizarse bajo una atmósfera inerte de un gas tal como nitrógeno o argon.

30

En la práctica del proceso de la invención, pueden conseguirse recuperaciones de aproximadamente 60-80% de la

cantidad teórica de compuesto de organomagnesio. La restante porción de los materiales de partida originales se pierde probablemente por la descomposición térmica y acoplamiento.

5 La solubilización del compuesto organomagnesio
procede bien a temperatura ambiente y se completa normalmente
en el espacio de 2 a 3 horas. Sin embargo, y para facilitar
la solubilización, la mezcla de reacción se puede calentar
durante la solubilización. El límite superior de temperatura
10 para esta etapa depende de la temperatura de descomposición
del alquilaluminato metálico particular usado, de la tempera-
tura de descomposición de los compuestos de dialquilmagnesio y
del punto de ebullición del disolvente hidrocarbonado en au-
sencia de cualquier presión aplicada. Durante la adición del
aluminato, es conveniente agitar vigorosamente la mezcla de
15 reacción. El alquilaluminato metálico se puede añadir a la
mezcla de reacción del magnesio y haluro de alquilo o fenilo,
bien durante o bien después del término de la reacción o en
ambos momentos.

20 Preferiblemente, el aluminato se añade como una
solución en un hidrocarburo como anteriormente se ha defini-
do, con agitación vigorosa.

25 La mezcla de reactantes obtenida después de la
adición del alquilaluminato metálico, se filtra normalmente y
el sólido se lava con varias porciones del disolvente hidro-
carbonado usado. La solución de lavado resultante se puede
añadir entonces al filtrado.

30 Después de filtrar la mezcla de reacción, la so-
lución resultante contiene al complejo de organomagnesio de
la invención y se puede diluir o concentrar en la forma de-
seada. Los complejos se pueden aislar por evaporación del di-

solvente para proporcionar el complejo líquido viscoso o sólido. Sin embargo, es preferible manipular estos complejos en solución.

5 Para los expertos en esta materia será evidente que los complejos de la invención son una mezcla de complejos que tienen diferentes valores de m y n y que el valor m/n tal y como aquí se utiliza es un valor medio de estos números. No es necesario ni incluso deseable aislar los complejos individuales, puesto que las mezclas trabajan casi también como
10 los complejos individuales. Por otra parte, debe reconocerse que se presenta un cierto grado de transferencia de grupos alquilo entre los átomos de aluminio y magnesio del complejo. Por tanto, las fórmulas dadas para los complejos de la invención son empíricas en lugar de exactas.

15 Los complejos de la presente invención se caracterizan por una elevada relación Mg/Al . Por otra parte, se caracterizan por su ausencia de contaminación indeseable por haluros. Adicionalmente, y puesto que el método de formación de los complejos de la presente invención no requiere el
20 empleo de un éter catalítico, el producto final está totalmente libre de éter.

Aquellos compuestos de la presente invención que tienen una relación Mg/Al suficientemente alta (m/n 4 o superior) pueden ser útiles en aquellas situaciones en donde se
25 deseen reactivos de organomagnesio, es decir los complejos se pueden utilizar para simular al reactivo de organomagnesio (puro) en cuanto a reactividad, puesto que contienen 80 moles % o más de R'_2Mg . A este respecto, los complejos de la presente invención tienen la ventaja sustancial de que son altamente
30 solubles en disolventes hidrocarbonados, mientras que los reac

5 tantes de organomagnesio puros son en general insolubles. Puesto que estos complejos están totalmente libres de contaminación por éter, los mismos se pueden utilizar como catalizadores de tipo Ziegler sin el envenenamiento catalítico que puede resultar de la contaminación con éter. Los compuestos de organomagnesio son unos catalizadores eficaces para la polimerización de etileno o propileno en presencia de tetracloruro de titanio y para la polimerización de 1,3-butadieno o 2-metil-1,3-butadieno en presencia de tetrayoduro de titanio.

10 La presente invención se ilustra adicionalmente por los siguientes ejemplos.

EJEMPLO 1

15 A un matrás de tres cuellos, de 300 ml, equipado con un agitador magnético, condensador de reflujo y embudo de adición, se añaden 7,7 g (0,317 átomos/gramo) de polvo de magnesio (malla 100) y 1,77 g (0,019 moles) de cloruro de n-butilo y unos cuantos cristales de yodo. Toda la instalación se inunda previamente, mientras está caliente, con nitrógeno seco y todas las reacciones y manipulaciones se llevan a cabo bajo un manto de nitrógeno. La mezcla se calienta a 95°C y se inicia la reacción. A continuación se cargan en la mezcla de reacción 80 ml de heptano (previamente secado sobre tamices moleculares 4A). Finalmente, se cargan 26,1 g (0,282 moles) de cloruro de n-butilo mediante el embudo de adición, en una proporción tal que se mantenga un suave reflujo después de la adición del cloruro de n-butilo. Durante la adición, la mezcla de reacción llega a ser muy viscosa y adquiere una consistencia de tipo pasta. La mezcla se deja enfriar a 30°C. El análisis demuestra la ausencia de alquil-metal en solución.

30

EJEMPLO 2

A una mezcla de reacción de di-n-butilmagnesio, preparado en la forma descrita en el ejemplo 1, se añaden 22 ml de una solución 1,03 M (0,0226 moles) de tetraetilaluminato de sodio. El aluminato se prepara por adición de 83 g (0,727 moles) de trietilaluminio a 16 g de dispersión de sodio en 200 ml de benceno a 60°C. La mezcla de reacción de di-n-butilmagnesio se diluye inmediatamente y a continuación se calienta a 80°C durante 1 hora después de la adición del tetraetilaluminato de sodio. La mezcla se deja enfriar entonces a 40°C, se filtra y se lava con 100 ml de heptano. El filtrado (143,6 g) contiene 2,55 g de magnesio o 0,105 moles de dialquilmagnesio (0,094 moles de di-n-butilmagnesio y 0,011 moles de dietilmagnesio) como una solución al 9,62 % en peso de dialquilmagnesio (70% de la teoría). El filtrado contiene también 0,61 g de aluminio o 0,0226 moles de trietilaluminio como una solución al 1,80% en peso, proporcionando una relación de magnesio/aluminio de 4,64. No se detecta sodio en el producto.

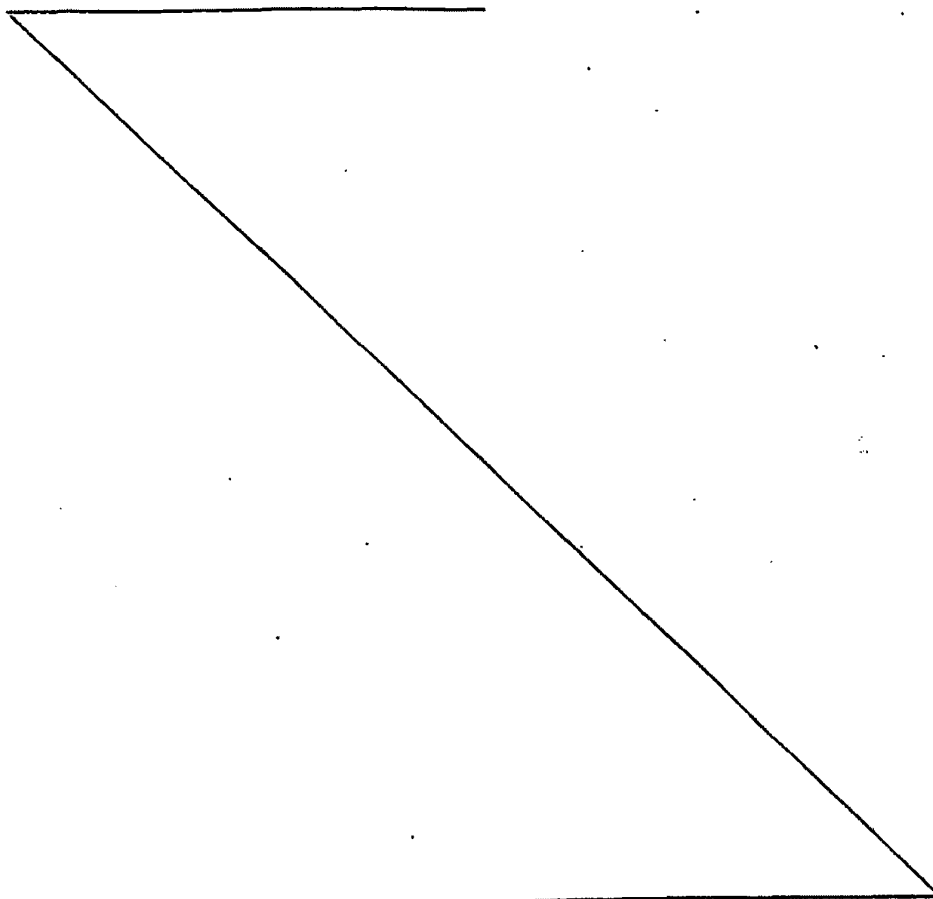
EJEMPLO 3

A una mezcla de reacción de di-n-butilmagnesio, preparada como en el ejemplo 1, se añaden 50 ml (0,03 moles) de una lechada de tetraisobutilaluminato de sodio. El aluminato se prepara por adición de 51 ml (0,20 moles) de triisobutilaluminio a 12 g de dispersión de sodio en 100 ml de heptano. La mezcla de reacción llega a diluirse y se calienta a 80°C durante 1 hora después de la adición del tetraisobutilaluminato de sodio. La mezcla se deja enfriar entonces a 30°C, se filtra y se lava con 30 ml de heptano.

El filtrado (85,3 g) contiene 0,87 g de magnesio o 0,036 moles de dialquilmagnesio (24 % de la teoría) como una solución al 5,8 % en peso. El filtrado contiene también

5 0,36 g de aluminio o 0,013 moles de triisobutilaluminio como una solución al 3 % en peso, proporcionando una relación de magnesio/aluminio de 2,69. (El bajo rendimiento en dialquil-magnesio se atribuye a la baja capacidad solubilizante de la agrupación isobutilaluminio, es decir el empleo de una mayor cantidad de NaAlisoBu_4 debería traducirse en un mayor rendimiento de R_2Mg solubilizado).

10 Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.



REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para preparar un complejo de organomagnesio soluble en hidrocarburos, de fórmula:



5 en la que R es un grupo alquilo primario, secundario o terciario, con 1 a 25 átomos de carbono; R' es un grupo alquilo primario con 1 a 25 átomos de carbono o un grupo fenilo o una mezcla de ambos; y m y n son números tales que la relación m/n sea uno aproximadamente o mayor; caracterizado porque comprende las etapas de:

15 (a) reaccionar magnesio metálico con un haluro de alquilo primario o con un haluro de fenilo, de fórmula R'X en donde R' se define como anteriormente y X es cloro, bromo o yodo, a una temperatura entre 20 y 200°C aproximadamente, estando presente el magnesio en una cantidad de 1 a 2 moles de magnesio por mol de haluro; y

20 (b) añadir a la mezcla de reacción un organoaluminato metálico de fórmula R_4AlM en donde R se define como anteriormente y M es sodio, potasio o litio, en una cantidad inferior a una relación molar de 1:1 con los compuestos de reacción de magnesio de la etapa (a).

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la etapa (a) se efectua en presencia de un disolvente hidrocarbonado.

25 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la etapa (a) se efectua a una temperatura entre 60 y 100°C aproximadamente.

30 4.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque el disolvente hidrocarbonado es un hidrocarburo alquílico, cicloalquílico, arílico o o alcarílico

con 6 a 15 átomos de carbono.

5.- Procedimiento para preparar un complejo de organomagnesio soluble en hidrocarburos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

5 Esta Memoria consta de 14 hojas escritas a máquina por una sola cara.

23 JUN. 1978

Madrid,

TEXAS ALKYLs, INC.

J. M. GÓMEZ ACEBO Y PARRA
p. p. Firmador: J. Suarez Diez

