



ESPAÑA

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

(19) FS	(11) NUMERO 472.447.	(10) A1
	(21)	
	(22) FECHA DE PRESENTACION 8.8.78	

5 MAR. 1979

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES:		
(31) NUMERO	(32) FECHA	(33) PAIS
(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL B01J	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
(34) TITULO DE LA INVENCION UN PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE CATALIZADORES DE RODIO E IRIDIO.		
(71) SOLICITANTE (S) UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE Ciudad Universitaria, s/n. - ZARAGOZA.-		
(72) INVENTOR (ES) D. Rafael Uson Lacal, D. Luis Antonio Oro Giral y D. Miguel Royo Macia, de nacionalidad española.		
(73) TITULAR (ES) El mismo solicitante.		
(74) REPRESENTANTE D. BERNARDO UNGRIA GOIBURU.		

POOR
QUALITY

1
5
10
15
20
25
30

El Estatuto vigente sobre Propiedad Industrial, de 26 de Julio de 1929, en su texto refundido publicado el 30 de Abril de 1930, establece los caracteres de patentabilidad de las invenciones de tipo industrial que tienen por objeto obtener ventajas sobre lo ya conocido, admitiendo por consiguiente como patentables, las nuevas máquinas, aparatos, instrumentos, procesos de fabricación, etc. La amplitud de conceptos previstos como patentables, ha llevado al legislador a aclarar (Artº. 46) que la enumeración contenida en dicho cuerpo legal es puramente enunciativa y no limitativa, haciéndola extensiva incluso a los descubrimientos de tipo científico (Artº. 47).

El Decreto de 26 de Diciembre de 1947, recogiendo la Orden de 18 de Noviembre de 1935, confirma el criterio legal de que también serán patentables los instrumentos, objetos, o partes de los mismos, que aporten a la función a que son destinados, un beneficio o efecto nuevo, y en definitiva que constituyan una mejora sustancial sobre lo anteriormente conocido.

Pues bien, a tenor de lo expuesto, y en base al articulado que recoge los conceptos expresados, debe considerarse, que la invención a que se refiere la presente memoria, constituye una novedad industrial, con características y ventajas que la hacen merecedora del privilegio de explotación exclusiva que por ella se solicita, premiando así los méritos de quien aporta a la industria del país una mejora efectiva y precisamente comprendida entre las enunciadas por la Ley como patentables. (Arts. 46 y 47 en relación con el 171, en su nueva redacción afectada por la Orden de 18 de Noviembre de 1.935).

1

La utilización de complejos de rodio conteniendo ligandos, átomos dadores del grupo Vb, en particular fosfinas y ligandos relacionados, como catalizadores de hidroformilación está siendo activamente investigada (1), debiendo destacarse dentro del campo de complejos catiónicos la patente de Morris y Tinker (2) que caige para la obtención de los catalizadores allí reseñados varias etapas de síntesis.

5

10

En la presente patente se reivindica un sencillo método de preparación de complejos de rodio e iridio, activos para la preparación de aldehidos por hidroformilación de olefinas, así como en procesos de hidrogenación de substratos orgánicos insaturados, tanto en fase homogénea como heterogenizada.

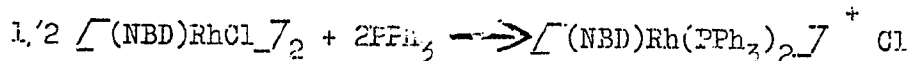
15

20

El procedimiento de esta invención consiste en hacer reaccionar los compuestos del tipo $\left[\text{(diolefina)} \text{MCl} \right]_2$ o $\left[\text{(monoolefina)}_2 \text{MCl} \right]_2$ (donde M es Rh o Ir) con ligandos que contienen átomos dadores trivalentes de N, P, As y Sb capaces de producir en disolventes diversos, especialmente disolventes polares, un proceso de ruptura de puentes de la especie dímica.

25

El procedimiento de la invención está ilustrado en el siguiente esquema de reacción, donde se ha tomado como ilustrativo el derivado de rodio con trifenilfosfina y norbornadieno (NBD).



Siendo la especie catiónica del tipo $\left[\text{(NBD)Rh(PPh}_3)_2 \right]^+$ la que por interacción con CO y/o H₂ da lugar a la formación del verdadero catalizador.

30

La presente patente pone de manifiesto, por

1 ejemplo, un método sumamente sencillo para la producción
de aldehidos a partir de olefinas que poseen de 2 a 25 áto-
mos de carbono, utilizando CO e H₂ en un rango de presiones
5 totales comprendido entre 1 y 200 átomos y temperaturas
entre 0 y 200°C. Es conveniente, desde el punto de vista
en los resultados obtenidos, utilizar un exceso de los li-
gandos antedichos entre los que los más adecuados resultan
ser los del tipo fosfina.

10 La invención es ilustrada mediante los si-
guientes:

EJEMPLOS

15 En un reactor de tipo de autoclave, agitado a
500 rpm, se cargan 100 ml de acetona y 5 ml de 1-hepteno y
se somete a hidroformilación empleando el precursor $\left[\text{NBD} \right]$
 $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_2 \left[\text{Cl} \right]^+ \text{Cl}^-$ preparado por reacción en acetona de
 $\left[\text{NBD} \right] \text{Rh} \left[\text{Cl} \right]_2$ con la cantidad estequiométrica de trifenil-
fosfina (PPh₃). Las condiciones de reacción así como los
20 resultados obtenidos están tabulados a continuación:

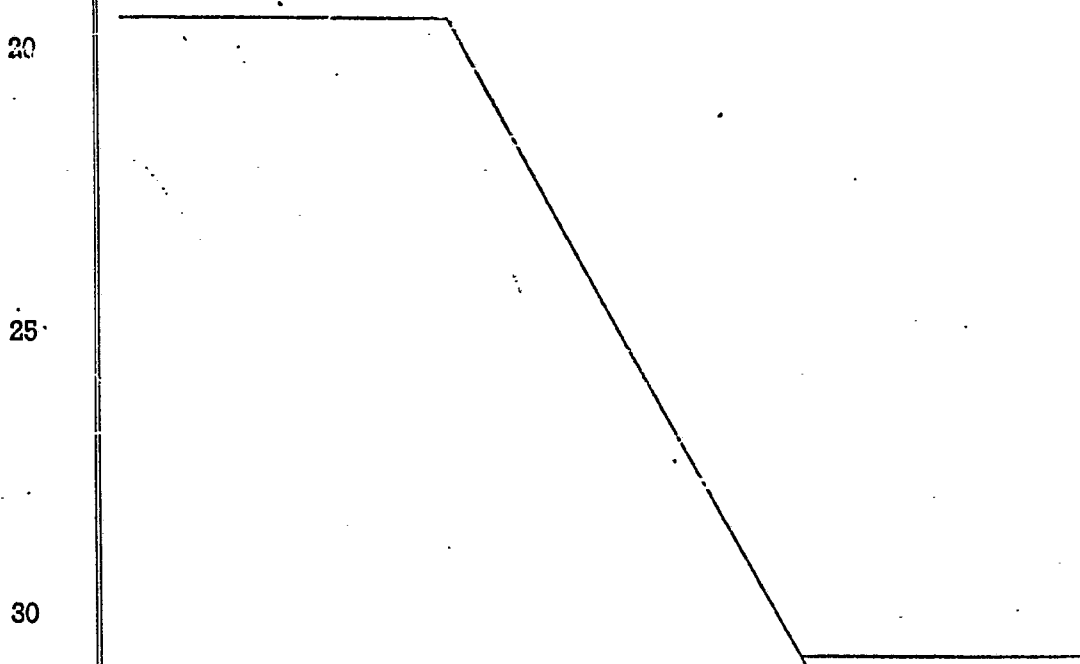


TABLA I

Ejemplos de hidroformilación de n-hepteno empleando el precursor $[(\text{NBD})\text{Rh}(\text{PPh}_3)_2]^+\text{Cl}^-$

Ej. n°	Temperatura, °C	Presión de CO, atm	Presión de H ₂ , atm	CAT. OLEFINA	Exceso de PPh ₃	Conversión a las 3 horas, %	Selectividad al aldehído, N, %
1	60	7	7	1:500	10:1	4	78
2	80	7	7	1:500	10:1	27	76
3	100	7	7	1:500	10:1	70	77
4	100	4	4	1:500	10:1	55	75
5	100	10	10	1:500	10:1	79	75
6	100	16	16	1:500	10:1	96	72
7	100	7	7	1:2000	10:1	42	75
8	100	7	7	1:1000	10:1	49	74
9	100	7	7	1:500	10:1	70	77
10	100	7	7	1:500	10:1	32	73
11	100	7	7	1:500	4:1	68	75
12	100	7	7	1:500	10:1	70	77
13	100	3	11	1:500	10:1	42	79
14	100	9	5	1:500	10:1	75	73
15	100	11	3	1:500	10:1	71	74

1. L. Markó, Aspects of Homogeneous Catalysis, Vol. 2, pág. 4, Ed. R. Ugo, Reidel, Amsterdam (1974)
2. D.E. Morris y H.B. Tinker, Ger. Offen. (29, Nov. 1972), 2359, 377 (C.I.C07cFO1j)0.6.Jun.1974, U.S. Appl. 310.621, 29 Nov. 1972.

POOR QUALITY

1

TABLA I

Ejemplos de hidroformilación de n-hepteno empleando el precursor

5

Ej. n°	Temperatura, °C	Presión de CO, atm	Presión de H ₂ , atm	CAT. OLEFINA	Exceso de PPh ₃	Conv. las 3	
1	60	7	7	1:500	10:1		
2	80	7	7	1:500	10:1		
3	100	7	7	1:500	10:1		
10	4	100	4	1:500	10:1		
5	100	10	10	1:500	10:1		
6	100	16	16	1:500	10:1		
7	100	7	7	1:2000	10:1		
15	8	100	7	1:1000	10:1		
9	100	7	7	1:500	10:1		
10	100	7	7	1:500	10:1		
11	100	7	7	1:500	4:1		
12	100	7	7	1:500	10:1		
20	13	100	3	11	1:500	10:1	
14	100	9	5	1:500	10:1		
15	100	11	3	1:500	10:1		

25

1. L. Markó, Aspects of Homogeneous Catalysis, Vol. 2, pág. 4, Ed. R. Uç
2. D.E. Morris y H.B. Tinker, Ger. Offer. (29, Nov. 1972), 2359, 377 (C. 310.621, 29 Nov. 1972.

30

TABLA I

de n-hepteno empleando el precursor $[(\text{NBD}) \text{Rh} (\text{PPh}_3)_2]^+ \text{Cl}^-$

Presión de atm	CAT. OLEFINA	Exceso de PPh_3	Conversión a las 3 horas, %M	Selectividad al aldehído, N, %
7	1:500	10:1	4	78
7	1:500	10:1	27	76
7	1:500	10:1	70	77
4	1:500	10:1	55	75
0	1:500	10:1	79	75
6	1:500	10:1	96	72
7	1:2000	10:1	42	75
7	1:1000	10:1	49	74
7	1:500	10:1	70	77
7	1:500	10:1	32	73
7	1:500	4:1	68	75
7	1:500	10:1	70	77
1	1:500	10:1	42	79
5	1:500	10:1	75	73
3	1:500	10:1	71	74

Catalysis, Vol. 2, pág. 4, Ed. R. Ugo, Reidel, Amsterdam (1974)

Offer. (29, Nov. 1972), 2359, 377 (C.1.C07cR01j)0.6.Jun.1974, U.S. Appl.

1 Hecha la descripción a que se refiere la memoria
que antecede, es preciso insistir en que los detalles de
realización de la idea expuesta, pueden variar, es decir,
5 que pueden sufrir pequeñas alteraciones, basadas siempre
en los principios fundamentales de la idea, que son en esen-
cia los que quedan reflejados en los párrafos de la descrip-
ción hecha. En efecto, el Artículo 48 del Estatuto vigente
sobre Propiedad Industrial, establece como no patentables,
en su apartado tercero, "los cambios de forma, dimensiones,
10 proporciones y materias de un objeto ya patentado" fijando
así el criterio del legislador en el sentido de que paten-
tada una idea que pueda dar lugar a una realidad práctica
e industrializable, nadie podrá apoyarse en ella para, a
pretexto de haber introducido ligeras modificaciones, pre-
sentarla como nueva y propia.

15 Este principio, en cuanto al alcance de la protec-
ción del objeto patentado se refiere, se halla confirmado
por numerosas Sentencias del Tribunal Supremo, y entre -
ellas, como más terminantes, en las de fechas 16 de octubre
20 de 1954, 23 de enero de 1959, 20 de marzo de 1964 y otras.

Establecido el concepto expresado, en cuanto a la
amplitud que debe darse a la protección solicitada, se re-
dacta a continuación la Nota de Reivindicaciones, de acuer-
do con lo que se establece en el último párrafo del apar-
tado tercero del Artículo 100 de la Ley, sintetizando así
25 las novedades que se desean reivindicar:

NOTA DE REIVINDICACIONES

30 En resumen, el privilegio de explotación exclusi-
va que se solicita, recaerá sobre las reivindicaciones si-
guientes:

1

1.- UN PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE CATALIZADORES DE RODIO E IRIDIO que consiste en hacer reaccionar complejos de $\left[\text{(dioléfin)}\text{MCl} \right]_2$ o $\left[\text{(monoolefina)}_2\text{MCl} \right]_2$, donde M es Rh o Ir, con ligandos que contienen átomos dadores trivalentes de N, P, As y Sb, capaces de producir en disolventes diversos un proceso de ruptura de puentes de la especie dímica, y después tratar "in situ" con CO y/o H_2 .

5

10

2.- Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: UN PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE CATALIZADORES DE RODIO E IRIDIO.

15

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva que consta de siete páginas mecanografiadas.

20

25

30

Madrid, 8 Agosto 1.978
BERNARDO UNGRIA
p.p.

