

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 632 062**

51 Int. Cl.:

C07C 41/26 (2006.01)

C08F 4/655 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.10.2013 PCT/EP2013/072348**

87 Fecha y número de publicación internacional: **01.05.2014 WO14064233**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.10.2013 E 13783049 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.05.2017 EP 2912004**

54 Título: **Soluciones concentradas y de baja viscosidad de alcóxidos de metales alcalino-térreos en disolventes apróticos y procedimiento para su fabricación**

30 Prioridad:
25.10.2012 DE 102012219494

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
08.09.2017

73 Titular/es:
**ROCKWOOD LITHIUM GMBH (100.0%)
Trakehner Strasse 3
60487 Frankfurt, DE**

72 Inventor/es:
**WIETELMANN, ULRICH;
STOLL, ARMIN;
KIEFER, FLORIAN y
EMMEL, UTE**

74 Agente/Representante:
ELZABURU, S.L.P

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 632 062 T3

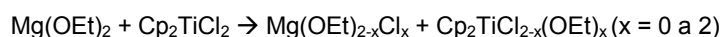
Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Soluciones concentradas y de baja viscosidad de alcóxidos de metales alcalino-térreos en disolventes apróticos y procedimiento para su fabricación

5 La invención se refiere a soluciones concentradas, de baja viscosidad, de alcóxidos de metales alcalino-térreos en disolventes apróticos, así como a un procedimiento para su fabricación.

10 Los alcóxidos de magnesio son necesarios, entre otros usos, para la fabricación de catalizadores soportados de polimerización de olefinas del tipo Ziegler-Natta. A tal efecto, se utilizan, por ejemplo, alcóxidos insolubles tales como, por ejemplo, metóxido de magnesio en forma de partículas esféricas que, a través de la reacción con cloruro de titanio u otros compuestos que contienen enlaces de titanio-halógeno (por ejemplo, Cp_2TiCl_2), se transforman en su forma activa (documento EP 1031580):



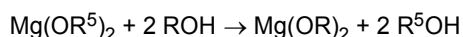
15 Otra posibilidad para fabricar catalizadores soportados de Ziegler-Natta consiste en hacerlo a partir de alcóxidos de magnesio solubles. Mientras que la mayor parte de los alcoholatos de magnesio tales como, por ejemplo, las sales de Mg de metanol, etanol, propanol, isopropanol, terc.-butanol, etc., son insolubles en disolventes apróticos, los compuestos de Mg de alcoholes primarios que tienen una ramificación en posición 2 demuestran ser hidrocarburos solubles (documento WO 85/02176). De este modo, por ejemplo, las sales de magnesio de 2-metil-1-pentanol o de 2-etil-1-hexanol, en concentraciones de 1,3 mol/L, deben disolverse en ciclohexano. Asimismo, la mezcla de alcóxidos de Mg, es decir, aquellos que presentan dos restos alcóxido diferentes $Mg(OR^1)(OR^2)$, pueden ser solubles en hidrocarburos cuando el correspondiente alcohol R^1OH es un alcohol primario ramificado en posición 2 y el correspondiente alcohol R^2OH es un alcohol secundario (documento WO 85/02176).

20 Desventajas de las soluciones de hidrocarburos que, con la excepción de magnesio, no contienen ningún otro metal disuelto son las viscosidades relativamente altas. Adicionalmente, tampoco es posible preparar estas soluciones de forma directa tras la reacción del metal magnesio con el alcohol en hidrocarburos deseados, sin agregar molestos coadyuvantes. Por lo general, para hacer posible una reacción directa, el metal magnesio debe estar activado, lo que se puede lograr por medio de la acción del yodo. Sin embargo, también adoptando estas medidas e, incluso, usando polvo de Mg altamente reactivo, la velocidad de reacción sigue siendo muy reducida. De esta forma, en el documento EP 0156512 se describe la preparación de una solución diluida de bis(2-etil-hexóxido) de magnesio en dodecano, usando yodo. A una temperatura de reacción de $145^\circ C$, se requiere un tiempo de reacción de 10 horas y el producto se obtiene en forma de una solución viscosa. Otra posibilidad de activación del magnesio consiste en tratar el metal alcalino-térreo con compuestos de dialquil-aluminio (documento WO 2007/026016). Este método tiene la ventaja de que el producto no contiene impurezas de yodo. En general, las velocidades de reacción no son satisfactorias y se obtienen productos viscosos contaminados con cantidades relativamente elevadas de impurezas prácticas (sobre todo, alcohol libre). Por lo tanto, para evitar los tiempos de reacción extremadamente prolongados, se preparan por lo general soluciones de alcoholatos de magnesio a partir de compuestos de dialquil-magnesio (R_2Mg) disponibles en el comercio. Sin embargo, esta vía de síntesis tiene el inconveniente de que se utiliza una fuente de magnesio relativamente costosa (a saber, los compuestos de R_2Mg , para cuya preparación se requieren halogenoalcanos). Además, implica el establecimiento de disolventes determinados, a saber, hidrocarburos saturados: los compuestos de dialquil-magnesio, por ejemplo, dibutilmagnesio, butiletilmagnesio y butilocilmagnesio están disponibles en el comercio solamente en hidrocarburos saturados tales como hexano o heptano. Por otra parte, en la alcoholisis según



se forman inevitablemente hidrocarburos saturados (R^3H y R^4H , por ejemplo, butano u octano). Por consiguiente, a partir de los compuestos de dialquil-magnesio disponibles en el comercio no resulta posible la preparación directa de alcoholatos de magnesio en disolventes aromáticos puros tales como tolueno o etilbenceno.

45 Una variante de síntesis adicional para preparar alcoholatos alcalino-térreos solubles consiste en la transalcoholización de alcoholatos alcalino-térreos insolubles producidos a partir de alcoholes fácilmente volátiles (por ejemplo, etanol) con un alcohol de punto de ebullición más alto, por ejemplo:



50 El inconveniente es el coste relativamente elevado de este método: el alcoholato $Mg(OR^5)_2$ se debe preparar, inicialmente, a partir del alcohol volátil R^5OH y metal magnesio, se aísla y, a continuación, se le hace reaccionar con un alcohol menos volátil, por ejemplo, 2-etilhexanol, y seguidamente el alcohol más volátil, R^5OH , se debe separar, por ejemplo, por destilación.

La viscosidad relativamente alta de las soluciones de alcóxido de magnesio está causada por fenómenos de asociación. Es sabido que la viscosidad se puede reducir mediante la adición de compuestos de alquil-aluminio. La

proporción preferida entre el compuesto de alquil-aluminio y el alcoholato de Mg se encuentra entre 0,001:1 y 1:1, más preferiblemente, entre 0,01 hasta 0,1:1 y, de manera muy especialmente preferida, entre 0,03 hasta 0,05:1 (documento US 6734134).

5 Por último, el documento WO 2010/146122 da a conocer la preparación de compuestos de alcóxidos alcalino-térreos mixtos $M(\text{OCH}_2\text{R}^6)_{2-x}(\text{OR}^7)_x$ en mezcla con un compuesto de aluminio $\text{Al}(\text{OCH}_2\text{R}^6)_{3-y}(\text{OR}^7)_y$ en disolventes apróticos a partir de un metal alcalino-térreo y dos alcoholes diferentes. En este caso, M es un metal alcalino-térreo seleccionado de Mg, Ca, Ba, Sr;

10 OCH_2R^6 es un resto alcóxido formado por al menos 3 y, como máximo, 40 átomos de C, con una ramificación en posición 2 referida a la función O; entonces, $\text{R}^6 = -\text{CHR}^8\text{R}^9$, con $\text{R}^8, \text{R}^9 =$ restos alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ independientes entre sí;

R^7 es un resto alquilo con 2 a 15 átomos de C, que es lineal o posee una ramificación en la posición ≥ 3 (referida a la función O);

y la suma de x e y es un número entre 0,01 y 0,8, preferiblemente, 0,02 y 0,3 y, de forma especialmente preferida, entre 0,03 y 0,2.

15 Las soluciones de producto preparadas con ayuda de este procedimiento exhiben, de hecho, concentraciones relativamente altas de compuestos de alcóxidos alcalino-térreos (es decir, $\text{cMG} > 0,5$ mol/kg), si bien las viscosidades, con valores típicamente de ≥ 1.000 cP, siguen siendo elevadas en grado insatisfactorio (véanse también el ejemplo comparativo y el presente documento).

20 Se ha buscado un procedimiento sencillo en el que, a partir de una fuente de magnesio barata y con un elevado rendimiento de espacio/tiempo, se obtengan soluciones de escasa viscosidad y concentradas, es decir, $\geq 0,5$, preferiblemente, $\geq 1,0$ mol/kg de un alcoholato de magnesio en disolventes apróticos, preferiblemente, hidrocarburos alifáticos o aromáticos. Además, los productos deseados deben mostrar contenidos lo más bajos posible de impurezas molestas tales como, por ejemplo, yodo y sustancias próticas tales como alcoholes y agua, de manera que sean apropiados para la fabricación de catalizadores de Ziegler-Natta.

25 La tarea se resuelve poniendo a disposición compuestos mixtos de alcóxidos alcalino-térreos $M(\text{OCH}_2\text{R}^6)_{2-a-b}(\text{OR}^7)_a[\text{O}(\text{CHR}^8)_n\text{OR}^9]_b$ mezclados con un compuesto de aluminio $\text{Al}(\text{OCH}_2\text{R}^6)_{3-c-d}(\text{OR}^7)_c[\text{O}(\text{CHR}^8)_n\text{OR}^9]_d$ en disolventes apróticos. En este caso, M es un metal alcalino-térreo seleccionado de Mg, Ca, Ba, Sr;

30 OCH_2R^6 es un resto alcóxido formado por al menos 3 y, como máximo, 40 átomos de C, con una ramificación en posición 2 referida a la función O; entonces, $\text{R}^6 = -\text{CHR}^{10}\text{R}^{11}$ en donde $\text{R}^{10}, \text{R}^{11} =$ restos alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ independientes entre sí;

R^7 es un resto alquilo con 2 a 15 átomos de C, que es lineal o posee una ramificación en la posición ≥ 3 (referida a la función O);

R^8 es un resto alquilo con 1 a 6 átomos de C, que es lineal o posee una ramificación en la posición ≥ 3 (referida a la función O);

35 R^9 es un resto alquilo con 2 a 15 átomos de C, que es lineal o posee una ramificación;

n = un número entero entre 1 y 4, y

40 a + b ≤ 2 , así como c + d ≤ 3 y tanto a como c pueden tener cualquier valor de 0,01 a 0,8, y b y d adoptan cualquier valor de 0,1 a 1,99, en donde el contenido de aluminio disuelto, con respecto al metal alcalino-térreo disuelto, se encuentra en el intervalo entre 0,2 y aproximadamente 20% en moles. El disolvente aprótico es o contiene uno o múltiples compuestos alifáticos, con 5 a 20 átomos de C, en donde son posibles compuestos tanto cíclicos como de cadena abierta. Se prefieren: ciclohexano, metil-ciclohexano, hexano, heptano, octano, nonano, decano, dodecano, decalina, así como cortes de ebullición disponibles en el comercio (fracciones de gasolina).

El disolvente aprótico puede contener o estar compuesto, además, por compuestos aromáticos. Se prefieren: benceno, tolueno, etilbenceno, xilenos, así como cumol.

45 En una realización adicional de la invención, la solución de alcóxidos alcalino-térreos según la invención puede contener igualmente disolventes apróticos polares tales como, por ejemplo, éter o aminas terciarias.

50 De manera especialmente preferida, el alcohol con una ramificación en posición 2 (HOCH_2R^6) se selecciona del grupo que consiste en: isobutanol, 2-metil-1-hexanol, 2-etilhexanol y 2-etil-5-metil-1-octanol, o una mezcla cualquiera de al menos dos de los alcoholes mencionados. El alcohol primario (HOR^7) se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en: etanol, propanol, butanol, pentanol, hexanol, octanol, decanol, dodecanol, 3-metilbutan-1-ol o una mezcla cualquiera de al menos dos de los alcoholes citados. El alcohol $\text{HO}(\text{CHR}^8)_n\text{OR}^9$ que contiene una función alcoxi es, preferiblemente, un glicol mono éter $\text{C}_2\text{-C}_4$, por ejemplo, 2-etoxietanol, 3-etoxi-1-propanol, 3-etoxi-1-

butanol, 2-(2-etiletoxi)etanol, 2-butoxi-etanol, 2-hexiloxietanol, así como 1,3-propilenglicol monobutil éter, o una mezcla cualquiera de al menos dos de los alcoholes mencionados.

En términos generales, los productos según la invención se fabrican de la forma siguiente: en un recipiente inertizado, es decir, seco y provisto de un gas protector (nitrógeno o argón) y dotado de un agitador, se deposita el metal alcalino-térreo disponible en el comercio, preferiblemente metal magnesio y, éste, preferiblemente, en forma de polvo, granulado o virutas, en un disolvente aprótico anhidro, preferiblemente hidrocarburos aromáticos o alifáticos. A continuación, se agrega un compuesto de alquil-aluminio, por ejemplo, un trialquil-aluminio tal como trietil-aluminio, tributil-aluminio, un hidruro de alquil-aluminio tal como hidruro de dibutil-aluminio, un halogenuro de alquil-aluminio tal como cloruro de dibutil-aluminio o un compuesto de alcoxi-aluminio tal como, por ejemplo, metóxido de dietil-aluminio, y se agita durante aproximadamente 5 min hasta aproximadamente 2 horas aproximadamente a 20 hasta 180°C, preferiblemente, 40 hasta 120°C. La cantidad de compuesto de alquil-aluminio está determinada por la calidad del metal alcalino-térreo, en especial por la calidad del magnesio, así como por las cantidades de alcohol que se agregarán en la etapa siguiente. En general, la proporción molar del compuesto de alquil-aluminio con respecto a los alcoholes es de entre 0,0001 y 0,1 a 1, preferiblemente, entre 0,005 y 0,04 a 1.

A continuación, se agregan un alcohol $\text{HO}(\text{CHR}^8)_n\text{OR}^9$ que contiene una función alcoxi, un alcohol ramificado HOCH_2R^6 , así como un alcohol primario no ramificado o que tiene una ramificación en posición ≥ 3 , con 2 a 15 átomos de C (HOR^7). La adición se puede llevar a cabo de manera sucesiva en cualquier orden, o en forma de mezcla. Preferiblemente, se agrega en primer lugar el alcohol primario R^7OH y sólo entonces, seguidamente, los otros dos alcoholes. La adición se puede efectuar a temperaturas de entre aproximadamente 0 y 180°C, preferiblemente, entre aproximadamente 40 y 140°C. De manera muy especialmente preferida, se lleva a cabo al punto de ebullición del disolvente utilizado, es decir, por ejemplo en el caso de tolueno, aproximadamente a 110°C. El tiempo de reacción depende de la reactividad del metal alcalino-térreo empleado, en particular del magnesio, y de la acidez del alcohol utilizado, de la proporción estequiométrica entre el metal alcalino-térreo, en especial del magnesio, y los alcoholes, y de la temperatura de reacción, así como de los requisitos exigidos al producto final, especialmente del contenido residual permitido o deseado de alcohol libre. Si el metal alcalino-térreo, sobre todo magnesio, se utiliza en exceso (preferiblemente, 1 a 300%, de forma especialmente preferida, 10 a 100%), en el procedimiento de reflujo resultan suficientes aproximadamente 1 hasta 6 horas de tiempo de reacción. Por el contrario, los productos deseados con un contenido de alcohol residual más alto se preparan con exceso de alcohol, por ejemplo, 5 a 20% en moles.

Después de finalizar la reacción, reconocible por la desecación de la corriente de hidrógeno, se separa de la solución de producto deseado eventualmente un exceso de metal alcalino-térreo, en particular magnesio. Este paso se puede realizar por decantación, filtración o centrifugación.

Sorprendentemente, a pesar de la elevada concentración del metal alcalino-térreo de $\geq 0,5$ mol/kg, preferiblemente $\geq 1,0$ mol/kg, los productos preparados según el procedimiento de la invención son muy poco viscosos y tienen un contenido reducido de impurezas próticas. Las concentraciones de metal alcalino-térreo se encuentran preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 0,4 hasta 1,6 mmol/g y, de forma especialmente preferida, entre 0,7 a 1,4 mmol/g. Las viscosidades medidas a temperatura ambiente se encuentran, por lo general, por debajo de 300 cP, preferiblemente, por debajo de 200 cP y, de manera especialmente preferida, por debajo de 100 cP. Los contenidos de impurezas próticas, con respecto al elemento alcalino-térreo disuelto, son generalmente de entre 0,1 y 40% en moles, preferiblemente 1 a 30% en moles.

El contenido de aluminio disuelto, con respecto al metal alcalino-térreo disuelto, se encuentra en el intervalo de entre aproximadamente 0,2 y aproximadamente 20% en moles, preferiblemente entre 1 y 8% en moles. La fracción de alcohol primario HOR^7 , no ramificado o que muestra una ramificación en posición ≥ 3 , con 2 a 15 átomos de C, en la cantidad total de alcohol se encuentra en el intervalo entre 0,5 y 40% en moles, preferiblemente entre 1 y 20% en moles y, de manera especialmente preferida, entre 1,5 y 10% en moles. La fracción del alcohol $\text{HO}(\text{CHR}^8)_n\text{OR}^9$, que contiene una función alcoxi, en la cantidad total de alcohol, es de entre 5 y 99,5% en moles, preferiblemente 10 a 99% en moles. Preferiblemente, la solución de producto según la invención contiene 0,1 a 80% en moles y, de forma especialmente preferida, 1 a 40% en moles de alcohol libre con respecto al metal alcalino-térreo que se encuentra en solución.

Los productos según la invención se utilizan para fabricar catalizadores de polimerización, en particular, catalizadores de poliolefinas heterogenizados del tipo Ziegler-Natta. Adicionalmente, se pueden usar en la síntesis orgánica, por ejemplo, como bases.

Ejemplos

Todas las reacciones se llevaron a cabo en aparatos de vidrio secos e inertizados con argón. Se utilizaron virutas de magnesio disponibles en el comercio. Las concentraciones de Mg y Al se midieron por ICP (plasma acoplado inductivamente). El contenido de impurezas próticas se determinó por volumetría de gases mediante la reacción con solución de aproximadamente 1% de LiAlH_4 en THF bajo refrigeración con hielo.

Las cantidades de gases medidas durante la síntesis son mayores, por lo general, que el valor esperado, dado que el hidrógeno de reacción está saturado con vapor de disolvente, y se liberan hidrocarburos gaseosos (por ejemplo, etano a partir de trietil-aluminio) desde los compuestos de trialquil-aluminio utilizados.

5 Ejemplo 1: Preparación de bis(2-butoxietanolato) de magnesio en mezcla de tolueno/heptano, con adición de 3,5% en moles de etanol (con respecto a la cantidad total de alcohol)

10 En un reactor de vidrio de doble camisa de 0,5 L con condensador de reflujo y embudo de goteo, se depositaron 13,5 g de virutas de magnesio, 216 g de tolueno y 90 g de heptano. A continuación, se inyectaron 7,6 g de una solución al 25% de trietil-aluminio en tolueno y se calentó hasta el punto de ebullición. Se agregaron por goteo 2,3 g de etanol y 163 g de 2-butoxietanol en el plazo de 120 min. De esta forma, se desarrollaron 15,1 L de gas (107% del valor teórico). Después de finalizar la dosificación, el contenido del reactor se sometió a reflujo durante otros 90 min, con lo que se generaron otros 0,3 L de gas.

15 Después de enfriar aproximadamente a 80°C, se retiró y filtró la suspensión de color gris claro. Se obtuvieron 425 g de un líquido no viscoso con un contenido de magnesio de 1,26 mmol/g (correspondiente a una reacción de 102% del valor teórico). La solución de producto contuvo, además, 0,035 mmol/g de aluminio y tuvo un contenido de impurezas prácticas de 0,23 mmol/g.

Rendimiento: 96% del teórico

Viscosidad (Brookfield): 10 cP

Ejemplo comparativo 1: Preparación de bis(2-butoxietanolato) de magnesio en mezcla de tolueno/heptano, sin adición de alcohol primario HOR⁷ no ramificado o con una ramificación en posición ≥ 3 , con 2 a 15 átomos de C.

20 En un reactor de vidrio de doble camisa de 0,5 L con condensador de reflujo y embudo de goteo, se depositaron 14,7 g de virutas de magnesio, 215 g de tolueno y 90 g de heptano. A continuación, se inyectaron 7,6 g de una solución al 25% de trietil-aluminio en tolueno y se calentó hasta el punto de ebullición. A temperaturas internas de 104°C, se agregaron por goteo 163,5 g de 2-butoxietanol (éter monobutílico de etilenglicol) en un plazo de 90 min.

25 Se desarrollaron 3,4 L de gas (24% del valor teórico) y la solución se tornó progresivamente más viscosa y más oscura (casi negra). Después de finalizar la dosificación, el contenido del reactor se sometió a reflujo durante otras 4 h, con lo que se generaron otros 0,6 L de gas.

30 Después de enfriar aproximadamente a 80°C, se retiró y filtró la suspensión de color gris oscuro. Se obtuvieron 411 g de un líquido viscoso con un contenido de magnesio de 0,27 mmol/g (correspondiente a una reacción de 22% del valor teórico). La solución de producto contuvo, además, 0,034 mmol/g de aluminio y tuvo un contenido de impurezas prácticas de 2,30 mmol/g.

Rendimiento: 18% del teórico

Ejemplo 2: Preparación de bis(2-(2-etilhexoxi)-etanolato) de magnesio en tolueno, con adición de 1,5% en moles de etanol (con respecto a la mezcla total de alcoholes).

35 En un reactor de vidrio de doble camisa de 0,5 L con condensador de reflujo y embudo de goteo, se depositaron 14,7 g de virutas de magnesio y 304 g de tolueno. A continuación, se inyectaron 7,6 g de una solución al 25% de trietil-aluminio en tolueno y se calentó hasta el punto de ebullición. Se agregaron por goteo 0,97 g de etanol y 236 g de 2-(2-etilhexoxi)-etanol en un plazo de 120 min. De esta forma, se desarrollaron 12,5 L de gas (86% del valor teórico). Después de finalizar la dosificación, el contenido del reactor se sometió a reflujo durante otras 4 h, con lo que se generaron otros 2,4 L de gas, sin formación de espuma.

40 Después de enfriar aproximadamente a 80°C, se retiró y filtró la suspensión de color gris claro. Se obtuvieron 539 g de un líquido casi transparente con un contenido de magnesio de 1,11 mmol/g (correspondiente a una reacción de 103% del valor teórico). La solución de producto contuvo, además, 0,032 mmol/g de aluminio y tuvo un contenido de impurezas prácticas de 0,030 mmol/g.

Rendimiento: 99% del teórico

45 Viscosidad (Brookfield): 10 cP

Ejemplo comparativo 2: Ensayo de preparación de bis(2-(2-etilhexoxi)-etanolato) de magnesio en tolueno, sin adición de alcohol primario HOR⁷ no ramificado o con una ramificación en posición ≥ 3 , con 2 a 15 átomos de C.

50 En un reactor de vidrio de doble camisa de 0,5 L con condensador de reflujo y embudo de goteo, se depositaron 14,7 g de virutas de magnesio y 305 g de tolueno. A continuación, se inyectaron 7,6 g de una solución al 25% de trietil-aluminio en tolueno y se calentó hasta el punto de ebullición. Se agregaron por goteo 240 g de 2-(2-etilhexoxi)-etanol en un plazo de 120 min. Se desarrollaron 1,2 L de gas (8% del valor teórico) y la solución se tornó

progresivamente más viscosa y más oscura (casi negra). Después de finalizar la dosificación, el contenido del reactor se sometió a reflujo durante otras 4 h, con lo que no se generó ningún gas adicional.

5 Después de enfriar aproximadamente a 80°C, se retiró y filtró la suspensión de color gris claro. Se obtuvieron 545 g de un líquido casi transparente con un contenido de magnesio de <0,01 mmol/g (correspondiente a una reacción de 0% del valor teórico). La solución de producto contuvo, además, 0,032 mmol/g de aluminio y tuvo un contenido de impurezas próticas de 2,50 mmol/g.

Rendimiento: 0% del teórico

Ejemplo comparativo 3: Preparación de bis(2-etilhexanolato) de magnesio en tolueno/heptano, con adición de 4% en moles de etanol, en ausencia de un alcohol HO(CHR⁸)_nOR⁹ que tiene una función alcoxi

10 En un reactor de vidrio de doble camisa de 0,5 L con condensador de reflujo y embudo de goteo, se depositaron 18,9 g de virutas de magnesio y 443 g de tolueno, así como 40 g de heptano. A continuación, se inyectaron 9,6 g de una solución al 25% de trietil-aluminio en tolueno y se calentó hasta el punto de ebullición. Seguidamente, se agregaron por goteo 3,11 g de etanol y 215 g de 2-etilhexanol en un plazo de 2 h. Se desarrollaron 14,7 L de gas (79% del valor teórico). Después de finalizar la dosificación, el contenido del reactor se sometió a reflujo durante
15 otros 270 min, con lo que se generaron otros 2,9 L de gas (en total, 17,6 L, 95% del valor teórico).

Después de enfriar aproximadamente a 80°C, se retiró y filtró la mezcla de reacción. Se obtuvieron 615 g de un líquido transparente de color gris claro, con un contenido de magnesio de 1,24 mmol/g (correspondiente a una reacción de 103% del valor teórico). La solución de producto contuvo, además, 0,033 mmol/g de aluminio y tuvo un contenido de impurezas próticas de 0,25 mmol/g.

20 Rendimiento: 98% del teórico

Viscosidad (Brookfield): 3.700 cP

Ejemplo 3: Preparación de una solución mixta de bis(2-etilhexanolato) de magnesio/bis(2-butoxietanolato) de magnesio en tolueno/heptano, con adición de 45% en moles de etanol (con respecto a la mezcla total de alcoholes)

25 En un reactor de vidrio de doble camisa de 0,5 L con condensador de reflujo y embudo de goteo, se depositaron 18,4 g de virutas de magnesio y 443 g de tolueno, así como 40 g de heptano. A continuación, se inyectaron 9,6 g de una solución al 25% de trietil-aluminio en tolueno y se calentó hasta el punto de ebullición. Seguidamente, se agregaron por goteo 3,0 g de etanol y una mezcla de 108 g de 2-etilhexanol y 97,5 g de 2-butoxietanol en un plazo de 2 h. Se desarrollaron 17,2 L de gas (93% del valor teórico). Después de finalizar la dosificación, el contenido del reactor se sometió a reflujo durante otros 120 min, con lo que se generaron otros 1,8 L de gas (en total, 19,0 L,
30 103% del teórico).

Después de enfriar aproximadamente a 80°C, se retiró y filtró la mezcla de reacción. Se obtuvieron 602 g de un líquido transparente de color gris claro, con un contenido de magnesio de 1,26 mmol/g (correspondiente a una reacción de 104% del valor teórico). La solución de producto contuvo, además, 0,035 mmol/g de aluminio y tuvo un contenido de impurezas próticas de 0,23 mmol/g.

35 Rendimiento: 98% del teórico

Viscosidad (Brookfield): 80 cP

Los ejemplos comparativos 1 y 2 se llevaron a cabo de acuerdo con las instrucciones técnicas del documento WO 2007/026016 A1, es decir, el magnesio se activó con soluciones de trialquil-aluminio, y las reacciones con el alcohol HO(CHR⁸)_nOR⁹ que contiene una función alcoxi tuvieron lugar en el punto de ebullición.

40 Con el uso de 2-butoxietanol se obtiene, después de un periodo de reacción de 6 horas, sólo aproximadamente 18% del valor teórico del alcoholato de magnesio deseado en tolueno/heptano, en ausencia de un alcohol primario HOR⁷ no ramificado o que presenta una ramificación en posición ≥3, con 2 a 15 átomos de C (Ejemplo comparativo 1). Se observó un fuerte incremento de la viscosidad. El producto del procedimiento exhibió, igualmente, un contenido extremadamente alto de impurezas próticas: 2,30 mmol/g, que corresponden a 370% en moles con respecto al
45 magnesio disuelto. En presencia de 3,5% en moles de etanol se obtuvo el producto que se pretendía con 96% de rendimiento, tras un periodo de reacción abreviado de 3,5 h (Ejemplo 1). En consecuencia, el contenido de impurezas próticas se redujo muy claramente a sólo 18% en moles. A pesar de la muy alta concentración de producto, la viscosidad del producto fue extraordinariamente baja (10 cP).

50 El Ejemplo 2 y el ejemplo comparativo muestran los resultados alcanzados con el uso de un alcohol de cadena larga sustituido con alcoxi, el 2-(2-etilhexoxi)-etanol. En este caso, si se prescinde del empleo de un alcohol primario HOR⁷ no ramificado o que presenta una ramificación en posición ≥3, con 2 a 15 átomos de C, no se inicia la reacción en absoluto, en tanto que con el uso de 1,5% en moles de etanol se obtuvo una solución altamente concentrada y no viscosa de bis(2-(2-etilhexoxi)-etanolato) de magnesio, con un rendimiento de 99%.

En el Ejemplo comparativo 3, siguiendo las instrucciones técnicas del documento WO 2010/146122, se trabajó sin utilizar un alcohol $\text{HO}(\text{CHR}^8)_n\text{OR}^9$ que contiene una función alcoxi y se preparó una solución altamente concentrada de bis(2-etilhexanolato) de magnesio en tolueno/heptano. De hecho, el rendimiento y el contenido de impurezas prácticas se hallan dentro de los intervalos deseados, si bien la viscosidad de 3.700 cP es extremadamente alta.

- 5 En el último Ejemplo 3, se utiliza una mezcla de tres alcoholes diferentes. En este caso, se emplean cantidades molares iguales de 2-etilhexanol y del alcohol 2-butoxietanol que contiene una función alcoxi. Utilizando 4% en moles de etanol se obtiene la solución mixta deseada que contiene bis(2-etilhexanolato) de magnesio/bis(2-butoxietanolato) de magnesio con un muy buen rendimiento. Comparativamente, la viscosidad de 80 cP es muy baja.

10

REIVINDICACIONES

1. Soluciones de compuestos de alcóxidos alcalino-térreos mixtos $M(\text{OCH}_2\text{R}^6)_{2-a-b}(\text{OR}^7)_a[\text{O}(\text{CHR}^8)_n\text{OR}^9]_b$ mezclados con un compuesto de aluminio $\text{Al}(\text{OCH}_2\text{R}^6)_{3-c-d}(\text{OR}^7)_c[\text{O}(\text{CHR}^8)_n\text{OR}^9]_d$ en disolventes apróticos, en donde
- M es un metal alcalino-térreo seleccionado de Mg, Ca, Ba, Sr;
 - 5 - OCH_2R^6 es un resto alcóxido formado por al menos 3 y, como máximo, 40 átomos de C, con una ramificación en posición 2 referida a la función O; entonces, $\text{R}^6 = -\text{CHR}^{10}\text{R}^{11}$ en donde R^{10} , R^{11} = restos alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ independientes entre sí;
 - R^7 es un resto alquilo con 2 a 15 átomos de C, que es lineal o posee una ramificación en la posición ≥ 3 (referida a la función O);
 - 10 - R^8 es un resto alquilo con 1 a 6 átomos de C, que es lineal o posee una ramificación en la posición ≥ 3 (referida a la función O);
 - R^9 es un resto alquilo con 2 a 15 átomos de C, que es lineal o posee una ramificación;
 - n es un número entero entre 1 y 4, y
 - a + b ≤ 2 , así como c + d ≤ 3 y tanto a como c pueden tener cualquier valor de 0,01 a 0,8, y b y d pueden adoptar cualquier valor de 0,1 a 1,99, en donde el contenido de aluminio disuelto, con respecto al metal alcalino-térreo disuelto, se encuentra en el intervalo de entre 0,2 y aproximadamente 20% en moles.
 - 15
2. Soluciones según la reivindicación 1, caracterizadas por que la concentración de metal alcalino-térreo se encuentra, preferiblemente, en el intervalo de 0,4 a 1,6 y, de forma especialmente preferida, entre 0,7 y 1,4 mmol/g.
3. Soluciones según las reivindicaciones 1 o 2, caracterizadas por que las viscosidades a temperatura ambiente son ≤ 300 cP, preferiblemente, ≤ 200 cP y, de forma especialmente preferida, ≤ 100 cP.
- 20

4. Soluciones según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizadas por que los contenidos de impurezas próticas, con respecto al elemento alcalino-térreo disuelto, son en general de entre 0,1 y 40% en moles y, preferiblemente, de 1 a 30% en moles.

5. Soluciones según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizadas por que el contenido de aluminio disuelto, con respecto al metal alcalino-térreo disuelto, está en el intervalo entre 1 y 8% en moles.
- 25

6. Soluciones según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizadas por que se utiliza un alcohol $\text{HO}(\text{CHR}^8)_n\text{OR}^9$ que contiene una función alcoxi, preferiblemente un glicol mono éter $\text{C}_2\text{-C}_4$, por ejemplo 2-etoxietanol, 3-etoxi-1-propanol, 3-etoxi-1-butanol, 2-(2-etilhexoxi)-etanol, 2-butoxietanol, 2-hexiloxietanol, así como éter monobutílico de 1,3-propilenglicol, o una mezcla cualquiera de al menos dos de los alcoholes mencionados.

7. Soluciones según las reivindicaciones 1 a 6, caracterizadas por que contienen 0,1 hasta 80% en moles, de forma especialmente preferida, 1 hasta 40% en moles de alcohol libre, con respecto al metal alcalino-térreo que se encuentra en solución.
- 30

8. Procedimiento para preparar compuestos de alcóxidos alcalino-térreos mixtos $M(\text{OCH}_2\text{R}^6)_{2-x}(\text{OR}^7)_x$ en disolventes apróticos, caracterizado por que se hacen reaccionar un metal alcalino-térreo activado por medio de compuestos de alquil-aluminio en un disolvente aprótico, con un alcohol $\text{HO}(\text{CHR}^8)_n\text{OR}^9$ que contiene una función alcoxi, así como un alcohol primario HOR^7 no ramificado o que tiene una ramificación en posición ≥ 3 , con 2 a 15 átomos de C y, eventualmente, un alcohol primario ramificado en posición 2.
- 35

9. Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado por que como compuesto de alquil-aluminio se utilizan compuestos de trialquilo, alquil-alcoxi y/o halogenuro de alquilo.

10. Procedimiento según las reivindicaciones 8 o 9, caracterizado por que como disolvente se utilizan hidrocarburos, en donde se usan disolventes alifáticos seleccionados del grupo que consiste en ciclohexano, metil-ciclohexano, hexano, heptano, octano, nonano, decano, dodecano, decalina, así como cortes de ebullición disponibles en el comercio (fracciones de gasolina), o disolventes aromáticos seleccionados del grupo que consiste en benceno, tolueno, etilbenceno, xilenos, así como cumol.
- 40

11. Procedimiento según las reivindicaciones 8 a 10, caracterizado por que la reacción tiene lugar a temperaturas entre aproximadamente 0 y 180°C, preferiblemente, entre aproximadamente 40 y 140°C, especialmente, a la temperatura de ebullición del disolvente.
- 45

12. Procedimiento según las reivindicaciones 8 a 11, caracterizado por que se utilizan como alcohol $\text{HO}(\text{CHR}^8)_n\text{OR}^9$ que contiene una función alcoxi, preferiblemente un glicol mono éter $\text{C}_2\text{-C}_4$, por ejemplo, 2-etoxietanol, 3-etoxi-1-propanol, 3-etoxi-1-butanol, 2-(2-etilhexoxi)-etanol, 2-butoxietanol, 2-hexiloxietanol, así como éter monobutílico de

- 50

5 1,3-propilenglicol, o una mezcla cualquiera de al menos dos de los alcoholes mencionados; como alcohol ramificado en posición 2 (HOCH_2R^6), se utiliza isobutanol, 2-metil-1-pentanol, 2-etil-1-butanol, 2-etil-1-pentanol, 2-etil-4-metil-1-pentanol, 2-propil-1-heptanol, 2-metil-1-hexanol, 2-etilhexanol y 2-etil-5-metil-1-octanol, o una mezcla cualquiera de al menos dos de los alcoholes citados y, como alcohol primario no ramificado o que tiene una ramificación en posición ≥ 3 , con 2 a 15 átomos de C (HOR^7), se usa etanol, propanol, butanol, pentanol, hexanol, octanol, decanol, dodecanol, 3-metilbutan-1-ol o una mezcla cualquiera de al menos dos de los alcoholes mencionados.

13. Procedimiento según las reivindicaciones 8 a 12, caracterizado por que en primer lugar se agrega el alcohol (HOR^7) y sólo a continuación el alcohol $\text{HO}(\text{CHR}^8)_n\text{OR}^9$ que contiene una función alcoxi y el alcohol ramificado en posición 2 (HOCH_2R^6) añadido.