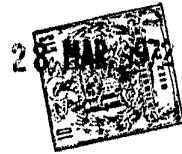


401282



Int. Cl.: <u>C08F</u>

PATENTE DE INVENCION

PC 1126.

SECCION TECNICA

CLASIFICACION I. P. C.

CLASE _____

SUBCLASE _____

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE TELOMEROS Y DE COTE-
LOMEROS SOLIDOS A BASE DE CLORURO DE VINILO.-----

Solicitante RHONE-PROGIL, entidad francesa, residente en 6, rue
Piccini, 75-París 16º, Francia.

La presente invención se refiere a un nuevo
procedimiento para la preparación de telómeros y de
cotelómeros sólidos a base de cloruro de vinilo y, en
particular, a los catalizadores necesarios para la rea-
lización de este procedimiento.

5.

401282

28



5. La solicitante ya ha descrito en su solicitud de patente francesa depositada el 30 de diciembre de 1.970 bajo el nº PV 70.281 un "Procedimiento para la preparación de telómeros y cotelómeros a base de cloruro de vinilo". Los productos obtenidos por este procedimiento, que utiliza, en el sistema catalítico, hierro o cobre metálico, son de bajo peso molecular y se presentan en estado líquido o viscoso.

10. El procedimiento objeto de la invención permite obtener telómeros o cotelómeros de pesos moleculares más elevados, sólidos a la temperatura ambiente, por medio de un sistema catalítico diferente.

15. Este procedimiento de preparación de telómeros y de cotelómeros sólidos en los que al menos un 30 por ciento de las moléculas de monómeros combinadas están constituidas por cloruro de vinilo, consiste en calentar el o los monómeros y al menos un derivado orgánico con halógeno móvil en presencia de un elemento tomado del grupo constituido por el magnesio, el bario, el cromo, 20. el níquel, el cinc, el mercurio, el silicio, el estaño y el plomo y de un disolvente polar al menos parcialmente miscible con la mezcla de los derivados halogenados y de los monómeros utilizados.

25. Los derivados halogenados que constituyen los telógenos, es decir que dan dos fragmentos que constitu-



5. y en las extremidades de las cadenas de telómeros, susceptibles de utilizarse en el procedimiento de la invención se eligen del grupo que comprende los derivados clorados, bromados, clorobromados, clorofluorados, bromofluorados y clorobromofluorados del metano y del etano, el bromuro de isobutilo, los ésteres de los ácidos di- y tricloroacéticos, el cloruro de bencilo y los cloruros de ácidos sulfónicos aromáticos.

10. Los disolventes polares preferentes son los alcoholes, principalmente el isopropanol y el acetonitrilo. Como se verá en los ejemplos, la sustitución de un hidrocarburo por el disolvente polar disminuye en fuertes proporciones o hace nulo el rendimiento, según los monómeros utilizados. Igualmente ocurre si no hay disolvente en la
15. mezcla reaccional. La presencia de agua debe evitarse porque, incluso en pequeñas proporciones, reduce sensiblemente el rendimiento.

20. Los comonómeros que poseen un doble enlace etilénico son justificables, conjuntamente con el cloruro de vinilo, de este procedimiento. Los compuestos más diversos han podido así utilizarse, variando el grado de transformación según la reactividad propia de estos cuerpos. Los maleatos por ejemplo dan grados de transformación pequeños mientras que el cloruro de vinilo o la mezcla estireno-cloruro de
25. vinilo se telomeriza con grados de transformación próximos



al 100 % . Al menos un 30 % de las moléculas de monómero utilizado deben ser de cloruro de vinilo.

La relación molar monómero sobre telógeno está comprendida entre 0,5 y 300.

5. Contrariamente a lo que se ha observado en el procedimiento objeto de la solicitud anterior citada más arriba, el aumento de la relación monómero sobre telógeno no tiene ninguna influencia sensible sobre el grado de polimerización.

10. La relación molar del monómero sobre el elemento catalizador está comprendida entre 20 y 2.000 y de preferencia entre 75 y 1.000. Este elemento debe presentar una superficie relativamente grande; torneaduras, polvo o granallas, hilos o vástagos convienen muy bien para este uso.

15. La relación molar del monómero sobre el disolvente está comprendida entre 2 y 20.

20. En la realización del procedimiento según la invención, se introducen los componentes de la mezcla reaccional en un orden cualquiera, tomando cuidado sin embargo de evitar el depósito del catalizador, si es polvo, sobre el fondo o una pared del autoclave; esto puede evitarse introduciendo el catalizador en una fase líquida agitada. En el caso de un comonómero particularmente reactivo, este se introducirá de preferencia progresiva-

25.



mente tras los restantes compuestos.

La presión a mantener depende de los monómeros y del disolvente utilizado; se sitúa en general entre 1 y 30 bares.

5. La temperatura de reacción es función de la reactividad y de la volatilidad de los monómeros utilizados, pero permanece en el intervalo 60-200°C.

10. El autoclave donde se desarrolla la reacción está de preferencia vitrificado o revestido interiormente de placas de tántalo o de plata para evitar cualquier contaminación; se prevé un agitador bastante eficaz para remover todo el medio reaccional y en particular para asegurar una puesta en contacto íntima del conjunto de este medio con el catalizador en estado sólido.

15. Los telómeros y cotelómeros obtenidos por este procedimiento poseen propiedades particulares que les hacen particularmente aptos, principalmente, a la preparación de revestimientos diversos para los metales o diversas superficies a proteger, en forma de pinturas o de barnices por ejemplo. Su solubilización es más fácil que
20. la de los polímeros convencionales y las soluciones obtenidas son perfectamente límpidas. La mezola de metiletil-cetona y de tolueno o xileno es un disolvente particularmente favorable de estos productos. La estabilidad térmica de estos telómeros es igualmente notable.
- 25.



Un cierto número de ejemplos está dado a continuación. Estos se han elegido para ilustrar en particular por vía de comparación, las posibilidades del procedimiento y las condiciones a respetar para su realización. No deben considerarse como una limitación del ámbito de la invención.

EJEMPLO 1

En un autoclave de acero vitrificado provisto de un agitador y de una doble camisa intercalada en un circuito de líquido termostataado, se introducen sucesivamente bajo agitación, 190 g de isopropanol, 2,93 g de níquel pulverizado cuyos granos tienen diámetros de 0,05 a 0,03 mm, 385 g de tetracloruro de carbono y 781 g de cloruro de vinilo. La temperatura se eleva progresivamente hasta 88-90°C por puesta en circulación de aceite a través de la doble camisa. La reacción en el autoclave se manifiesta por una tendencia a la elevación de la temperatura mantenida, sin embargo, por el sistema de control, a 90°C, y a continuación, por una disminución de la presión debida a la combinación del monómero. Esta presión, tras haber alcanzado un máximo de 12,3 bares disminuye a continuación a 5 bares en 10 horas.

Tras refrigeración y descompresión, a la presión atmosférica, de los productos gaseosos residuales, se obtiene en el reactor una suspensión espesa. Se efectúa a continuación una filtración seguida de un triple lavado de la torta por su volumen de tetracloruro de carbono a



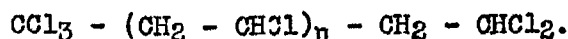
50°C. y a continuación, sucesivamente, por una solución acuosa al 3 % en peso de ácido clorhídrico, con agua desionizada, una solución acuosa al 3 % en peso de bicarbonato sódico y finalmente de nuevo con agua desionizada hasta neutralidad.

5.

Tras secado al aire se obtienen 697 g de un sólido blanco ligeramente grisáceo que contiene 58,2 % de cloro. El índice de viscosidad de su solución al 0,5 % en peso en ciclohexanona es de 12.

10.

Un examen por R.M.N. confirma que el producto es un telómero de cadena larga de tipo cloruro de vinilo que responde a la fórmula



15.

Un ensayo análogo efectuado en ausencia de níquel no revela ninguna reacción.

Otros ensayos comparables efectuados en ausencia de isopropanol o sustituyendo un hidrocarburo por éste, no da ningún resultado incluso elevando la temperatura hasta 110°C.

20.

EJEMPLO 2

Se opera como en el ejemplo 1 pero reemplazando el níquel por 5 g de cinc, que tiene una granulometría de 0,1 a 0,5 mm.

25.

La reacción se inicia a 89°C. La presión es entonces máxima y alcanza 12,4 bares. Tras 8 horas de manteni-



miento del medio reaccional a 90°C, la presión disminuye a 9,9 bares. Se deja refrigerar el autoclave y a continuación se procede como en el ejemplo 1.

5. De este modo se obtienen 485 g de telómero sólido blanco grisáceo que contienen 57,5 % de cloro. El índice de viscosidad de este producto en solución al 0,5 % en peso en ciclohexanona es de 17. La estructura revelada por R.M.N. es comparable a la del ejemplo 1.

EJEMPLO 3

10. Una operación análoga a las precedentes pero que utiliza como catalizador 2 g de magnesio en laminillas obtenidas por molido de torneaduras y cuyas dimensiones máximas varían entre 0,1 y 5 mm da, al cabo de 15 h a 91°C bajo una presión que evoluciona de 13,9 a 13 bares y tras
15. el mismo proceso de separación y de lavado que anteriormente, 56 g de polvo muy blanco que contiene 57,1 % de cloro y cuya viscosidad medida como en los ejemplos 1 y 2 es de 23. El peso molecular medio encontrado por cromatografía de permeación de gel es de 16.000.

20. EJEMPLO 4

- Este ejemplo muestra la acción de otros diversos metales que no juegan siempre un papel tan manifiesto como los elementos precedentemente citados pero tienen sin embargo una actividad sensible. Las operaciones se efectúan
25. como las de los ejemplos precedentes utilizando 781 g de



cloruro de vinilo, 385 g de tetracloruro de carbono, 190 g de isopropanol, a una temperatura de 90°C; las condiciones modificadas y los resultados están consignados en la tabla I siguiente. El índice de viscosidad está medido en los ejemplos precedentes.

5.

T A B L A II

Elemento catalizador		Condiciones de reacción			Producto obtenido			
Naturaleza	Peso (g)	Granulometría o estado físico	Presión (bares)	Duración h	Peso g	% Cl (peso)	Índice de viscosidad	Aspecto
Estaño	10	0,2 - 1 (polvo)	13-12,2	14	97	57,6	17	Polvo blanco grisáceo
Mercurio	15,5	líquido	13-11,9	19	195	57,9	15	Polvo blanco grisáceo
Plomo	16	0,3 - 1 (polvo)	13-12,9	18	28	-	-	-
Aluminio	2,1	0,1 - 5 (laminillas)	13-12,9	17	34	57,8	-	-



Se obtienen igualmente resultados positivos utilizando silicio, cromo o bario en condiciones análogas a las indicadas anteriormente.

EJEMPLO 5

5. Este ejemplo ilustra la influencia de la relación monómero sobre telógeno. Como se podrá comprobar, esta influencia es muy pequeña. Los resultados están efectuados en presencia de magnesio (2 g) en laminillas de 0,1 a 0,5 mm de dimensión máxima, utilizando 781 g de cloruro de vinilo 190 g de isopropanol y tetracloruro de carbono como telógeno en cantidades variables. La temperatura de reacción es de 91°C y la duración de 15 h. Los procesos de separación y lavados son los mismos que precedentemente. Las cantidades de telógeno utilizadas, las presiones observadas y las características de los productos recogidos están dados en la tabla II siguiente.

T A B L A II

Telógeno		Presión	Producto obtenido		
Peso	Relación molar $\text{CH}_2=\text{CHCl}/\text{CCl}_4$	(Barra)	Peso g	Índice de viscosidad	Aspecto
385	5	13,9 - 13,0	56	23	polvo muy blanco
193	10	14,5 - 14,2	47	21	"
129	15	14,9 - 14,6	36	21	"
64,5	30	15,3 - 15,1	37	24	"
32,2	60	16,0 - 15,8	40	23	"
16	120	16,0 - 15,8	38	23	"



EJEMPLO 6

Este ejemplo ilustra la preparación de telómeros por medio del procedimiento de la invención y empleando otro telógeno diferente al tetracloruro de carbono.

5. Se opera en las mismas condiciones y con el mismo medio reaccional que en los ensayos del ejemplo precedente pero sustituyendo 253 g de cloruro de bencilo por tetracloruro de carbono.

10. Por el mismo proceso se aislan 67 g de telómero en polvo pardo que contiene 53,5 % de cloro.

EJEMPLO 7

Este ejemplo y el siguiente ilustran la preparación, por medio del procedimiento de la invención, de cotelómeros.

15. En el reactor del ejemplo 1 se introducen 437 g de cloruro de vinilo, 231 g de tetracloruro de carbono, 210 g de propileno, 120 g de isopropanol y a continuación, bajo agitación, 3 g de cinc en polvo constituido por granos de 0,03 a 0,1 mm. La presión a 90°C alcanza 23 bares y a continuación disminuye a 21 bares tras 18 h de permanencia a la misma temperatura.
- 20.

25. El mismo tratamiento de separación y lavado que en el ejemplo 1 permite recoger 225 g de cotelómero en polvo blanco que contiene 53,3 % de cloro y que tiene un índice de viscosidad, en solución al 0,5 % en peso en ciclohexano-



na, de 15.

EJEMPLO 8

Se introducen en el mismo reactor que anteriormente, 781 g de cloruro de vinilo, 385 g de tetracloruro de carbono, 120 g de isopropanol, 100 g de acrilato de etilo y, bajo agitación, 2,93 g de níquel en polvo análogo al del ejemplo 1. En el transcurso de 8 h de calentamiento a 90°C, la presión inicialmente de 14 bares decrece y se obtiene tras separación y lavado 420 g de telómero el polvo blanco-grisáceo que contiene 47 % de cloro y que tiene un índice de viscosidad medido como precedentemente de 15.

EJEMPLO 9

Este ejemplo ilustra la influencia de la proporción del disolvente polar.

Se efectúa un primer ensayo en las mismas condiciones análogas a las de los ensayos anteriores pero la cantidad de tetracloruro de carbono (telógeno) es de 157 g y la de isopropanol es de 19. El metal catalizador es el magnesio (2 g) no se ve ningún precipitado de telómero en el medio reaccional.

Un segundo ensayo comparable pero con una cantidad decuplicada de isopropanol permite la obtención de 38 g de telómero sólido que contiene 57,5 % en peso de cloro y cuyo índice de viscosidad, medido como anterior-

401282³



- 13 -

mente, es de 19.

EJEMPLO 10

5. Se utiliza un autoclave de acero vitrificado idéntico al del ejemplo nº 1. Se fija interiormente, perpendicularmente a la tapadera, y por tanto en posición vertical, un vástago de magnesio de 10 mm de diámetro y 190 mm de longitud. Este metal, de calidad industrial tiene una pureza del 97-98 % y juega el papel de catalizador.

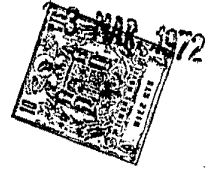
10. El autoclave se carga sucesivamente con 190 g de alcohol butílico secundario, 385 g de tetracloruro de carbono y 774 g de cloruro de vinilo.

15. La mezcla se agita a 95°C durante 20 horas bajo una presión comprendida entre 14 y 12 bares. Tras refrigeración y descompresión de los productos gaseosos residuales, se obtiene una suspensión espesa que se filtra. El sólido se lava dos veces con metanol y se seca al aire. Se obtienen así 560 g de un telómero sólido, en forma de un polvo blanco cuyo peso molecular medio en número (medido con un osmómetro de tensión de vapor bajo una solución en tetra-

20. hidrofurano) es de 8.700.

N O T A

25. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en



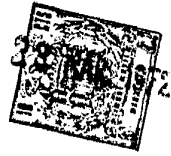
cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de Patente presentada en Francia con fecha y número siguientes: 31 de marzo de 1971, nº PV. 71.11327; acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor. Siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España sobre: Procedimiento para la preparación de telómeros y de cotelómeros sólidos a base de cloruro de vinilo; caracterizándose por lo siguiente:

1.- Procedimiento para la preparación de telómeros y de cotelómeros sólidos a base de cloruro de vinilo, en los que al menos un 30 % de las moléculas de monómeros utilizados están constituidas por cloruro de vinilo, caracterizado porque se calienta el ó los monómeros y al menos un derivado orgánico con halógeno móvil en presencia de un elemento tomado del grupo constituido por el magnesio, el bario, el cromo, el níquel, el cinc, el mercurio, el silicio, el estaño y el plomo y de un disolvente polar al menos parcialmente miscible con la mezcla de derivados halogenados y de los monómeros utilizados.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los derivados orgánicos con halógeno móvil se toman del grupo que comprende los derivados clo-

mte

401282



- 15 -

- rados, bromados, clorobromados, clorofluorados, bromofluorados y cloro-bromofluorados del metano y del etano, el bromuro de isobutilo, los esteres de los ácidos dicloroacéticos y tricloroacéticos, el cloruro de bencilo y los cloruros de los ácidos sulfonados aromáticos.
5. 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la relación molar monómeros sobre telógenos utilizados está comprendida entre 0,5 y 300.
10. 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la relación molar monómeros sobre el elemento catalizador utilizado está comprendido entre 20 y 2.000 y de preferencia entre 1.000 y 75.
15. 5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la relación molar monómeros sobre disolvente utilizado está comprendida entre 2 y 20.
- 6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el disolvente polar se elige del grupo que comprende los alcoholes y el acetonitrilo.
20. 7.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque el disolvente polar es el isopropanol.
- 8.- Procedimiento para la preparación de telómeros y de cotelómeros sólidos a base de cloruro de vinilo; tal y como queda descrito sustancialmente en la presente Memoria.

MGE



1972

Esta Memoria consta de 16 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

28 MAR. 1972

RHONE-PROGIL

L. GOMEZ ACEBO Y MODRY
D/p. Firmado: F. Hernández Ruiz

ME