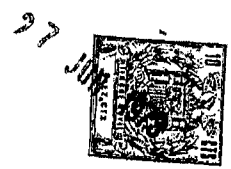


416358



PATENTE DE INVENCION

R 2035.0358

F.C. 17-6-75

Int. Cl. <sup>2</sup> . C08F
------------------------------

*Memoria Descriptiva*

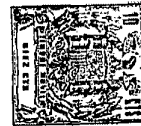
*sobre:*

PROCEDIMIENTO DE TELOMERIZACION DE MONOMEROS DE ENLACE  
ETILENICO.-

*Solicitante:* RHONE-PROGIL, entidad francesa, residente en 25, quai  
Paul Doumer, 92408 - COURBEVOIE, Francia.-

La presente invención se refiere a un procedimiento que permite la obtención de telómeros o cotelómeros sólidos del cloruro de vinilo o de vinilideno, y más particularmente al sistema catalítico puesto en práctica en este procedimiento.

5. Se conocen diversos procedimientos que permiten te-



1416358

lomerizar o cotelomerizar monómeros de enlace etilénico con telógenos tales como el tetracloruro de carbono o el cloroformo. La Patente francesa nº 2.055.255, en particular, describe un procedimiento de cotelomerización de mezcla de cloruro de vinilo y/o de cloruro de vinilideno y de un monómero vinílico no clorado con un telógeno, en presencia de un compuesto férreo o férrico.

5.

Este procedimiento, que dá productos de débil grado de telomerización, pone en juego un proceso denominado "transferencia-redox" cuyo mecanismo ha sido estudiado por diversos investigadores, y es descrito por ejemplo, en un artículo de M. ASSHER y D. VOFSI publicado en "Chemistry and Industry" del 3 de Febrero de 1.962 páginas 209-210 o en los "Rapports de l'Académie des Sciences d'U.R.S.S. (1.971), tomo 198, nº 1, páginas 102-104". Entre los compuestos reductores que pueden ser puestos en práctica conjuntamente a los compuestos del cobre o del hierro, cuerpos diversos, entre los cuales la benzoina y la acetoina han sido citados.

10.

15.

La Entidad solicitante ha encontrado ahora un procedimiento que limita el proceso de transferencia de radicales y por consiguiente que permite la obtención de telómeros o cotelómeros sólidos, blancos o débilmente coloreados a partir de monómeros muy diversos. Estos productos sólidos son fácilmente reducidos en polvo.

20.

25.

El procedimiento, objeto de la invención, de telomerización de monómeros de enlace etilénico, que comprenden al menos en parte un monómero elegido en el grupo del cloruro de vinilo y del cloruro de vinilideno, con un telógeno, en un disolvente elegido en el grupo que comprende los alcoholes y el acetonitrilo, consiste en hacer reaccionar por calentamiento

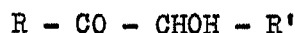
30.



to al menos un monómero y un telógeno, en presencia de una cetona-alcohol.

Las cetona-alcoholes, que pueden ser puestos en práctica son los derivados de fórmula general:

5.



en la que R es un radical orgánico, alifático, ciclánico, aromático, alquilaromático, o heterocíclico y R' uno de los radicales anteriores o hidrógeno. Entre las cetona-alcoholes se

10.

pueden citar como ejemplo la benzoina o la acetoina, dando la benzoina grados de transformación más elevados.

Otros agentes reductores, tales como los aldehidos, sustituides en lugar de las cetona-alcoholes no tienen ninguna acción catalítica en las condiciones operatorias descritas. Los éteres óxidos de las aciloimas dan débiles grados de transformación.

15.

Los comonómeros utilizables con el cloruro de vinilo o de vinilideno son, de un modo general, los compuestos orgánicos que tienen, al menos un enlace etilénico sobre una cadena alifática. La reactividad de estos diversos compuestos varía según los grupos fijados a una y otra parte del doble enlace. El ácido maléico o los maleatos, por ejemplo, dan grados de transformación débiles con respecto a los obtenidos con los cloruros de vinilo o de vinilideno solos. Debe observarse que los compuestos que tienen dobles enlaces conjugados, por ejemplo el butadieno, reaccionan muy poco. Preferentemente la proporción molar de cloruro de vinilo y/o de cloruro de vinilideno sobre la totalidad de los monómeros es superior al 30%.

20.

25.

Proporciones débiles de estos cloruros dan cotelómeros líquidos.

30.

Los telógenos, que pueden ser puestos en práctica,



- son de un modo general los compuestos que tienen un halógeno móvil tales como los derivados clorados, bromados, cloro-bromados cloro- o bromo-fluorados o clorobromofluorados del metano o del etano. El bromuro de isobutilo, los ésteres de los ácidos di- y tricloroacéticos, el cloruro de benzilo y los cloruros de ácidos sulfónicos aromáticos.
- 5.

- Los disolventes que pueden ser puestos en práctica son alcoholes, preferentemente, susceptibles de mantener el medio reaccional en fase líquida a temperatura ambiente o el acetoneitrilo; el metanol da resultados particularmente favorables.
- 10.

- Una forma de realización preferente de la invención consiste en añadir al medio reaccional una amina libre o preferentemente un clorhidrato de amina. Las aminas terciarias y particularmente sus clorhidratos dan los resultados mas favorables.
- 15.

- Otra forma de realización preferente consiste en añadir una sal o un complejo de un metal elegido en el grupo que comprende los metales alcalinos, alcalino-térreos, el magnesio, el aluminio, el titanio, el manganeso, el cobalto, el níquel, el zinc, el tungsteno, el molibdeno, el mercurio y el plomo.
- 20.

Estos metales pueden estar en forma de sales tales como halogenuros, fosfatos, sulfatos, acetatos eventualmente hidratados o de complejos tales como los quelatos.

- Otros elementos sustituidos en lugar de estos y que salen del marco de la invención, tales como el hierro o el cobre, dan telómeros con poco peso molecular, generalmente líquidos.
- 25.

- Grados de transformación mas elevados se obtienen poniendo en práctica, además del alcohol-cetona, a la vez la amina y los compuestos de los elementos enumerados más arriba.
- 30.

416358

- 5 -



En ausencia de cetona-alcohol, el grado de transformación es despreciable.

La relación molar del o de los monómeros sobre la cetona-alcohol está comprendida preferentemente entre 20 y 2000.

5. La relación molar del o de los monómeros sobre el telógeno está comprendida preferentemente entre 1 y 50.

La relación ponderal del o de los monómeros sobre el alcohol está comprendida preferentemente entre 0,5 y 10.

10. La acción de la amina se manifiesta por una relación molar del o de los monómeros sobre la amina inferior a 200.

La relación molar del o de los monómeros sobre el compuesto de los metales citados más arriba es preferentemente inferior a 2000.

15. El medio reaccional introducido en un autoclave agitado, de modo a asegurar la homogeneidad de la mezcla (siendo todos los compuestos líquidos o disueltos cuando alcoholes ligeros tales como el metanol o el etanol son utilizados) es llevado a una temperatura que permite la reacción.

20. Esta temperatura como la presión que permite la telomerización, varía entre amplias medidas según la composición del medio reaccional, y, en particular, la naturaleza del monómero. Generalmente, la temperatura está comprendida entre 60 y 200°C y la presión entre 1 y 200 bares.

25. Al final de la operación, el autoclave es llevado a temperatura ambiente; al no haber reaccionado los productos gaseosos, son recuperados, el telómero sólido es separado, por filtración, del líquido que comprende los otros ingredientes de la mezcla reaccional, lavado con agua o preferentemente por un alcohol ligero tal como el metanol, secado a temperatura ambiente o poco elevada hasta peso constante, después triturada-

30.



do. Esta trituración generalmente muy fácil da un polvo fino, blanco o poco coloreado.

5. Los telómeros, o cotelómeros obtenidos, son particularmente aptos para la preparación de revestimientos de superficies en forma de barnices o pinturas por ejemplo. Su solubilización en unos disolventes tales como, por ejemplo, la mezcla metil etilcetonatolueno es particularmente fácil.

Unos ejemplos son dados a continuación a fin de ilustrar la puesta en práctica de la invención y sus resultados.

10. No deben ser considerados como una restricción del campo de esta invención.

#### EJEMPLO 1

15. Se introducen, en un tubo de vidrio boro-silicatado, de 20 mm de diámetro, en un primer ensayo, 1,5 milimoles de benzoina (0,32 g) y después, en un segundo ensayo, 3 milimoles de acetoina (0,26 g), 75 milimoles de tetracloruro de carbono (11,55 g) y 10 g de metanol.

20. Se refrigera el tubo en un vaso DEWAR guarnecido de una mezcla nieve carbónica-acetona (- 80°C). Después de una purga con argón, se añaden 153 milimoles (9,6 g) de cloruro de vinilo.

El tubo es sellado; su volumen interno es entonces de 100 cm<sup>3</sup>. Se coloca dicho tubo, a continuación, en un alojamiento de diámetro muy ligeramente superior a su propio diámetro externo, ahuecado en un bloque de aluminio.

25. Se calienta este bloque a 85°C y se sacude por un dispositivo apropiado durante 17 h. Después del retorno a la temperatura ambiente, se enfría el tubo a 80°C y después se abre con precaución para liberar las fracciones gaseosas durante su recalentamiento lento hasta la temperatura ambiente.

30. Se separa el sólido formado por la reacción por fil-

416358



5. tración y después se tritura en un mortero de porcelana, en presencia de 50 cm<sup>3</sup> de metanol. Se elimina la aciloina por lavado al metanol. Se lleva la mezcla obtenida sobre un filtro, se enjuaga con agua hasta la neutralidad y se elimina la fase líquida por una succión ejercida bajo el filtro; se añade una pequeña cantidad de metanol para acelerar el secado.

10. Se consigue también un polvo blanco, soluble en el tetrahidrofurano y que tiene un peso molecular medio, en número medido por osmometría de tensión de vapor a 25°C de una solución del telómero en el ciclohexano, de 6000 aproximadamente. El peso de polvo seco es de 1,15 g en el caso en que se utiliza la benzoina, y de 0,25 g en el caso de empleo de la acetoina.

EJEMPLO 2

15. Se efectúa un ensayo análogo a los ensayos descritos en el ejemplo anterior, poniendo en práctica 3 milimoles de benzoina (0,64 g) y, además de los ingredientes mencionados anteriormente, 9 milimoles de clorhidrato de trietilamina (1,23 g).

20. Se obtiene, después del tratamiento descrito anteriormente, 5,9 g de polvo blanco de un peso molecular del orden de 4000.

EJEMPLO 3

25. Se efectúa este ensayo en condiciones análogas a las del ejemplo 1, con los mismos ingredientes, y en igual cantidad, a excepción de la acetoina: 1,5 milimoles (0,13 g) y con adición de 1,5 milimoles de cloruro de magnesio hexahidratado (0,30 g).

Se obtiene después del mismo proceso de purificación y trituración 2,8 g de polvo blanco.

EJEMPLO 4

30. Este ensayo se efectúa igualmente en las mismas con-



diciones que el ensayo 1, pero poniendo en práctica 55 milimoles (10,5 g) de tricloracetato de etilo, 270 milimoles (26,2 g) de cloruro de vinilideno, 4,2 g de etanol, 3 milimoles (0,64 g) de benzoina y 3 milimoles (0,61 g) de cloruro de magnesio hexahidratado.

5.

Se recogen, después de telomerización y el tratamiento ya descrito, 22,3 g de polvo blanco, lo que corresponde a un grado de transformación del 85%.

#### EJEMPLO 5

10.

Se efectúan ensayos análogos, poniendo en práctica en un disolvente alcohólico, el telógeno, monómeros, una sal metálica, la benzoina y un clorhidrato de amina. La composición del medio y los resultados se detallan en el cuadro 1.

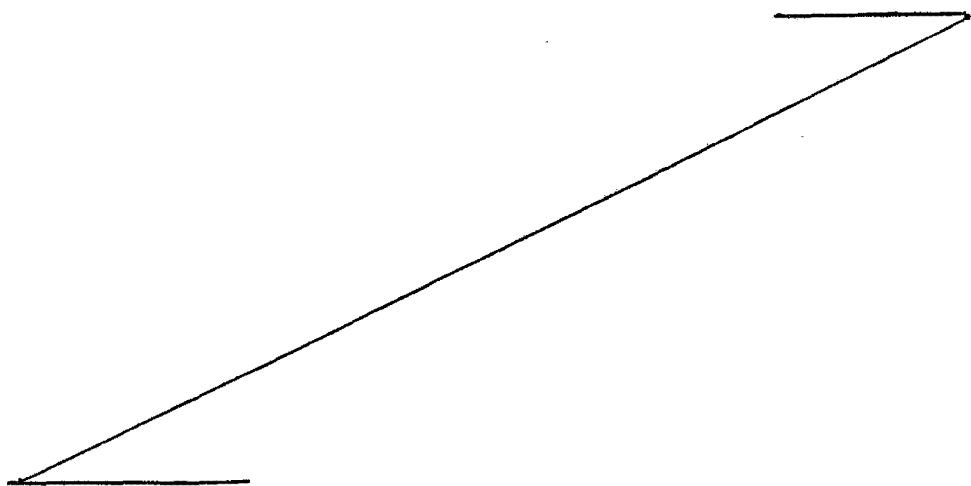
15.

Se emplean 75 milimoles de tetracloruro de carbono como telógeno, a excepción del ensayo c donde solamente 15 milimoles de este compuesto son puestos en práctica.

El taxógeno (monómero) es el cloruro de vinilo; se emplean 163 milimoles en el ensayo a, 150 milimoles en los ensayos b, c, d, 3 y 155 milimoles en los demás ensayos.

20.

Se emplean 9 milimoles de clorhidrato de trietilamina en todos los ensayos.





416358

CUADRO I

Ensayos Nº	benzoi- na milimoles	Sales me- tálicas milimoles	Alcohol g	Peso re- cogido g	grado trans- formación %/CV	Aspec- to
a	1,5	$\text{Cl}_3\text{Cr}, 6\text{H}_2\text{O}$ 1	$\text{CH}_3\text{OH}$ 10	8,4	88	polvo blanco
b	2	$\text{Cl}_2\text{Mg}, 6\text{H}_2\text{O}$ 3	$\text{CH}_3\text{OH}$ 10	8,4	89	polvo blanco
c	3	$\text{Cl}_2\text{Ca}, 6\text{H}_2\text{O}$ 3	$\text{CH}_3\text{OH}$ 10	3,3	32	polvo blanco
d	3	$\text{Cl}_2\text{Ni}, 6\text{H}_2\text{O}$ 3	$\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ 13,4	6	60	polvo poco colo- reado
e	3	$\text{Cl}_2\text{Ni}, 6\text{H}_2\text{O}$ 3	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 10	5,5	55,5	polvo poco colo- reado
f	1,5	$(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{Ni},$ 4 $\text{H}_2\text{O}$ 1,5	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 10	7,6	78	polvo blanco
g	1,5	$\text{SO}_4\text{Zn}, 7\text{H}_2\text{O}$ 1,5	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 10	2,5	26	polvo blanco
h	1,5	$\text{Cl}_2\text{Ca}$ 1,5	$\text{CH}_3\text{OH}$ 10	8,2	85	polvo blanco
i	3	$\text{Cl}_2\text{Co}, 6\text{H}_2\text{O}$ 3	$\text{CH}_3\text{OH}$ 10	5,2	55	polvo blanco
j	3	$\text{Cl}_2\text{Mn}, 4\text{H}_2\text{O}$ 3	$\text{CH}_3\text{OH}$ 10	6,5	68	polvo blanco
k	3	$\text{Cl}_2\text{Hg}$ 3	$\text{CH}_3\text{OH}$ 10	7,3	76	polvo blanco
l	0	$\text{Cl}_2\text{Mg}, 6\text{H}_2\text{O}$ 3	$\text{CH}_3\text{OH}$ 10	0	0	-

EJEMPLO 6

5. Se introduce, en un autoclave de acero vitrificado provisto de un agitador interno y de un doble envolvente, tras haber purgado su atmósfera por argón: - 3,143 moles (479,6 g) de tetracloruro de carbono, - 6,40 moles (400,0 g) de cloruro de vinilo, 0,375 moles (51,7 g) de clorhidrato de trietilamina, - 0,062 moles (13,3 g) de benzoina, - 0,046 moles (10 g) de tricloruro de cromo hexahidratado, y - 424 g de metanol.
10. Se calienta la mezcla agitada durante 8 horas a 85°C. La presión inicial (a 85°C) es de 8,9 bares. La presión al final de la operación es de 2,5 bares.
15. Después del enfriamiento se consigue un sólido que se pulveriza en un triturador a bolas con 1.500 cm<sup>3</sup> de metanol y después se filtra y se lava dos veces con la misma cantidad de metanol y, por último, se deja al aire a 30°C en capa delgada.
20. Se recogen así 397 g de un polvo blanco que contiene 58,9% de cloro.
- EJEMPLO 7
25. Se efectúa un ensayo análogo al anterior sin añadir, en el medio reaccional, clorhidrato de trietilamina y reemplazando la sal de cromo por 0,061 moles (12,5 g) de cloruro de magnesio hexahidratado.
30. Se continúa la reacción durante 12 horas. La presión inicial a 85°C es de 9,2 bares y la presión final de 4,1 bares.
- Se recogen, después del tratamiento descrito en el ejemplo anterior, 371 g de polvo blanco que contiene el 58,3% de cloro.
- La masa molecular (en peso) medido por cromatografía



de permenación de gel es del orden de 13.000.

N O T A

5. 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 29 de junio de 1972, bajo el número
10. 72.23498; 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 DE TELOMERIZACION DE MONOMEROS DE ENLACE ETILENICO;
15. caracterizándose por lo siguiente:
- 1.- Procedimiento de telomerización de monómeros de enlace etilénico, que comprenden al menos en parte un monómero elegido en el grupo formado por el cloruro de vinilo y el cloruro de vinilideno, con un telógeno, en un disolvente elegido
20. en el grupo que comprende los alcoholes y el acetonitrilo, caracterizado porque se hace reaccionar al menos un monómero y un telógeno por calentamiento en presencia de una cetona-alcohol.
25. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la cetona-alcohol se elige en el grupo constituido por la benzoína y la acetoina.
- 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la proporción k molar del o de los monómeros sobre la cetona-alcohol está comprendida entre 20 y 200.
30. 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, carac-

Re



terizado porque la proporción molar del monómero elegido en el grupo formado por el cloruro de vinilo y el cloruro de vinilideno sobre la totalidad de los monómeros es superior al 30%.

5. 5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se opera en presencia de una amina preferentemente en estado de clorhidrato.

6.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque la amina es una amina terciaria.

10. 7.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se opera en presencia de un compuesto de un metal elegido en un grupo que comprende los metales alcalinos, los metales alcalino-térreos, el magnesio, el aluminio, el titanio, el manganeso, el cobalto, el níquel, el zinc, el tungsteno, el molibdeno, el mercurio y el plomo.

15. 8.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque el compuesto metálico se elige en el grupo que comprende los halogenuros, los fosfatos, los sulfatos, los acetatos y los quelatos.

20. 9.- Procedimiento según las reivindicaciones 5 y 7, caracterizado porque se opera en presencia simultánea de una amina y de un compuesto metálico.

10.- Procedimiento de telomerización de monómeros de enlace etilénico, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

25. Esta Memoria consta de 12 hojas escritas a máquina por una sola cara.

27 JUN. 1973

Madrid,

RHONE-PROGIL.-

A. GOMEZ ACERO Y RODET  
p p Firmados J. Suarez Diaz

*J. Suarez Diaz*

*Rg*