

424194

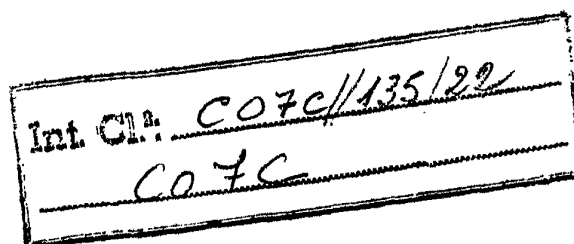
28



P.-56.823

DCR-B-PKT/AMD

S.73/19-68 Combinés



MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INVENCION en ESPAÑA por 20 años.

a nombre de SOLVAY & CIE.

Sociedad anónima belga

con domicilio en rue du Prince Albert 33, B-1050, Bruselas
Bélgica.

por: "UN PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE VINILCICLOALCANOS.

(Clase Internacional C07c)

23.3.74

28 MAR 1974



La presente invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de vinilcicloalcanos que se pueden utilizar como monómeros para la fabricación de polímeros termoestables.

5 Los procedimientos de fabricación usuales de los vinilcicloalcanos dan generalmente una mezcla de olefinas o una mezcla de productos saturados y no saturados, de las cuales es en muchos casos difícil separar el producto deseado. La presencia de estas impurezas en el vinilcicloalcano es muy perjudicial, dado que la misma puede constituir un elemento inhibidor de su polimerización.

10 El procedimiento de acuerdo con la invención permite remediar este inconveniente. En efecto, los rendimientos y la selectividad obtenidos durante la fabricación de los vinilcicloalcanos según el procedimiento de la invención son muy satisfactorios. Además, los subproductos formados en pequeña cantidad son fácilmente separables.

15 La invención se refiere, por tanto, a un procedimiento para la fabricación de vinilcicloalcanos de fórmula $R-CH=CH_2$ en la que R representa un radical cicloalifático de 5 ó 6 átomos de carbono que puede estar sustituido con sustituyentes seleccionados entre los grupos alcohol que contiene 1 a 6 átomos de carbono y las cadenas saturadas que contiene 1 a 6 átomos de carbono.



no y un heteroátomo seleccionado entre el azúfre, el oxí
geno y el nitrógeno, caracterizado porque se hace reac -
cionar cloruro de vinilo con un compuesto organometálico
(R)_n-M en el que R se define como anteriormente, M repre -
5 senta un átomo de litio, un átomo de cadmio o un grupo -
magnesio-halógeno y n es igual a 1 cuando M representa li -
tío o el grupo magnesio-halógeno e igual a 2 cuando M re -
presenta cadmio, en presencia de un catalizador constitui -
do por un metal del grupo 8^o o un derivado de un metal -
10 del grupo 8^o complejados por al menos un derivado de ele -
mentos de los grupos 5a y 6a de la Tabla Periódica de los
Elementos.

El procedimiento se aplica particularmente a -
la preparación de los vinilciclohexanos y de los vinilci -
15 clopentanos sustituidos o no. Es muy particularmente ade -
cuado para la fabricación del vinilciclohexano.

El metal del grupo 8^o que interviene en el cata -
lizador puede ser particularmente el hierro, el níquel,
el cobalto o el paladio. El hierro y el níquel se han re -
20 velado particularmente interesantes. Estos metales pue -
den utilizarse como tales o en forma de derivados organo -
metálicos o de sales metálicas. Entre las sales metálicas,
los halogenuros metálicos son muy convenientes para la -
realización del procedimiento de acuerdo con la invención.
25 Los cloruros de hierro y el cloruro de níquel se han reve -



lado como ventajosos. Como derivados organometálicos se pueden utilizar particularmente los derivados orgánicos de níquel.

5 El agente complejante del metal del grupo 8^o o del derivado de un metal del grupo 8^o puede ser un derivado orgánico o inorgánico de elementos de los grupos 5a y 6a. Así, se pueden utilizar particularmente los derivados orgánicos del oxígeno tales como el éter dietílico, el tetrahidrofurano, los dioxanos, los derivados orgánicos del nitrógeno tales como las aminas, los aza-aromáticos, ... , los derivados orgánicos del azufre tales como los tioéteres, ... y los derivados orgánicos del fósforo, del antimonio y del arsénico tales como las alcohol-, -- aril-, alquenil-, cicloalcohol-, ... -fosfinas, -estibinas o -arsinas.

10

15

El cloruro férrico complejado por el tetrahidrofurano y el cloruro de níquel (II) complejado por el 1,2-bis(difenilfosfino)etano son particularmente convenientes como catalizadores.

20 El compuesto organometálico de partida es con preferencia el halogenuro de cicloalcoholmagnesio correspondiente al vinilcicloalcano que se desea fabricar. Como halogenuro se elegirá con preferencia el cloruro o el bromuro. El vinilciclohexano puede obtenerse así por

25 reacción del cloruro de vinilo con un halogenuro de ciclo



28

hexilmagnesio.

El compuesto organometálico de partida se puede obtener según procedimientos conocidos. Se puede fabricar así el halogenuro de cicloalcohilmagnesio haciendo reaccionar magnesio con el halogenuro de cicloalcohol correspondiente en un disolvente conveniente para las reacciones de Grignard. El cicloalcohol-litio puede prepararse, por lo que a él respecta, por reacción del cloruro de cicloalcohol correspondiente con el litio en un disolvente conveniente para las reacciones de Grignard. Asimismo, el bicicloalcoholcadmio puede prepararse, por ejemplo, por reacción del halogenuro de cicloalcohilmagnesio correspondiente con el cloruro de cadmio. Pueden ser igualmente convenientes otros procedimientos para preparar dichos compuestos organometálicos.

La reacción se lleva a cabo en fase líquida. Se utiliza en general un disolvente en el cual el compuesto organometálico de partida es completamente o parcialmente soluble. Así, por ejemplo, se puede utilizar éteres cíclicos o alifáticos, tales como el éter, el tetrahidrofuran, el dioxano, hidrocarburos, aminas, tioéteres o mezclas diversas de estos compuestos.

Un procedimiento de realización de la invención particularmente sencillo consiste en fabricar el compuesto organometálico de partida y hacer reaccionar a - -

25 MAR.



5 continuación in situ éste último con el cloruro de vino-
lo en presencia del catalizador de acuerdo con el proce-
dimiento de la invención. Si el derivado orgánico de un
elemento de los grupos 5a y 6a utilizado como agente com-
plejante del metal o derivado del metal del grupo 8^o es
un producto conveniente como disolvente de las reacciones
de Grignard, puede utilizarse ventajosamente como consti-
tuyente principal del medio de reacción. Así, por ejemplo,
cuando el agente complejante del metal o derivado del me-
10 tal del grupo 8^o es un éter alifático o cíclico, se pue-
de utilizar ventajosamente este éter como disolvente de
la reacción. En el caso de la utilización del cloruro fé-
rrico complejado por el tetrahidrofurano, se utilizará -
con preferencia el tetrahidrofurano como disolvente,

15 La reacción se puede llevar a cabo a temperatu-
ras comprendidas entre la temperatura ambiente y la tem-
peratura de ebullición del medio de reacción a la presión
de reacción. A veces es particularmente ventajoso traba-
jar a reflujo, puesto que de este modo es posible elimi-
20 nar con facilidad el calor de reacción. La reacción pue-
de realizarse igualmente, sin embargo, a temperaturas -
inferiores a la temperatura ambiente. La presión de reac-
ción puede ser igual, inferior o superior a la presión -
atmosférica.

25 El reactor puede funcionar de modo continuo -



o de modo discontinuo. Cuando se opera en discontinuo, -
puede ser interesante añadir el catalizador poco a poco,
a medida que progresa la reacción, de tal manera que se
mantenga ésta a un ritmo conveniente.

5 Los ejemplos que siguen ilustran el procedimien
to de acuerdo con la invención aunque sin limitarla.

Ejemplo 1

En un reactor esmaltado de 1250 litros, se in
troducen sucesivamente:

- 10 - 41 Kg de limaduras de magnesio,
- 100 litros de tetrahidrofurano (THF),
- 300 ml de cloruro de ciclohexilo.

Una vez que se ha iniciado la reacción con ayu
da de cristales de yodo, el medio de reacción se mantiene
15 a reflujo por adición de una mezcla de volúmenes iguales
de THF y cloruro de ciclohexilo. La duración de la intro
ducción de 400 litros de esta mezcla es de 3,5 horas. Se
enfriá el reactor por circulación de agua a aproximadamen
te 15°C en una doble envolvente.

20 Se añaden a la mezcla obtenida 100 litros de -
THF y, a continuación, se introduce en el reactor duran
te 3,5 horas, cloruro de vinilo gaseoso por un tubo sumer
gido en el líquido, a razón de 25 a 30 kg/h. La mezcla de
reacción, enfriada por circulación de agua a proximadamen
25 te 15°C en la doble envolvente, se mantiene a reflujo -



5 por adición de una solución 0,1 molar de FeCl_3 en el THF. Se han introducido así 110 kg de cloruro de vinilo y 80 litros de solución catalítica. Se evaporan a continuación 100 litros de THF. Con el fin de disolver el MgCl_2 formado, se añade agua al medio de reacción.

Después de la separación de la fase acuosa, se destila la fase orgánica.

Se obtiene el vinilciclohexano con un rendimiento de 77,7%.

10 Ejemplo 2

En una solución de cloruro de ciclohexilmagnesio obtenida a partir de 25 partes de clorociclohexano y 5 partes de magnesio en 50 partes de tetrahidrofurano, se introducen 19 partes de cloruro de vinilo gaseoso gracias a un tubo de entrada que se sumerge en el líquido, y 1 parte de una solución 0,1 M de cloruro férrico en tetrahidrofurano, de la manera siguiente:

20 Se comienza la introducción del cloruro de vinilo introduciendo, simultáneamente, una pequeña cantidad de la solución del catalizador.

La temperatura del medio de reacción se eleva rápidamente y se estabiliza a la temperatura de ebullición de la mezcla, es decir, hacia 64°C al comienzo de la reacción y hacia 76°C hacia el final. La velocidad de introducción del cloruro de vinilo se regula de tal mane

26 MAR.



5 ra que se obtenga un reflujo importante. Cuando se observa, o bien una disminución del reflujo, un descenso de la temperatura, o una absorción incompleta del cloruro de vinilo, se introduce una nueva porción de catalizador, hasta que una tal introducción no consigúe dar nuevo impulso a la reacción.

10 En este momento, se destila el tetrahidrofurano, se recoge el residuo con ácido sulfúrico diluido y, después de la separación de las fases, se destilan 17 partes de vinilciclohexano cuya composición es la siguiente:

-	Vinilciclohexano	:	99,4%
-	etilciclohexano	:	<0,1 %
-	viniliden-ciclohexano	:	<0,1 %
15	ciclohexanona	:	<0,1 %
-	clorociclohexano	:	<0,1 %
-	1-vinil-1-ciclohexeno	:	<0,1 %
-	impurezas no identificadas	:	<0,3 %

Ejemplo 3

20 A 28,6 g de cloruro de ciclohexilmagnesio en solución en 100 ml de éter etílico y 15 ml de n-decano secos y desoxigenados, se añaden, de una vez 2,0 g de dicloro-(1,2-bis-[difenilfosfino]etano) níquel (II) y a continuación, en 35 minutos, aproximadamente 12,5 g de
25 cloruro de vinilo en estado gaseoso, Durante el ensayo,-



la temperatura del medio se mantiene entre 0°C y 8°C.
Se obtiene el vinilciclohexano con un rendimiento del -
78%.

5 El cloruro de ciclohexilmagnesio se ha fabrica
do haciendo reaccionar 23,7 g de clorociclohexano en so
lución en éter con 4,9 g de magnesio en virutas.

Ejemplo 4

10 A 28,6 g de cloruro de ciclohexilmagnesio pre
parado como en el ejemplo 3, en solución en 100 ml de -
éter etílico y 20 ml de n-decano secos y desoxigenados,
se añaden en una sola vez 0,05 g de dicloro-(1,2-bis-[di
15 fenilfosfino]etano)níquel (II) y, seguidamente, en 2,75
horas aproximadamente 15,6 g de cloruro de vinilo en es
tado gaseoso. Durante el ensayo, se mantiene la tempera
tura del medio a 25°C. Se obtiene el vinilciclohexano -
con un rendimiento de 76,2%.

La comparación de los ejemplo 3 y 4 demuestra
que, incluso a concentraciones muy débiles, el cataliza
dor de acuerdo con la invención es todavía activo.

20 La presente solicitud, que corresponde a la -
presenta en Francia, el 26 de Marzo de 1973, bajo el nú
mero 7310853 y en Suiza, el 18 de Abril de 1973, bajo -
el número 5843/73, se acoge a los beneficios del artícu
lo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

25

23.3.74



REIVINDICACIONES

5 Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en ESPAÑA, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10 1ª.- Un procedimiento de fabricación de vinil
 cicloalcanos de fórmula $R-CH=CH_2$ en la que R representa un radical cicloalifático de 5 ó 6 átomos de carbono que puede estar sustituida con sustituyentes seleccionados entre los grupos alcohilo que contienen de 1 a 6 átomos de carbono y las cadenas saturadas que contienen de 1
15 a 6 átomos de carbono y un heteroátomo seleccionado entre el azufre, el oxígeno y el nitrógeno, caracterizado porque se hace reaccionar el cloruro de vinilo con un compuesto organometálico $(R)_n-M$ en el que R se define como anteriormente, M representa un átomo de litio un átomo de cadmio o un grupo magnesio-halógeno, y n es igual
20 a 1 cuando M representa el litio o el grupo magnesio-halógeno e igual a 2 cuando M representa el cadmio, en presencia de un catalizador constituido por un metal del grupo 8º o un derivado de un metal del grupo 8º complejados por al menos un derivado de elementos de los gru-

23 MAR



pos 5a y 6a de la Tabla Periódica de los Elementos.

2ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, caracterizado porque R representa el radical ciclohexilo.

5 3ª.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1ª y 2ª, caracterizado - porque se utiliza un derivado de un metal del grupo 8ª seleccionado entre las sales metálicas.

10 4ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3ª, caracterizado porque la sal metálica es un cloruro metálico.

5ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4ª, caracterizado porque el cloruro metálico es el cloruro de níquel.

15 6ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4ª, caracterizado porque el cloruro metálico - es el cloruro férrico.

20 7ª.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 6ª, caracterizado - porque se utiliza un derivado de los elementos de los - grupos 5a y 6a seleccionado entre los derivados orgánicos.

25 8ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7ª, caracterizado porque el derivado orgánico es un derivado orgánico de fósforo.

23.3.74



9^a- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8^a, caracterizado porque el derivado orgánico de fósforo es el 1,2-bis-(difenilfosfino)etano.

5 10^a-Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7^a, caracterizado porque el derivado orgánico es un derivado orgánico del oxígeno.

11^a- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10^a, caracterizado porque el derivado orgánico es el tetrahidrofurano.

10 12^a- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de la reivindicaciones 1^a a 11^a, caracterizado porque el compuesto organometálico $(R)_n-M$ es un derivado halogenado de magnesio.

15 13^a- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 12^a, caracterizado porque el compuesto organometálico es un halogenuro de ciclohexilmagnesio.

20 14^a- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1^a, caracterizado porque se hace reaccionar con el cloruro de vinilo el halogenuro de ciclohexilmagnesio preparado in situ por reacción entre un halogenuro de ciclohexilo y magnesio.

15^a- Un procedimiento de fabricación de vinilcicloalcanos.

25 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

