

279031



P A T E N T E
D E
I N V E N C I O N

por "UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR COPOLIMÉROS DE ETILENO",
a favor de la firma italiana MONTECATINI SOCIETA GENERALE
PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA, domiciliada en MILAN
(Italia), Largo Guido Donegani 1-2.

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a nuevos copolímeros lineales, de peso molecular elevado, del etileno con cicloolefinas y a un procedimiento para prepararlos.

5. La posibilidad para preparar copolímeros lineales de peso molecular elevado del etileno con las cicloolefinas no había podido preverse hasta ahora. Los catalizadores aniónicos típicos para la polimerización de baja presión del etileno y las alfaolefinas, preparados por ejemplo a partir de compuestos de metales de transición y compuestos organometálicos de metales de los grupos
- 10.

279031

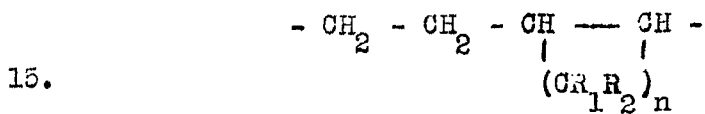
17 JUL



Ia, II y IIIa del Sistema Periódico de Mendeleiev, no suscitan la polimerización de las cicloolefinas. Ahora hemos descubierto, sorprendentemente, que empleando sistemas catalíticos particulares y adoptando condiciones experi-

5. mentales particulares es posible preparar copolímeros lineales, de peso molecular elevado, de cicloolefinas con etileno.

Este invento proporciona copolímeros de etileno con un cicloolefina o una alquilocicloolefina, constituidos por macromoléculas lineales de peso molecular elevado y en los que están presentes, en la cadena principal, grupos del tipo:



donde R_1 puede ser H o un grupo alquilo que contenga de 1 a 6 átomos de carbono,

20. R_2 puede ser H o un grupo alquilo que contenga de 1 a 6 átomos de carbono, y es igual a R_1 o diferente de él, y

n es un número entero por valor de 1 a 6.

25. Este invento incluye un procedimiento para preparar copolímeros según el invento, en el que la polimerización se efectúa en presencia de un catalizador preparado a base de un compuesto de metal de transición del grupo IV, V o VI del Sistema Periódico de Mendeleiev y un compuesto organometálico de un metal perteneciente al grupo Ia, II
30. o IIIa de dicho sistema.

279031



- Las cicloolefinas utilizables en el procedimiento de este invento contienen, de preferencia, 8 átomos de carbono, a lo sumo, en el anillo. Pueden emplearse, por ejemplo, ciclobuteno, ciclopenteno, ciclohexeno, ciclohepteno y ciclooctano. También pueden usarse las alquilocicloolefinas que tienen el sustituyente alquilo ligado a un átomo de carbono distinto de los eslabonados por un enlace doble.
- 5.
- Los productos poliméricos de este invento consisten en realidad en copolímeros y se caracterizan también por el hecho de que las unidades monoméricas derivadas de la polimerización de las cicloolefinas nunca están presentes en las cadenas en secuencias de dos o más unidades. Estas unidades monoméricas se hallan, en efecto, ligadas por ambos extremos a una unidad monomérica por lo menos, derivada de la polimerización del etileno. Las cicloolefinas empleadas no forman homopolímeros en presencia del catalizador utilizado en el procedimiento de este invento. Incluso con proporciones molares muy bajas entre el etileno y las cicloolefinas presentes en la fase líquida en que se desarrolla la polimerización, nunca se obtienen copolímeros que contengan más de 50% molar de unidades monoméricas derivadas de la polimerización de la cicloolefina empleada.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.
- El examen por espectrografía infrarroja de los copolímeros obtenidos actuando con proporciones molares elevadas de cicloolefina/etileno y que contienen cantidades equimoleculares de ambas unidades monoméricas, confirma el hecho de que tienen una estructura química regular. Por ejemplo, en el caso de los copolímeros de

279031

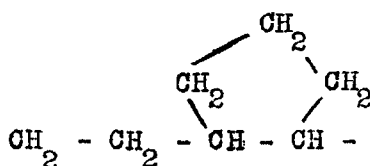
7 JUL



etileno/ciclopenteno que contienen cantidades equimoleculares de ambos monómeros, ha podido determinarse que las macromoléculas tienen una estructura regular, correspondiente a la siguiente unidad reiterante:

5.

10.



15.

Los copolímeros alternos de este invento a base de etileno y cicloolefinas con frecuencia se manifiestan muy cristalinos en el examen con los rayos X.

20.

Como ejemplos de compuestos de metales de transición que pueden utilizarse en la preparación de los catalizadores, cabe mencionar: el tetracloruro y el tricloruro de titanio, este último preparado por reducción del primero con hidrógeno, aluminio o alquilos de aluminio; el tetrayoduro de titanio; el tetracloruro de vanadio; el cloruro de vanadilo (VO Cl_3); el triacetilacetato de vanadio; el diacetilacetato de vanadilo; el ortovanadato de alquilo o etilo; el cloruro de cromilo; y el triacetilacetato de cromo.

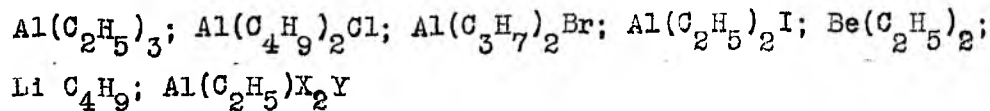
25.

Resultados particularmente satisfactorios se obtienen empleando, como compuesto de metales de transición, algunos compuestos de vanadio.

30.

En concepto de compuestos metaloorgánicos pueden utilizarse, por ejemplo, los de las fórmulas:

279031



en que X es halógeno e

Y es un donador de electrones (por ejemplo, aminas

5. terciarias o secundarias, una sal de "onio" o un haluro de metal alcalino).

Los sistemas catalíticos preferidos se preparan a partir de tetracloruro u oxitricloruro de vanadio (cloruro de vanadilo) y trialquilos de aluminio, o a partir

10. de triacetilacetatos de vanadio y dialquilmonohaluros de aluminio.

La copolimerización puede efectuarse en presencia de un disolvente inerte constituido por un hidrocarburo alifático o aromático en el que pueda dispersarse en forma coloidal, fina o completa el catalizador, o en ausencia de tales disolventes, y entonces la fase líquida está constituida por la cicloolefina.

- 15.

La copolimerización puede realizarse en una gama de temperatura bastante amplia, es decir, de -80° a $+100^\circ\text{C}$, pero de preferencia de -50° a $+50^\circ\text{C}$.

- 20.
- Para obtener copolímeros que tengan la constitución más homogénea posible, es conveniente mantener constante en la fase líquida, durante la reacción de copolimerización, la relación entre las concentraciones de las dos olefinas. Para este fin puede ser conveniente efectuar la copolimerización de manera continua, alimentando y descargando continuamente la mezcla de los dos monómeros que han de copolimerizarse o reciclando con volúmenes suficientemente elevados. Todos los productos de copoli-
- 25.

279031

7 JUL.



- merización de este invento son copolímeros verdaderos y tiene propiedades muy diferentes de las del polietileno. Es evidente que las propiedades de estos nuevos copolímeros dependen del contenido de cicloolefina del producto de copolimerización. A su vez, la composición del copolímero puede variarse modificando apropiadamente la composición de la mezcla inicial de los dos monómeros. Así, por ejemplo, copolimerizando etileno con ciclopenteno (véanse los Ejemplos 1 a 7), si el contenido molar de ciclopenteno en el copolímero es inferior al 20%, los productos tienen un punto de fusión y una cristalinidad del tipo de los del etileno (determinado por examen con los rayos X), que son inferiores a los del homopolímero de etileno obtenido en las mismas condiciones. Esta cristalinidad del tipo de polietileno disminuye rápidamente a medida que se aumenta la proporción de ciclopenteno. El espectro de absorción infrarroja de los mencionados copolímeros de etileno/ciclopenteno es también muy diferente del homopolímero de etileno.
5. Aumentando la proporción de ciclopenteno en el copolímero hasta más de 30% molar, se obtienen polímeros brutos que muestran una cristalinidad muy distinta de la del polietileno. De polímeros de este tipo se han separado fracciones que contienen 50% molar de ciclopenteno cuya composición corresponde a la de un copolímero en el que los dos monómeros están presentes en cantidades equimoleculares.
10. Los copolímeros brutos preparados según este invento que tienen un contenido de ciclopenteno igual o ligeramente inferior al 50% molar, presentan una crista-
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

279031



- linidad (en el examen con los rayos X) que no puede atribuirse al polietileno, y por extracción con disolventes en ebullición dan fracciones que tienen un contenido de ciclopenteno. que es prácticamente del 50% molar, independientemente del tipo de disolvente empleado. Por fraccionamiento efectuado mediante extracciones sucesivas con disolventes en ebullición, es posible aislar fracciones que en el examen con los rayos X aparecen muy cristalinas. Por ejemplo, extrayendo con éter, n-hexano, n-heptano y n-octano hirvientes un copolímero bruto de etileno/ciclopenteno que contenga 40 a 48% molar de ciclopenteno, las fracciones obtenidas tienen las propiedades siguientes:

- Los extractos etéreos presentan consistencia oleosa o cerosa y constan de copolímeros amorfos de peso molecular bajo que contienen alrededor de 50% molar de ciclopenteno. Estos son, por lo tanto, copolímeros alternos, que carecen de estereorregularidad.

- Los extractos con n-hexano constan de copolímeros sólidos plásticos, fundamentalmente amorfos, o de copolímeros que tienen una cristalinidad muy débil, del tipo representado en la Fig. 1 de los dibujos que se acompañan. Su contenido de ciclopenteno asciende aproximadamente a 45-50% molar.

- Los extractos con n-heptano constan de productos sólidos, que tienen escasa cristalinidad, del tipo expuesto en la Figura 1. Su contenido de ciclopenteno asciende aproximadamente a 40% molar.

- Los extractos con n-octano constan de productos sólidos en polvo, que presentan gran cristalinidad, del

279031



tipo expuesto en la Figura 1, asociada con gran cristalinidad del tipo polietilénico. Su contenido de ciclopenteno varía del 35 a 50% molar.

Los residuos de la extracción con n-octano

5. constan de productos en polvo, que tienen cristalinidad muy elevada (en general, superior al 50%), del tipo expuesto en la Figura 1. En general, están completamente exentos de la cristalinidad que es característica del polietileno. Su contenido de ciclopenteno asciende en general a 50% molar aproximadamente. Estos productos son copolímeros alternos, prácticamente puros, de etileno con ciclopenteno y tienen gran regularidad de estructura estérica.
- 10.

- En conclusión, inspeccionando las fracciones por el orden antes mencionado, se observa un aumento constante del grado de cristalinidad del tipo expuesto en la Fig. 1 (un copolímero alterno estéricamente regular), hasta un máximo en los residuos de la extracción con n-octano. La cristalinidad del tipo del polietileno se halla casi exclusivamente en los extractos con n-octano y, en escasa proporción, en los extractos con n-heptano.
- 15.
- 20.

- Por el contenido de unidades monoméricas derivadas del ciclopenteno, por la estructura cristalina particular del copolímero y por el examen espectrográfico infrarrojo, y teniendo en cuenta que ningún copolímero bruto o fracción de él preparados por nosotros ha presentado un contenido superior al 50% en peso de ciclopenteno, puede concluirse que las macromoléculas que forman los residuos de la extracción con n-octano constan, por lo menos en porciones muy largas de la cadena, de unidades monoméricas de etileno y ciclopenteno alternadas regularmente y ordena-
- 25.
- 30.

279031

7 "



das estéricamente.

Los copolímeros de etileno con ciclopenteno alternados regularmente y ordenados estéricamente poseen las siguientes propiedades:

5. proporción molar de ciclopenteno 50%
- densidad a 24°C 1,01
- temperatura de fusión 183-185°C

solubilidad:

10. insolubles (tanto a temperatura ambiente como al punto de ebullición) por ejemplo en metanol, éter etílico, n-octano, acetona, metiletilcetona, ácido acético glacial, dioxano, dimetilformamida, tetracloruro de carbono; solubles al punto de ebullición del disolvente, pero insolubles a
15. temperatura ambiente, por ejemplo en benceno, tolueno, anisol, tetrahidronaftaleno, decahidronaftaleno, o-diclorobenceno, nitrobenceno; insolubles a temperatura ambiente en todos los disolventes ordinarios.

20. Examen infrarrojo:

absorción de grupos CH_2 en el anillo (bandas a 6,93 μ) = alrededor de 1,5

absorción de grupos CH_2 en la cadena (bandas a 6,84 μ)

Banda intensa a 13,2 micras (secuencias metilénicas de dos átomos de carbono)

25. Ausencia completa de bandas a 13,6 a 13,9 micras (secuencias metilénicas de más de dos átomos de carbono).

Examen del polvo con los rayos X:

279031

7 JUL



Reflexiones principales a distancias reticulares de

5,83 Å, 4,92 Å y 4,37 Å.

Examen con los rayos X de fibras sometidas a estiraje

5. y revenido:

Período de identidad a lo largo del eje de la fibra =

$$= 9,0 \text{ \AA} \pm 0,2$$

Célula elemental ortorrómbica.

Constante reticular; $a = 8,75 \text{ \AA}$; $b = 7,83 \text{ \AA}$; $c = 9,0 \text{ \AA} \pm 0,2$.

10. Resultados semejantes desde muchos puntos de vista a los que se han expuesto antes en el caso de los copolímeros de etileno/ciclopenteno, los hemos obtenido también en la copolimerización del etileno con otras cicloolefinas. Por ejemplo, por copolimerización de
15. etileno con ciclohexeno, ciclohepteno o cicloocteno según este invento, es posible obtener copolímeros cuyas macromoléculas contienen unidades etilénicas y unidades cicloolefínicas en diversas proporciones, según las condiciones de la copolimerización. En el
20. caso de la copolimerización de etileno/ciclohepteno, es posible obtener fracciones que contienen un copolímero caracterizado en esencia por la alternancia regular de unidades etilénicas y unidades ciclohepténicas con los átomos terciarios de carbono estéricamente ordenados en
25. sucesiones de tipo disindiotáctico o diisotáctico.

279031



- Los copolímeros de etileno/ciclobuteno se distinguen de los otros copolímeros antes mencionado de etileno/cicloolefina o etileno/alquil-cicloetileno; en efecto, es posible obtener copolímeros de esta índole que tengan
5. todos relaciones molares de etileno a ciclobuteno comprendidas entre 99:1 y 1:99. Por lo tanto, es muy probable que en estos copolímeros de etileno/ciclobuteno puede existir encadenamiento directo entre las unidades ciclobuté-
10. nícas. No se ha hallado ningún pico de cristalinidad atribuible a copolímeros alternantes, ni siquiera en el caso de relación molar 1:1 entre las dos unidades monoméricas de copolímero. Con mayor contenido de unidades etilénicas, se presenta la cristalinidad característica de las secuencias de polietileno.
15. Los nuevos productos poliméricos de este invento pueden emplearse como resinas termoplásticas (fibras, películas y otros artículos manufacturados) cuando son cristalinos, o como elastómeros cuando son completamente amorfos o amorfos en gran parte.
20. Los Ejemplos que siguen se dan con el fin de ilustrar el invento.

EJEMPLOS 1 a 6.

25. El recipiente de copolimerización está constituido por un aparato cilíndrico de 200 cc, provisto de un tubo lateral y de grifo para la alimentación de etileno. Se extrae completamente el aire del recipiente y se le substituye por nitrógeno anhidro. Luego se inmerge por completo el aparato reaccional en un baño mantenido a
30. temperatura constante de -30°C. A continuación se agita



279031

el aparato por medio de un dispositivo sacudidor (90 a 100 sacudidas por minuto). Se introducen luego 10,0 g (0,147 moles) de ciclopenteno puro, previamente destilado sobre sodio metálico.

5. Seguidamente se añade uno de los catalizadores siguientes, según el ejemplo de que se trate (véase la Tabla I), preparado inmediatamente antes de iniciar las pruebas, a -30°C y bajo nitrógeno:

- 1) catalizador preparado añadiendo 9,0 milimoles de tri-n-hexil-aluminio a una solución de 3,6 milimoles de tetracloruro de vanadio en 30 cc de n-heptano anhidro, o
- 2) catalizador preparado añadiendo 14 milimoles de monocloruro de dietilaluminio a una solución de 2,8 milimoles de triacetilacetinado de vanadio en 30 cc de tolueno anhidro.

Después de introducir el ciclopenteno y el sistema catalítico en el recipiente de polimerización, se produce dentro de él una presión total absoluta de 750 Torr, a -30°C , por medio de nitrógeno. Se inicia la agitación y se conecta el aparato (mediante la abertura del grifo) con un recipiente que contiene etileno radioactivo de una actividad específica conocida. La presión total absoluta dentro del reactor se mantiene, por medio de un burbujeador lleno de ftalato de butilo, a valores de:

- 1) 850 Torr.
- 2) 800 Torr o
- 3) 775 Torr,

según el ejemplo particular. Por lo tanto, en el aparato de polimerización existen, en los tres casos antes mencio-

7 JUL



279031

nados, las siguientes presiones parciales:

- 1) presión parcial de etileno = 100 Torr,
presión parcial de nitrógeno + disolvente +
ciclopenteno = 750 Torr
5. 2) presión parcial de etileno = 50 Torr,
presión parcial de nitrógeno + disolvente +
ciclopenteno = 750 Torr
- 3) presión parcial de etileno = 25 Torr,
presión parcial de nitrógeno + disolvente +
ciclopenteno = 750 Torr.
- 10.

Como la conversión de ciclopenteno es bastante limitada, son pequeñas las variaciones en la relación entre las concentraciones de etileno y ciclopenteno con el tiempo. El tiempo de copolimerización en todos los Ejemplos 1 a 6 es de 7 horas. El equilibrio entre el etileno en fase gaseosa y el etileno en fase líquida se mantiene constante mediante agitación vigorosa.

La copolimerización se detiene vertiendo el producto reaccional en un exceso de metanol (500 cc) que contiene 5 cc de ácido clorhídrico concentrado. Después de algunas horas, se filtra el copolímero precipitado, se lava con metanol hirviente y se le seca, bajo presión reducida, a 100°C.

El contenido de etileno del copolímero se determina por análisis radioquímico, y el contenido de ciclopenteno se determina directamente por análisis infrarrojo a base de la proporción entre la intensidad de absorción de los grupos metilénicos cíclicos y la intensidad de absorción de los grupos metilénicos de cadena abierta (bandas de absorción a 6,93 micras y 6,84 micras del espectro infrarrojo,

279031

7 JUL.



registradas con óptica de fluoruro de calcio).

Las condiciones de copolimerización de los Ejemplos 1 a 6 y los resultados obtenidos se exponen en la Tabla 1.

T A B L A I

Copolimerización del ciclopenteno con etileno

Ejemplo	Catalizador	Presión de etileno, Torr	Copolímero obtenido, en g	[α] a 135°C en tetrahidronaftaleno	Contenido molar de ciclopenteno en el producto bruto (o) %
1	VCl_4/Al (hexilo) ₃	100	4,29	1,74	39,2
2	" "	50	1,97	0,98	45,2
3	" "	25	0,97	0,90	47,2
4	V (acetilacetona-to) ₃ / $AlEt_2Cl$	100	2,41	2,25	35,7
5	" "	50	0,97	0,86	44,7
6	" "	25	0,44	0,89	46,3

(o) determinado por análisis radiofísico y confirmado por espectrofotometría infrarroja.



279031

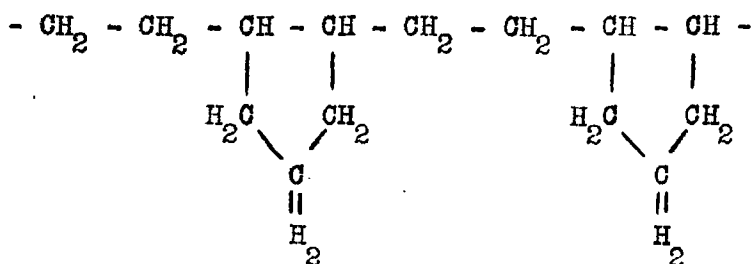
Los productos obtenidos en las condiciones expuestas en la Tabla I están constituidos por copolímeros de etileno/ciclopenteno cuyo contenido de ciclopenteno disminuye a medida que aumenta la presión parcial de etileno empleada en la copolimerización.

5.

En todos los Ejemplos anteriores, los copolímeros no fraccionados presentan (en el examen con los rayos X) gran cristalinidad del tipo representado en la Figura 1 de los dibujos acompañantes (registro Geiger del espectro de un polvo de copolímero de etileno/ciclopenteno alternado y estéricamente regular). Esta cristalinidad debe atribuirse a la presencia, en el copolímero, de una proporción muy elevada de copolímero alterno de etileno/ciclopenteno, correspondiente a la fórmula general:

10.

15.



20.

En los Ejemplos 2, 3, 5 y 6 los productos son particularmente ricos en ciclopenteno y el espectro de difracción a los rayos X, registrado con un contador Geiger, no revela ninguna presencia de cristalinidad del tipo derivado de secuencias de unidades monoméricas de etileno. En los espectros correspondientes de los Ejemplos 1 a 4, por otra parte, además de gran cristalinidad derivada de la presencia de grandes cantidades de copolímero alterno, se observa también una cristalinidad débil

25.

30.

17 JUL.



279031

debida a secuencias de unidades monoméricas de etileno.

Los copolímeros brutos descritos en la Tabla I tienen forma de polvo blanco. Pueden extruirse fácilmente en filamentos aptos para estirar en caliente. El examen

5. con los rayos X de estos filamentos estirados proporciona un espectro de fibra orientada que es muy rico en reflexiones atribuibles a un copolímero alterno de etileno/ciclopenteno dotado de gran regularidad de estructura estérica.

10. Mientras en los espectros de este tipo obtenidos de muestras de copolímeros bruto preparadas según los Ejemplos 2 y 3 (catalizador heterogéneo) se observa también una débil cristalinidad del tipo característico de polietileno, los espectros de este tipo obtenidos de muestras de polímero bruto preparadas según los Ejemplos 5 y 6 (con un catalizador soluble en el medio reaccional)
15. no presentan cristalinidad ninguna del tipo polietilénico, sino únicamente cristalinidad atribuible al copolímero alterno de etileno/ciclopenteno.

- Los copolímeros antes descritos pueden fraccionarse, por ejemplo mediante extracciones sucesivas con disolventes en ebullición que tengan un punto de ebullición progresivamente creciente. Por ejemplo, pueden separarse las fracciones siguientes:
- 20.

25. extracto etéreo
extracto n-hexánico
extracto n-heptánico
extracto n-octánico
residuo de la extracción.

50. Sin embargo, el copolímero bruto únicamente puede fraccionarse en las fracciones siguientes:

279031 17. III.



extracto etéreo

extracto n-octánico

residuo de la extracción.

- En un caso (Ejemplo 1) el copolímero bruto se
5. fraccionó de la manera siguiente: se disolvió completamente el copolímero bruto en tolueno hirviente; después de enfriar la solución hasta la temperatura ambiente, se filtró la porción de copolímero precipitado, en tanto que se secó la solución y se recuperó el copolímero disuelto
10. en ella.

Se obtuvieron así las fracciones siguientes:

extracto toluénico

residuo de la extracción con tolueno.

- Los resultados del fraccionamiento de los copolímeros brutos de los Ejemplos 2 a 6 figuran en la Tabla 2.
- 15.

279031



T A B L A 2.

Ejemplo (según la Tabla 1)	Extracto etéreo, % en peso	Extracto n-hexáni- co, % en peso	Extracto n-heptá- nico, % en peso	Extracto n-octá- nico, % en peso	Residuo de la ex- tracción, % en peso
2	10,0	11,1	6,3	16,8	55,0
3	17,3	-	-	45,2	37,5
4	32,2	-	-	27,9	39,9
5	4,8	-	-	21,8	73,4
6	19,4	-	-	35,6	45,0

Las fracciones obtenidas por fraccionamiento con disolventes en ebullición (cuyos resultados se exponen en la Tabla 2) son las siguientes:

- Los extractos etéreos tienen consistencia
5. oleocérea. Están constituidos por copolímeros amorfos de peso molecular bajo, que contienen alrededor de 50% molar de ciclopenteno. Son, por lo tanto, copolímeros alternos de ciclopenteno y etileno, que carecen de toda regularidad estérica y, por consiguiente, de toda cristalinidad.
10. Los extractos n-hexánicos tienen consistencia plástica. Están constituidos por copolímeros sólidos, que son en esencia amorfos o presentan cristalinidad muy baja, del tipo expuesto en la Figura 1. Su contenido



de ciclopenteno es de alrededor de 45 a 50% molar; su densidad es: $d_4^{23} = 0,98$.

5. Los extractos n-heptánicos están constituidos por productos sólidos que en el examen con los rayos X presentan cristalinidad baja, del tipo representado en la Figura 1. Su contenido de ciclopenteno corresponde a alrededor de 40% molar.

10. Los extractos n-octánicos están constituidos por sólidos que en el examen con los rayos X presentan gran cristalinidad del tipo representado en la Fig. 1, acompañada de considerable cristalinidad del tipo polietilénico. Su contenido de ciclopenteno varía de 35 a 50% molar. En este copolímero existe la mayor parte del etileno que en el copolímero bruto se hallaba en exceso respecto a la proporción molar unitaria de etileno/ciclopenteno.

15. Los residuos de la extracción son polvos blancos. Tienen cristalinidad muy elevada (superior al 50%) del tipo expuesto en la Figura 1 y están completamente exentos de cristalinidad del tipo polietilénico. Su contenido de ciclopenteno es exactamente del 50% molar. Son, por consiguiente, copolímeros puros, alternos, de etileno/ciclopenteno, dotados de gran regularidad de estructura estérica.

20. El residuo de extracción del Ejemplo 2, por ejemplo, tiene las propiedades siguientes:

contenido molar de ciclopenteno = 50%

densidad a 24°C = 1,01

temperatura de fusión (determinada bajo el micros-

30. copio) = 183-185°C

279031

7 JUL



viscosidad intrínseca $[\eta]$ a 135°C en tetrahidro-
naftaleno = 1,01

solubilidad = insoluble (tanto a temperatura ambiente
como al punto de ebullición del disol-

5. vente) por ejemplo en: metanol, éter
dietílico, n-octano, acetona, metiletil-
cetona, ácido acético glacial, dioxano,
dimetilformamida y tetracloruro de
carbono,

10. soluble a la temperatura de ebullición
del disolvente, pero insoluble a tempe-
ratura ambiente, por ejemplo en: benceno,
tolueno, anisol, tetrahidronaftaleno,
decahidronaftaleno, orto-diclorobenceno

15. y nitrobenceno.

Sin embargo, no se ha hallado ningún disolvente
capaz de disolver el copolímero a temperatura ambiente,
ni siquiera después de largo tiempo de contacto.

Examen infrarrojo:

absorción de grupos CH_2 en el anillo (bandas a 6,93 μ)
----- = 1,5 (apro-
ximadamente)
absorción de grupos CH_2 en la cadena (bandas a 6,84 μ)

25. Una banda intensa a 13,2 micras, atribuible a
secuencias metilénicas de 2 átomos de carbono. Ausencia
completa de bandas entre 13,6 micras y 13,9 micras, que
son características de las secuencias metilénicas de más
de 2 átomos de carbono.

Examen del polvo con los rayos X (véase la Fig. 1):

30. Las reflexiones principales se halla a distan-

279031



cias reticulares de 5,83 Å , 4,92 Å y 4,37 Å .

Examen con los rayos X de fibras estiradas y revestidas:

Período de identidad a lo largo del eje de la fibra, de 9,0 Å ± 0,2 célula elemental ortorrómbica.

5. Constante reticular: a = 8,75 Å; b = 7,83 Å; c = 9,0 Å ± 0,2.

El espectro de los rayos X, registrado con un contador Geiger, de una muestra moldeada con el residuo de extracción del Ejemplo 2, se expone en la Figura 1. El residuo de la extracción octánica, según todos los demás

10. Ejemplos expuestos en la Tabla 2, presenta también prácticamente el mismo espectro de rayos X. Todas las demás propiedades expuestas antes son también características de los residuos de extracción con n-octano de los seis

15. Ejemplos anteriores, con excepción de la viscosidad intrínseca, cuyos valores se exponen en la Tabla 3.

T A B L A 3.

Viscosidad intrínseca del residuo de la extracción con n-octano

Residuo de la extracción octánica del Ejemplo	1	2	3	4	5	6
$\left[\eta \right]$ a 135°C en tetrahidronaftaleno	n.d.	1,01	1,29	2,06	0,93	1,04

279031

17 JUL



algunas de ellas (extracto etéreo, extracto n-hexánico, residuo de la extracción n-octánica) presentan un contenido molar de ciclopenteno de 48 a 50% aproximadamente;

5. c) fraccionando de nuevo una fracción que contenga exactamente 50% molar de ciclopenteno, por ejemplo mediante precipitación fraccionada de una solución caliente de tolueno, todas las fracciones obtenidas tienen un contenido de ciclopenteno del 50% molar;
10. d) la presencia de gran cristalinidad, característica de un nuevo individuo cristalino, que alcanza su máxima intensidad en un contenido de ciclopenteno del 50% molar;
15. e) la estructura cristalográfica del producto, determinada por el espectro de una fibra orientada;
- f) la identidad substancial de la densidad determinada experimentalmente ($d_4^{24} = 1,01$) y la de la calculada a base de la célula ortorrómbica (que tiene constantes reticulares: $a = 8,75 \text{ \AA}$; $b = 7,83 \text{ \AA}$; $c = 9,0 \text{ \AA}$)
20. ($d_4^{24} = 1,03$);
- g) la presencia de una banda de absorción infrarroja, característica de las secuencias metilénicas que contienen dos grupos CH_2 , y la ausencia de bandas característica de secuencias metilénicas con más de
25. dos grupos CH_2 ;
- h) la imposibilidad de preparar homopolímeros de ciclopenteno con ayuda de los sistemas catalíticos empleados en el procedimiento de este invento; esto nos induce también a pensar que las unidades monoméricas de ciclopenteno no deben estar presentes en
- 30.

279031



las secuencias del copolímero.

A diferencia de las otras muestras, la muestra obtenida según el Ejemplo 1 se fraccionó con tolueno según el procedimiento ya descrito. El extracto toluénico,

5. que asciende al 24, en peso del polímero bruto, es un producto blando, de plasticidad cauchosa, que tiene un contenido ciclopenténico del 49, molar. Consta en esencia de un copolímero alterno, amorfo, de etileno/ciclopenteno; su densidad es de 0,96.

10. El residuo toluénico, que asciende al 76% en peso del polímero bruto, es un producto pulverulento que tiene una temperatura de fusión de 180 a 185°C. Su viscosidad intrínseca, determinada en tetrahidronaftaleno a 135°C, es de 1,84. Presenta las siguientes propiedades,

15. que se determinaron en una probeta moldeada normal (probeta lineal):

punto de deformación	200 - 205 kg por cm ²
resistencia a la tracción	480 kg por cm ²
alargamiento de rotura	360%
20. dureza Shore D	65
dureza Rockwell	51

Su contenido molar de ciclopenteno es del 40%.

EJEMPLO 7.

25. La copolimerización del etileno con el ciclopenteno se efectuó en la forma descrita en el Ejemplo 5, operando en ausencia de un medio diluyente, o sea substituyendo todo el disolvente por ciclopenteno, que por lo tanto se utilizó en una cantidad total de 30 cc. Procediendo luego tal como se ha descrito en los Ejemplos

30.

279031

7 JUL



1 a 6, se obtuvieron 0,6 g de un copolímero bruto que tenía una viscosidad intrínseca de 0,98.

- Este copolímero presenta gran cristalinidad del tipo característico del copolímero alterno de etileno/ciclopenteno antes mencionado y ninguna cristalinidad del tipo polietilénico. La extracción de este polímero con éter y n-octano da un residuo insoluble, que asciende a 61,2% del total. Su viscosidad intrínseca, determinada en tetrahidronaftaleno a 135°C, es de 1,07. Presenta un espectro de difracción de los rayos X muy semejante al expuesto en la Fig. 1. Sus otras propiedades corresponden también a las descritas en el Ejemplo 2.
- 5.
- 10.

EJEMPLOS 8 a 11.

15. El aparato y el procedimiento para la copolimerización fueron los mismos que se han descrito para los Ejemplos 1 a 6,. Las pruebas se efectuaron con ciclohexeno (en lugar de ciclopenteno) purificado por destilación sobre sodio metálico. La temperatura de polimerización (-30°C) y el tiempo (7 horas) son los que se emplearon con el ciclopenteno (Ejemplos 1 a 6). Las condiciones de polimerización están expuestas en la Tabla 4. (En el Ejemplo 11 no se empleó medio diluyente; la fase líquida consistió exclusivamente en ciclohexeno).
- 20.
25. Los productos obtenidos en las condiciones reseñadas en la Tabla 4 consistieron en copolímeros de etileno/ciclohexeno cuyo contenido de ciclohexeno disminuye a medida que aumenta la presión parcial de etileno empleada en la copolimerización. Los copolímeros brutos
30. expuestos en la Tabla 4 presentan un espectro de difracción



de los rayos X en que, junto a una baja cristalinidad del tipo polietilénico, se observa también un máximo característico de los copolímeros amorfos, cuya posición es notablemente distinta del máximo característico del polietileno.

5. Dichos copolímeros de etileno/ciclohexeno se presentan en forma de polvo blanco, que puede moldearse con facilidad, a temperaturas ligeramente superiores a 100°C, para formar láminas transparentes y flexibles.

T A B L A 4.

Copolimerización de ciclohexeno con etileno

Ejemplo	Catalizador	Presión de etileno Torr	Disolvente	Ciclohexeno	Copolímero obtenido g	\bar{M}_n a 135°C en tetrahidronaftaleno	Contenido molar de ciclohexeno del copolímero bruto (o)
8	$VCl_4/Al(hexilo)_3$	50	20 cc n-heptano	10,0g (12,2 cc) (-0,122 moles)	1,38	1,61	13,6
9	$VCl_4/Al(hexilo)_3$	25	"	"	0,56	1,04	19,5
10	$V(acetilacetato)_3/AlEt_2Cl$	50	30 cc tolueno	"	0,80	1,25	13,2
11	$VCl_4/Al(hexilo)_3$	12,5	-	45,0 cc	0,24	0,68	26,5

(o) determinado por análisis radiquímico y confirmado por espectrofotometría infrarroja.



27 903 1

Los copolímeros de etileno con ciclohexeno pueden fraccionarse, por ejemplo mediante extracciones sucesivas con disolventes en ebullición que tengan puntos de ebullición crecientes. Pueden separarse, por ejemplo, estas fracciones:

5.

extracto n-heptánico

residuo de la extracción.

Los resultados obtenidos por fraccionamiento de los copolímeros de los Ejemplos 8 a 11 figuran en la Tabla 5.

10.

T A B L A 5.

Fraccionamiento de copolímeros de etileno/ciclohexeno

Ejemplo (de acuerdo con la Tabla 4)	Extracto etéreo (% en peso)	Extracto n-hexánico (% en peso)	Extracto n-heptánico (% en peso)	Residuo de la extracción (% en peso)
8	13,9	19,3	34,8	32,1
9	37,9	16,5	22,1	23,5
10	15,1	8,2	68,4	8,3
11	73,1	9,6	17,3	0

27 903 1

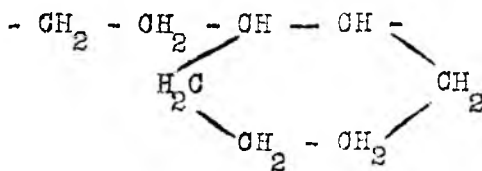


Las fracciones obtenidas por fraccionamiento con disolventes en ebullición, cuyos resultados se exponen en la Tabla 5, tienen la composición siguiente:

- 5. Los extractos etéreos tienen consistencia oleosa, Constan de copolímeros de etileno/ciclohexeno amorfos y de peso molecular bajo.

- 10. Los extractos etéreos tienen consistencia plástica. Constan de copolímeros de etileno/ciclohexeno que contienen 30 a 40% molar de ciclohexeno. En el examen con los rayos X, presentan un espectro en el que las bandas de cristalinidad están prácticamente ausentes y cuyo máximo amorfo es característico de los polímeros esméticos. Pueden moldearse en caliente con facilidad para obtener láminas transparentes. Además, se los puede extruir en fibras estirables. El espectro de la fibra presenta cristalinidad muy baja del tipo polietilénico. El copolímero extraíble con n-hexano contiene grandes cantidades de secuencias del tipo:

20.



25.

Los extractos n-heptánicos tienen consistencia pulverulenta. Están constituidos por copolímeros de etileno/ciclohexeno que contienen 10 a 25% molar de ciclohexeno. Presentan una cristalinidad del tipo característico de un copolímero alterno de ciclohexeno/etileno con regula-

30.

27 903 1



ridad estérica.

Los residuos de la extracción presentan gran cristalinidad del tipo polietilénico. Están constituidos por copolímeros de etileno/ciclohexeno que contienen 3 a 10% molar de ciclohexeno.

E J E M P L O 12.

10. La copolimerización del etileno con el ciclohepteno se efectuó en el aparato y con la técnica que se han descrito en los Ejemplos 1 a 6. En el reactor se introdujeron 9,2 g (0,2 moles) de ciclohepteno, destilado sobre sodio metálico, y un catalizador preparado a -30°C , según la técnica expuesta en los Ejemplos 1 a 6, a base de 3,6 milimoles de tetracloruro de vanadio, 9,0 milimoles de tri-n-hexil-aluminio y 77 cc de n-heptano. La presión parcial de etileno mantenida en el aparato de copolimerización fue de 100 Torr y la temperatura de -30°C . El tiempo de copolimerización fue de 7 horas.

15. Transcurrido este tiempo, se detuvo la copolimerización y se virvió el producto reaccional en 500 cc de metanol que contenían 5 cc de ácido clorhídrico al 38%. Al cabo de algunas horas, se filtró el copolímero precipitado, se le lavó con metanol hirviente y se le secó bajo presión de 12 Torr a 60°C . Se obtuvieron así 3,6 g de un copolímero de etileno/ciclohepteno constituido por una masa ligeramente cauchosa, pero no pegajosa.

20. El contenido de unidades etilénicas del copolímero, determinado por análisis radiquímico, fue del 35,7% en peso (65,5 moles %) y su contenido de unidades ciclohepténicas fue de 64,3% en peso (34,5 moles %). El

25.

30.

27 903 1

7 JUL



examen con los rayos X del copolímero total revela la presencia de bandas débiles de cristalinidad, atribuibles a secuencias de polietileno en el copolímero, y de una banda intensa y amplia, característica de los polímeros

- 5. amorfos, que no puede atribuirse a secuencias polietilénicas. La viscosidad intrínseca del copolímero bruto, determinada en tetrahidronaftaleno a 135°C, es de 1,8. Este es un verdadero copolímero de etileno/ciclohepteno, como lo demuestra el hecho de que, por extracción con disolventes en ebullición, no fue posible aislar fracciones constituidas por uno de los dos homopolímeros. Por otra parte, se obtienen siempre fracciones que contienen cantidades características de unidades derivadas de los monómeros.

15. El copolímero bruto se fraccionó luego mediante extracciones sucesivas con disolventes en ebullición.

Se obtuvieron así estas fracciones:

- extracto etéreo (fracción soluble en éter dietílico hirviente) 5,4%
- 20. extracto n-hexánico (fracción insoluble en éter dietílico hirviente, pero soluble en n-hexano hirviente) .. 3,6%
- extracto n-heptánico (fracción insoluble en éter etílico hirviente y en n-hexano hirviente, pero soluble en n-heptano hirviente) 7,7%
- 25. extracto bencénico (fracción insoluble en éter dietílico hirviente, n-hexano hirviente y n-heptano hirviente, pero soluble en benceno hirviente)69,4%
- residuo bencénico (fracción insoluble en todos los disolventes mencionados antes) 13,9% .

27 903 1

7 JUN



El residuo bencénico es una sustancia blanca, fibrosa, que tiene una viscosidad intrínseca, determinada en tetrahidronaftaleno a 135°C, de 3,2.

5. El examen radioquímico demuestra que está constituido por un copolímero que contiene 96% molar de unidades etilénicas y 4% molar de unidades ciclohepténicas. El examen con los rayos X muestra tan solo la banda de cristalinidad atribuible a secuencias del polietileno.

10. El extracto bencénico es una masa fibrosa, ligeramente cauchosa. Tiene una viscosidad intrínseca, determinada en tetrahidronaftaleno a 135°C, de 1,2. El examen radioquímico revela que está constituido por un copolímero que contiene 58% molar de unidades etilénicas y 42% molar de unidades ciclohepténicas. Es insoluble, tanto a temperatura ambiente como al punto de ebullición, en varios disolventes, tales como el n-hexano, el n-heptano, el éter dietílico, el metanol, el n-butanol, la acetona, la metiletiletona, el acetato de etilo y la dimetilformamida. Es insoluble o escasamente soluble a temperatura ambiente,

20. pero soluble al punto de ebullición, en una serie de disolventes tales como el benceno, el n-octano, el tetrahidrofurano, el anisol y el clorobenceno. Por otra parte, es soluble, tanto a temperatura ambiente como al punto de ebullición, en algunos disolventes entre los que cabe mencionar el ciclohexano y el tetracloruro de carbono. Se reblandece por encima de unos 60°C, y se funde por completo alrededor de los 160°C. El espectro de difracción de los rayos X, determinado en el polvo (radiaciones $\text{CuK}\alpha$, registradas con un contador Geiger) previamente

25. 30. mente revenido en n-hexano o en filamentos estirados y

27 903 17 JUL.



- des ciclohepténicas se obtienen en este copolímero en forma de anillos cicloheptánicos. No puede notarse en dicho espectro ninguna banda atribuible a enlaces dobles, como sucedería si la copolimerización del ciclohepteno se hubiera producido por abertura de los anillos, en lugar de abertura de los enlaces dobles cicloolefínicos. Además, la existencia de una banda intensa en 6,88 micras (espectro en fluoruro cálcico) revela la presencia de grupos metilénicos en los anillos. Estos resultados de los análisis antes mencionados confirman la estructura anterior de un copolímero caracterizado fundamentalmente por la alternación regular de unidades etilénicas y ciclohepténicas, con los átomos de carbono terciarios ordenados estéricamente en sucesiones del tipo treó-di-sindiotético.

- El extracto n-heptánico del copolímero es una masa blanca cauchosa, de una viscosidad intrínseca, determinada en tetrahidronaftaleno a 135°C, de 1,9. Por examen radioquímico aparece constituido por un copolímero que contiene 70,5% molar de unidades etilénicas y 29,5% molar de unidades ciclohepténicas. El examen con los rayos X demuestra bandas débiles de cristalinidad debida a secuencias polietilénicas y una absorción amplia e intensa a $2\theta =$ alrededor de 17° (radiaciones $\text{CuK}\alpha$), atribuible a la presencia de cierto porcentaje de secuencias en las que unidades etilénicas alternan con unidades ciclohepténicas. Sin embargo, el porcentaje de dichas unidades alternantes no es suficiente para permitir su cristalización.

- El extracto n-hexánico del copolímero es una

279031



- masa blanca c6rea, de una viscosidad intr6nica, determinada en tetrahidronaftaleno a 135°C, de 0,45. A base del examen radioqu6mico, aparece constituido por 55% molar de unidades etil6nicas y 45% molar de unidades ciclohept6nicas. El examen con los rayos X demuestra que est6 constituido en esencia por un copol6mero alternante de etileno/ciclohepteno ue tiene escasa cristalinidad. (Bandas de cristalinidad en $2\theta = 8,75^\circ$ (md); $16,5^\circ$ (f); $18,65^\circ$ (d)). Se distingue del correspondiente copol6mero cristalino alternante del extracto benc6nico por una pureza est6rica inferior de los 6tomos de carbono terciarios y por un peso molecular m6s bajo, factores ambos que determinan su mayor solubilidad en los disolventes org6nicos.
5. El extracto et6reo est6 constituido por copol6meros de etileno y ciclohepteno de peso molecular bajo, oleosos y amorfos, de una viscosidad intr6nica, determinada en tetrahidronaftaleno a 135°C, de 0,3.
10. El contenido de unidades etil6nicas asciende al 72% molar, y el de unidades ciclohept6nicas, al 28% molar.
- 15.
- 20.

E J E M P L O 13.

- La copolimerizaci6n de etileno con ciclohepteno se efectua tal como se ha descrito en el Ejemplo 12, pero se utiliza una presi6n parcial de etileno radiactivo de 50 Torr, en lugar de 100 Torr.
25. Procediendo tal como se ha descrito en los Ejemplos 1 a 6 y 12, se obtienen 0,95 g de un copol6mero de etileno/ciclohepteno que tiene un contenido de unidades
- 30.

279031



etilénicas (determinado por análisis radioquímico) del 33% en peso (63% molar), un contenido de unidades ciclohepténicas del 67% en peso (37% molar) y una viscosidad intrínseca, determinada en tetrahidronaftaleno a 135°C, de 1,5.

5.

El copolímero, a parte del contenido ligeramente mayor de unidades ciclohepténicas y de una viscosidad intrínseca menor, tiene propiedades muy similares a las del copolímero descrito en el Ejemplo 12. Fraccionando el copolímero según el procedimiento descrito en el Ejem-

10.

plo 12, se obtienen las fracciones siguientes (de las cifras indicadas entre paréntesis, la primera indica el porcentaje en peso de la fracción respecto al polímero total; la segunda indica el contenido molar de unidades etilénicas en la fracción de copolímero; y la tercera indica el contenido molar de unidades ciclohepténicas en la fracción del copolímero):

15.

- extracto etéreo (6,0% en peso; 75% molar; 27% molar)
- extracto n-hexánico (22,5% en peso; 52% molar; 48% molar)
- 20. extracto n-heptánico (17,0% en peso; 64% molar; 36% molar)
- extracto bencénico (47,7% en peso; 58% molar; 42% molar)
- residuo bencénico (6,7% en peso; 95% molar; 5% molar).

Las propiedades de estas fracciones son muy semejantes a las descritas para las fracciones correspondientes de la muestra del Ejemplo 12. Así, el extracto bencénico (muestra revenida previamente en n-hexano) muestra en el examen con los rayos X bandas intensas de cristalinidad en $2\theta = 8,75^\circ$ (md); $16,5^\circ$ (f); $18,65^\circ$ (d), atribuibles a la presencia, en el copolímero, de un gran porcentaje de secuencias que contienen una alterna-

25.

30.

279031 7 JUL. 1954



ción regular de unidades etilénicas y ciclopenténicas, en que los átomos terciarios de carbono están ordenados estéricamente de forma disindiotáctica o diisotáctica. El extracto n-hexánico presenta también este tipo de cristalinidad, aunque en menor proporción.

5.

EJEMPLO 14.

La copolimerización de etileno con ciclopenteno se efectúa tal como se ha descrito en los Ejemplos 1 a 6, utilizando 0,2 moles de ciclohepteno y un catalizador preparado a -30°C , tal como se ha explicado antes, a base de 3,6 mm de triacetilacetato de vanadio, 18 mm de monocloruro de dietilaluminio y 60 cc de tolueno anhidro.

10.

Condiciones de la copolimerización:

15.

temperatura: -30°C

tiempo: 7 horas

presión parcial de etileno radioactivo: 50 Torr

Resultados:

20.

cantidad de copolímero bruto 1,46 g

contenido de unidades etilénicas

(determinado por análisis radio-

químico)

23% en peso (= 50% molar)

viscosidad intrínseca $[\eta]$ en

tetrahidronaftaleno a 135°C

0,7

25.

El copolímero bruto se fracciona por extracción con disolventes hirvientes. Los resultados obtenidos figuran en la tabla siguiente.

27 903 1



T A B L A 6.

Fración	Proporción porcentual del copolímero bruto	Contenido de unidades etilénicas % molar	Examen con los rayos X
extracto etéreo	12,0	no determinado	amorfo
extracto n-hexánico	16,8	50	esmético
extracto n-heptánico	26,9	51	esmético
extracto bencénico	42,5	51,5	crystalino
residuo	1,5	no determinado	no determinado

- El extracto bencénico consta en esencia de macromoléculas que tienen estructura de copolímero alternante con regularidad. Las bandas de cristalinidad evidenciadas en este ejemplo, después de revenido en n-hexano hirviente, se
5. deben a la regularidad de estructura estérica de los átomos de carbono terciarios en los anillos cicloheptánicos. El grado de cristalinidad asciende a un 40-50%. La posición de las bandas de un espectro de polvo registrado con un contador Geiger (radiaciones CuK^α) es: $2\theta = 9,8^\circ$,
10. $16,1^\circ$, $20,0^\circ$, $21,7^\circ$, aproximadamente.

27 9031 7 JUL.



EJEMPLO 15.

Adoptando la técnica descrita en los Ejemplos 1 a 6, se efectuó la copolimerización de etileno con ciclo-octeno cis empleando:

5.

0,2 moles (22,0 g) de ciclo-octeno cis destilado sobre sodio metálico;

un catalizador recién preparado a -30°C a base de 5,6 milimoles de acetilacetato de vanadio y 18 milimoles de

10.

monocloruro de dietilaluminio en 60 cc de tolueno, según la técnica descrita en los Ejemplos 4 a 6.

La presión parcial de etileno utilizada fue de 100 Torr, el tiempo de copolimerización, de 7 horas, y la temperatura de copolimerización, de -30°C .

15.

Procediendo según la técnica usual, se aislaron 0,61 g de un copolímero de etileno/ciclo-octeno cis que tenía consistencia plástica. Este copolímero tiene un contenido de unidades etilénicas (determinado por análisis radio-químico) del 40% en peso (72,4% molar) y un contenido de unidades cis-cicloocténicas del 60% en peso (27,6% molar).

20.

Su viscosidad intrínseca, determinada en tetrahidronaftaleno a 135°C , es de 1,2. Por examen con

25.

los rayos X se advierte un amplio máximo, característico de los copolímeros amorfos, acompañado de débil cristalinidad del tipo característico de las secuencias polietilénicas. El análisis por espectrofotometría infrarroja revela la presencia de unidades ciclo-octánicas (banda en 8,90 micras en el espectro registrado con óptica

30.

de fluoruro de calcio) y la ausencia de enlaces dobles.

27 903 1 7 JUL



Por consiguiente, las unidades cis-ciclooctánicas se originan por una abertura del enlace doble olefínico y no por la abertura de los anillos cicloocténicos.

Por extracción con disolventes en ebullición, según las técnicas ya descritas en los Ejemplos 1 a 6 y 12, se separaron del copolímero bruto las fracciones siguientes:

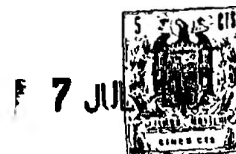
- | | | |
|-----|----------------------|-------------------------|
| | extracto etéreo | (31% - 69% - 31%) |
| | extracto n-hexánico | (34% - 68% - 32%) |
| 10. | extracto n-heptánico | (19,4% - 75,5% - 24,5%) |
| | residuo n-heptánico | (15,4% - 73% - 27%). |

La primera cifra dentro de los paréntesis indica el porcentaje de las fracciones individuales respecto al copolímero total; la segunda indica el contenido molar de unidades etilénicas; y la tercera, el contenido molar de unidades cis-cicloocténicas en la fracción copolimérica.

El extracto etéreo está constituido por sustancias ceras pegajosas que, en el examen con los rayos X, revelan que estos productos son amorfos.

El extracto n-hexánico es una masa blanca consistente, que, por examen con los rayos X, revela la presencia de una gran absorción en 2θ ($\text{CuK}\alpha$) $\approx 17-18^\circ$, atribuible a secuencias de copolímero alternante etileno/cicloocteno cis, que tiene estructura parcialmente ordenada y débil cristalinidad a causa de las cortas secuencias polietilénicas.

El extracto n-heptánico es una masa blanca consistente, que, en el examen con los rayos X, revela la presencia de copolímero amorfo y de secuencias de polieti-



279031

leno cristalino.

El residuo n-heptánico tiene las mismas propiedades que el extracto n-heptánico.

5. EJEMPLO 16

Procediendo con la técnica descrita en los Ejemplos 1 a 6, se efectúa la copolimerización de etileno con cicloocteno cis empleando:

10. 0,22 moles (22,0 g) de cicloocteno cis destilado sobre sodio metálico,

un catalizador recién preparado a -30°C a base de 3,6 milimoles de tetracloruro de vanadio y 9,0 milimoles de tri-n-hexilaluminio en 77 cc de n-heptano.

15. Se emplea una presión parcial de etileno de 100 Torr, el tiempo de copolimerización es de 7 horas y la temperatura de copolimerización de -30°C . Procediendo con la técnica usual, se aíslan 1,35 g de un copolímero blanco pulverulento.

20. El copolímero tiene un contenido de unidades etilénicas (determinado por análisis radioquímico) del 75% en peso (92% molar), un contenido de unidades cis-cicloocténicas del 25,3% en peso (8% molar) y una viscosidad intrínseca, determinada en tetrahidronaftaleno a 135°C , de

25. 4,6. El examen de este copolímero con los rayos X muestra bandas intensas de cristalinidad, atribuibles a secuencias polietilénicas. El examen por espectrofotometría infrarroja muestra que las unidades cis-cicloocténicas están presentes en el copolímero en forma de anillos ciclooctánicos.

30.



27 903 1

7 JUN

EJEMPLO 17.

El aparato de copolimerización está constituido por un matraz de tres cuellos y 250 cc de capacidad, provisto de agitador, embudo de goteo y tubo lateral para alimentar nitrógeno.

5.

En este aparato, mantenido bajo nitrógeno anhidro a la temperatura de -60°C , se introducen 100 cc de un n-heptano y una mezcla catalítica preparada previamente en un matraz a -30°C por reacción de 5,6 milimoles de VCl_4 , disueltos en 30 cc de n-heptano anhidro, y 9,0 milimoles de $\text{Al}(\text{n-C}_6\text{H}_{13})_3$.

10.

Luego se alimenta etileno a la velocidad de 10 litros/hora.

15.

Al mismo tiempo, por el embudo de goteo enfriado a -60°C se añade, gota a gota, una solución de 10 g de ciclobuteno en 50 cc de n-heptano.

La velocidad de goteo es de 10 gotas de solución por minuto.

20.

La solución total se añade por lo tanto en el curso de unas 3 horas. Al final de la introducción de ciclobuteno, se detiene la alimentación de etileno y se mantiene todavía el aparato a -60°C durante una hora, mientras se agita.

25.

Luego se vierte el producto de la reacción en 1 litro de metanol que contiene 10 cc de ácido clorhídrico concentrado.

El copolímero precipitado se lava con metanol y se seca en vacío alrededor de $+50^{\circ}\text{C}$.

30.

Se obtiene así 28 g de copolímero de etileno/ciclobuteno, que tiene un contenido molar de etileno del

27 903 I 7 JUL.



77%.

En el examen con los rayos X, este copolímero manifiesta la cristalinidad característica de las secuencias polietilénicas.

5.

EJEMPLO 18.

Un matraz de tres cuellos y 250 cc de capacidad, provisto de agitador, embudo de goteo con camisa refrigeradora externa y tubo de admisión de gas, se enfría a -60°C.

10.

El aire del aparato se substituye por nitrógeno seco y se introducen 100 cc de tolueno anhidro. Luego se añade una mezcla catalítica preparada previamente a -30°C según las indicaciones de los Ejemplos 4 a 6, a base de 40 cc de tolueno anhidro, 3,6 milimoles de acetilacetato de vanadio y 18 milimoles de monocloruro de dietilaluminio. Se inicia la agitación y se mantiene el conjunto a -60°C.

15.

Luego se introducen casi contemporáneamente ciclobuteno y etileno, en un período de 3 horas y según la técnica siguiente:

20.

- una solución de 3,9 g (73 milimoles) de ciclobuteno en 50 cc de tolueno anhidro se coloca en el embudo de goteo, refrigerando a -78°C, y luego se introduce, gota a gota, en el curso de 3 horas, en el matraz de la reacción. Al mismo tiempo se burbujea a través de la solución una corriente de 0,50 litros/hora de etileno marcado radiactivamente con ¹⁴C. Todo el etileno introducido es absorbido por la mezcla reaccional.

25.

Tan pronto como se ha introducido todo el ciclobuteno en la mezcla reaccional, se interrumpe la aportación

30.

27 9031 7 JUL



de etileno. La cantidad total de etileno introducida es de 1,88 g (67 milimoles).

Después de la introducción de los dos monómeros, se agita el conjunto a -60°C durante otras dos horas.

5. Luego se detiene la reacción mediante la adición de 10 cc de metanol. Se deja que el matraz llegue a la temperatura ambiente y se vierte la mezcla gelatinosa en 1 litro de metanol que contiene 10 cc de ácido clorhídrico al 36%. El copolímero obtenido se filtra, se lava con metanol hirviente y se seca bajo presión reducida.
10. Se obtienen así 5,15 g (88% de los monómeros introducidos) de un producto blanco pulverulento, que es plástico pero no pegajoso.
Este producto tiene una viscosidad intrínseca determinada en tetrahidronaftaleno a 135°C , de 0,8. A base del análisis radioquímico, el copolímero bruto aparece constituido por 33,4% en peso (49,2% en moles) de unidades derivadas del etileno y 66,6% en peso (50,8% en moles) de unidades derivadas del ciclobuteno. El examen infrarrojo no revela presencia de enlaces dobles en el copolímero, demostrando así que las unidades ciclobuténicas contenidas en él están presentes en forma de anillos de ciclobutano.
15. El examen con los rayos X muestra que el copolímero es completamente amorfo.
20. Ese copolímero es insoluble a temperatura ambiente, y parcialmente insoluble también al punto de ebullición del disolvente, por ejemplo en éter dietílico, tetrahydrofurano, n-heptano, metiletilcetona, tetracloruro de carbono, acetofenona y anisol. Es soluble por ejemplo en el tolueno
- 25.
- 30.

27 903 1

7 JUL.



y el tetrahidronaftaleno hirvientes.

El copolímero bruto se reblandece alrededor de 120-146°C. Calentándolo a 150°C, se le puede moldear y extruir fácilmente en filamentos.

27 903 1

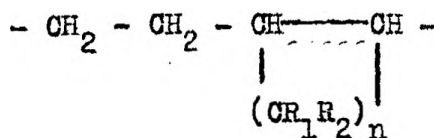
7 JUL.



N O T A

Descrito el invento, se declaran nuevas y de propia invención, las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la demanda de patente italiana N° 12.511.61 del 8 de julio de 1961.

- 1. Un procedimiento para preparar copolímeros de etileno, con una ciclolefina o alquilocicloolefina, caracterizado por el hecho de que los monómeros se copolimerizan en presencia de catalizadores a base de un compuesto de metal de transición del grupo IV, V o VI del Sistema Periódico de Mendeleev y de un compuesto organometálico de un metal del grupo Ia, II o IIIa del mismo sistema periódico, para formar copolímeros lineales de peso molecular elevado constituidos por macromoléculas lineales en las que están presentes grupos del tipo



15.

en que

R₁ y R₂ son iguales o diferentes y pueden ser hidrógeno o un grupo alquilo con 1 a 6 átomos de carbono y

20.

n es un número entero por valor de 1 a 6,

27 903 1

3032



y los copolímeros obtenidos se someten posiblemente a extracción fraccionada para separar la fracción amorfa de la cristalina.

5. 2. Un procedimiento conforme a lo definido en la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que la copolimerización se efectúa a temperatura entre -50°C y $+50^{\circ}\text{C}$.

10. 3. Un procedimiento conforme a lo definido en la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que el compuesto de metal de transición es un compuesto de vanadio, de preferencia soluble en hidrocarburos.

15. 4. Un procedimiento conforme a lo definido en las reivindicaciones 1 y 3, caracterizado por el hecho de que el compuesto de vanadio es triacetilacetato de vanadio o tetracloruro de vanadio.

5. Un procedimiento conforme a lo definido en la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que el compuesto metaloorgánico es un compuesto de aluminio.

20. 6. Un procedimiento conforme a lo definido en las reivindicaciones 1 y 5, caracterizado por el hecho de que el compuesto de aluminio es trihexilaluminio o monocloruro de dietilaluminio.

25. 7. Un procedimiento conforme a lo definido en las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que se efectúa en presencia de un diluyente inerte, elegido de preferencia en el grupo constituido por los hid ro-



27 903 1

carburos alifáticos o aromáticos.

5. 8. Un procedimiento conforme a lo definido en las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por el hecho de que se efectúa en ausencia de un diluyente inerte, empleando como fase líquida la cicloolefina o las alquilcicloolefinas.
10. 9. Un procedimiento conforme a lo definido en las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que el sistema catalítico se dispersa o disuelve, coloidal o finamente, en la fase líquida en que se desarrolla la polimerización.
15. 10. Un procedimiento conforme a lo definido en las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que la proporción de cicloolefina respecto a etileno es superior a 1, y de preferencia de 25 a 200, en la fase líquida.
20. 11. Un procedimiento conforme a lo definido en las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que se copolimeriza etileno con una cicloolefina que contiene a lo sumo 8 átomos de carbono en el núcleo.
25. 12. Un procedimiento conforme a lo definido en las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que se copolimeriza etileno con ciclobuteno.
30. 13. Un procedimiento conforme a lo definido en las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que se copolimeriza etileno con ciclopenteno.

7 JUL.



27 903 1

14. Un procedimiento conforme a lo definido en las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que se copolimeriza etileno con ciclohepteno.
5. 15. Un procedimiento conforme a lo definido en las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que se copolimeriza etileno con cicloocteno.
10. 16. Un procedimiento para preparar copolímeros de etileno.

Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de 48 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

15. Madrid, a 7 de julio de 1962.

MONTECATINI SOCIETA GENERALE PER
L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA.

P. a.

JAIWE IGHERN DE CALLES

P.P.

v.390

2790



Fig.1

