



CASE U.553

322853

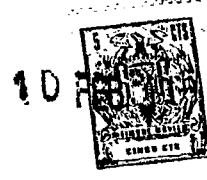
P A T E N T E
D E
I N V E N C I Ó N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA POLIMERIZACION DE CICLOOLEFINAS"
a favor de la firma italiana MONTECATINI, Società Generale
per l'Industria Mineraria e Chimica, domiciliada en MILANO
(Italia), Largo G. Donegani 1-2.

- . -
MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a un procedimiento mejora-
do para la polimerización de cicloolefinas, convirtiéndolas
en polímeros altos lineales insaturados que tienen la
estructura de polialquénámeros.

5. Este procedimiento se basa en el uso de un cata-
lizador obtenido mezclando un compuesto de un metal de
transición dado con un compuesto organometalico o hidruro
metálico y con un compuesto oxigenado. La naturaleza de
los tres componentes de la mezcla catalítica se indicará
10. con más detalle en la descripción de este invento.

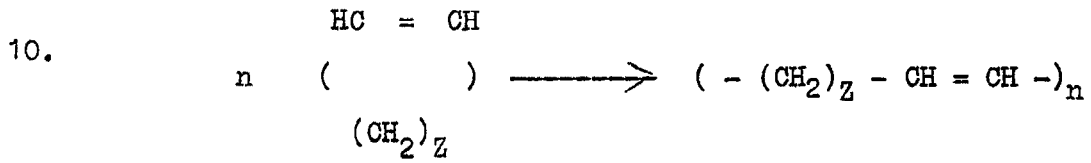


= 2 =

322853

En algunas patentes anteriores de la peticionaria (solicitudes de patentes italianas nº 33,827 presentaba el 10 abril 1963 y nº 42,998 presentaba el 17 de enero 1964) se describía ya procedimientos para preparar polímeros

- 5. insaturados lineales, que tienen la estructura de polialquénicos, partiendo de cicloolefinas. En estos procedimientos anteriores se describían también algunos de dichos polialquénicos, cuya formación se caracteriza por el esquema de reacción siguiente:



- 15. Según los inventos precedentes de la peticionaria que aquí se han expuesto, dichos polímeros pueden prepararse polimerizando una cicloolefina no substituida en la que Z es igual o superior a 3 (excepto 4), en presencia de un sistema catalítico obtenido mezclando una sal de metal de transición de los grupos IV B o VI B del Sistema Periódico de los elementos con un compuesto organometálico o hidruro metálico de un metal del Grupo IA, II o III del Sistema Periódico de los elementos.



= 3 =

322853

- Según los procedimientos anteriores de la peticionaria, es conveniente actuar de modo que la mezcla de polimerización conste únicamente del monómero que ha de polimerizarse y de la mezcla catalítica, más particularmente evitando la presencia de sustancias que pudieran reaccionar con el catalizador, como, por ejemplo, agua, oxígeno y anhídrido carbónico. La presencia de un hidrocarburo inerte, en cambio, está permitida según los procedimientos anteriores en cuestión, pero no es necesaria.
- 5.
10. Ahora se ha descubierto sorprendentemente, y éste es un objeto del invento que aquí se expone, que es posible polimerizar cicloolefinas para convertirlas en polímeros insaturados lineales que tienen la estructura de polialquénámeros con una rapidez de polimerización notablemente superior a la que caracteriza a los procedimientos anteriores.
15. De esta manera se puede obtener, por ejemplo, un polipentenámero a partir de ciclopenteno dentro de un tiempo que es de 2 a 20 veces inferior al que se requiere para obtener la misma conversión en polímero utilizando los procedimientos de los inventos anteriores de la peticionaria. Con el mismo tiempo de polimerización, el nuevo procedimiento de este invento permite obtener conversiones de polialquénámero de 2 a 6 veces superiores a las obtenibles según los procedimientos de los inventos anteriores de la peticionaria.
- 20.



= 4 =

322853

En muchos casos, mediante este procedimiento es posible polimerizar cicloolefinas con grandes rendimientos de conversión (del orden de 30 a 50%) casi instantáneamente, es decir, a los pocos minutos del momento de la adición del

5. último componente de la mezcla catalítica al monómero. Esto es posible sin perjuicios derivados del desarrollo del calor de polimerización, pues la polimerización de las cicloolefinas a polialquénámicos es una reacción casi atérmica, a diferencia de las polimerizaciones de monómeros etilénicamente insaturados, que implican la apertura de los enlaces dobles con

10. considerable desarrollo de calor, que de ordinario debe extraerse.

Se ha descubierto además, y éste es también un objeto del invento que aquí se expone, que el procedimiento

15. mejorado de este invento permite al mismo tiempo ejercer un control eficaz del peso molecular del polímero por medio de una selección apropiada de la proporción entre los diversos componentes de la mezcla catalítica. Este control eficaz del peso molecular no podía, de hecho, obtenerse con los

20. procedimientos anteriores de la peticionaria.

El procedimiento mejorado de este invento permite mantener al mismo tiempo, en muchos casos, la estereoespecificidad de la polimerización de cicloolefinas, que ya caracterizaba los inventos anteriores de la peticionaria.



= 5 =

322853

El procedimiento mejorado de este invento se caracteriza por el uso de un catalizador obtenido mezclando:

- 1) una sal de un metal de transición, elegido entre el molibdeno y el tungsteno;
- 5. 2) un compuesto organometálico o hidruro metálico de un metal del grupo II o III del Sistema Periódico, de preferencia aluminio, berilio, zinc, magnesio o calcio
- 3) oxígeno molecular o un compuesto oxigenado que contenga un enlace de oxígeno-a-oxígeno o de oxígeno-a-hidrógeno.
- 10.

Ejemplos no limitativos de sales de molibdeno o de tungsteno que se usan convenientemente según el procedimiento aquí expuesto son: $MoCl_5$, MoF_5 , MoO_2 (acetato de acetilo)₂, $MoCl_2$ (fenolato)₃, WCl_5 , WCl_6 , $WOCl_4$, WO_2Cl_2 , WF_6 y W_2Cl_6 (piridinato)₃. Se obtienen resultados particularmente satisfactorios con WCl_6 , $WOCl_4$ y $MoCl_5$.

Ejemplos no limitativos de compuestos organometálicos o hidrurometálicos que se usan convenientemente según este procedimiento son:

- 20. $Al(C_2H_5)_3$; $Al(i-C_4H_9)_3$; $Al(n-C_6H_{11})_3$; $Al(C_6H_5)_3$
 $Al(C_2H_5)_2Cl$; $Al(C_2H_5)_2Br$; $Al(C_2H_5)_2F$; $AlC_2H_5Cl_2$; $AlH(i-C_4H_9)_2$;
 AlH_3 , $Al(C_2H_5)_2OC_2H_5$; $Be(C_2H_5)_2$; $Mg(C_2H_5)_2$; $Mg(C_6H_5)_2$;
 MgC_6H_5Br ; $Zn(C_2H_5)_2$; ZnC_2H_5Br ; $Zn(n-C_4H_9)_2$; $CaHC_2H_5$.



= 6 =

322853

Se logran resultados particularmente satisfactorios empleando trialkilos de aluminio, monocloruro de dialkilo y bicloruros de monoalkilo, como por ejemplo: $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$; $\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$; $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$, $\text{AlC}_2\text{H}_5\text{Cl}_2$.

5. Las cantidades relativas entre la sal de metal de transición y el compuesto organometálico o hidruro metálico se eligen convenientemente en una escala de proporciones molares comprendida entre 1:0,5 y 1:100.

10. Empleando trialkilos de aluminio o dialkilos de berilio, estas proporciones molares se eligen ventajosamente en la escala de 1:1 a 1:5. Empleando, en cambio, hidruros, hidruros de alkilo o haluros de alkilo de los metales detallados en 2), es más conveniente elegir estas proporciones molares en la escala de 1:3 a 1:20.

15. El compuesto oxigenado que contiene un enlace de oxígeno-a-oxígeno o un enlace de oxígeno-a-hidrogeno, que es uno de los componentes de la mezcla catalítica, se elige apropiadamente en el grupo constituido por los peróxidos de dialkilo, los peróxidos de diarilo, los peróxidos de diacilo, los hidroperóxidos de alkilo, los hidroperóxidos de aril-alkilo, los perácidos y sus esterres, los peróxidos de cetonas, de aldehidos y de acetales, el peróxido de hidrógeno, los alcoholes y el agua.

- 20.



= 7 =

322853

- Ejemplos no limitativos de este grupo de compuestos oxigenados aptos para el procedimiento aqui expuesto son el peróxido de benzoilo, el peróxido de dibutilo terciario, el peróxido de dicumilo, el hidroperóxido de butilo terciario,
5. el hidroperóxido de cumeno, el ácido peracético, el peróxido de p-clorobenzoilo, el peróxido de ciclohexanona, el peróxido de hidrógeno, el metanol, el etanol, el n-butanol y el agua. Se logran resultados particularmente satisfactorios con los diversos peróxidos e hidroperóxidos mencionados antes.
10. La proporción molar entre la sal de metal de transición y el compuesto oxigenado se elige apropiadamente en la escala de 1:2 a 1:0,1. Se logran resultados particularmente satisfactorios cuando esta proporción es de 1:0,5. En estas condiciones, se obtienen pesos moleculares fácilmente reproducibles de los polialquénameros.
15. Se comprende que todos los compuestos oxigenados, o sus mezclas, que no estén comprendidos en la lista anterior de compuestos oxigenados pero reproduzcan su efecto sobre la mezcla catalítica a causa de las transformaciones químicas que produce compuestos análogos, deben considerarse como comprendidos dentro del ámbito de este procedimiento.
20. La proporción molar entre la sal de metal de transición y el monómero se elige apropiadamente en una escala comprendida entre 1:50 y 1:10000. Se logran resul-



= 8 =

322853

tados particularmente satisfactorios eligiendo estas proporciones en la escala comprendida entre 1:200 y 1:2000.

El orden de adición entre los diversos componentes de la mezcla catalítica puede variarse. Sin embargo, es

5. conveniente no añadir la sustancia oxigenada al compuesto organometálico o hidruro metálico ni pura ni diluída en el monómero.

10. El orden más apropiado de los reactivos ha resultado ser el siguiente: monómero, compuesto oxigenado, compuesto de metal de transición. El compuesto organometálico o hidruro metálico se añade convenientemente al final, cuando la mezcla se ha llevado ya a la temperatura de polimerización.

15. Las polimerizaciones de las cicloolefinas según este procedimiento pueden efectuarse en presencia de un diluyente inerte, como un hidrocarburo alifático, cicloalifático, aromático o aralifático, por ejemplo tolueno, n-heptano o ciclohexano. Sin embargo, en ausencia de diluyente se
20. obtienen resultados particularmente satisfactorios efectuando la polimerización de las cicloolefinas en presencia únicamente de la mezcla catalítica mencionada antes.

Cicloolefinas que pueden polimerizarse apropiadamente a polialquénmeros según este invento son las monocolefinas no substituídas en las que el enlace doble está en el



= 9 =

322853

anillo hidrocarburo, en exclusion del ciclohexeno. Ejemplos no limitativos de cicloolefinas polimerizables a polialquénámeros según este procedimiento son el ciclopenteno, el ciclohepteno, el cicloocteno y el dodeceno.

5. También pueden copolimerizarse mezclas de estas cicloolefinas, por medio de la obtencion de copolímeros en los que las diversas cicloolefinas estan presentes en forma de unidades monoméricas de alquénámeros.

10. La polimerización de cicloolefinas a polialquénámeros según este invento puede efectuarse de manera no estereoespecífica o de manera estereoespecífica. Esto significa que los enlaces dobles contenidos en las unidades monoméricas de los polialquénámeros pueden ser, contemporánea o exclusivamente, del tipo cis o del tipo trans, o prevalentemente de uno sólo de los dos tipos. La estereoespecificidad marcada del tipo cis o trans de los enlaces dobles depende
15. de la cicloolefina particular que se polimerice o de la naturaleza de la sal de metal de transición que se use.

20. La temperatura con que se realizan las polimerizaciones de acuerdo con este invento esta en general comprendida entre -80°C y $+60^{\circ}\text{C}$. Es preferible actuar a temperaturas comprendidas entre -50 y $+50^{\circ}\text{C}$.

25. Los homopolímeros preparados según este invento pueden aplicarse, por ejemplo, en el campo de los elastómeros, los cauchos, los artículos dilatados y las resinas termofra-



= 10 =

322853

guables.

Los ejemplos que siguen, que tienen por objeto ilustrar el procedimiento en sí, no son limitativos.

Los ejemplos 1, 2, 13, 15, 17 y 19 se efectuaron en las condiciones de los procedimientos anteriores de la 5. peticionaria y tienen por objeto demostrar los resultados diferentes que se obtienen según el nuevo procedimiento mejorado de este invento.

Estos últimos resultados están, en cambio, ilustrados por los ejemplos 3, 12, 14, 16, 18, 20 y 21. 10.

EJEMPLO 1.

El recipiente para la polimerización consiste en un matraz provisto de agitador, tubo para admisión de nitrógeno y tubo para la introducción de los reactivos. 15.

Se forma dentro del matraz una atmósfera de nitrógeno seco y se introducen 10 cc (7,7 g = 113 milimoles) de ciclopenteno. Se enfría el conjunto hasta -30°C y, mientras se mantiene el monómero en agitación, se añaden 0,188 milimoles (0,075 g) de hexacloruro de tungsteno y luego, 20. despacio, 0,94 milimoles de monocloruro de dietilaluminio.



= 11 =

322853

La proporción molar de monómero/hexacloruro de tungsteno es de 600:1; la proporción molar de monocloruro de dietilaluminio/hexacloruro de tungsteno es de 5:1.

- La formación de polímero, observable por el
5. aumento de la viscosidad de la mezcla, se inicia al cabo de breve tiempo. Transcurrida una hora, cuando la masa en el matraz se ha vuelto compacta, se detiene la polimerización por medio de la adición de 20 cc de metanol y se vierte el contenido del matraz en 100 cc de metanol que contiene 5 cc
10. de ácido clorhídrico al 38%.

- El polímero así obtenido se disuelve en 25 cc de benceno que contiene 20 g de fenil-beta-naftilamina. Se filtra la solución y se la vierte en 150 cc de metanol. El polímero así coagulado se suspende en metanol fresco que
15. contiene 1%, en peso, de fenil-beta-naftilamina y por último se seca a la temperatura ambiente bajo presión reducida.

Se obtienen así 1,45 g (19% de conversión) de un polímero sólido, compacto, no pegajoso y cuya viscosidad intrínseca en tolueno, a 30°C, es de 3,0 dl/g.

20. Este polímero es soluble en los hidrocarburos aromáticos (como el benceno y el tolueno), en los hidrocarburos clorados (como el tetracloruro de carbono y el clorobenceno) y también en otros tipos de disolventes (como el disulfuro de carbono).

10 FEB 23 1954

= 12 =

322853

Es insoluble en las cetonas (como la acetona y la metiletilcetona) y en los alcoholes (como el metanol y el butanol). El polímero obtenido tiene la estructura de un polipentenámero.

5. Muestra un espectro típico de absorción de los rayos infrarrojos, en el que se observan bandas características:
- una banda intensa en 10,35 micras, que indica la presencia de enlaces dobles trans en proporción del 84% respecto a las unidades monoméricas presentes;
 - 10. - una banda en 7,1 micras, que indica la presencia de enlaces dobles cis en la proporción del 16% respecto a las unidades monoméricas presentes; y
 - ausencia práctica de bandas atribuibles a otros tipos de insaturaciones (vinilo, vinilideno, aleno, enlaces dobles conjugados, etc.)
- 15.

EJEMPLO 2.

20. Se procede a la polimerización de ciclopenteno de la misma manera y en las mismas condiciones que en el ejemplo 1, salvo el hecho de que el tiempo de polimerización es de 5 minutos en lugar de 1 hora.

El polímero, aislado y purificado como en el ejemplo 1, aparece como un sólido cauchoso no pegajoso, en



= 13 =

322853

- cantidad de 1,0 g (conversión del 12%). Tiene una viscosidad intrínseca de 9,5 dl/g (en tolueno a 30°C) y propiedades semejantes a las de los polímeros del ejemplo 1. Sus unidades monoméricas están constituidas por 62% de pentenámico trans y 30% de pentenámico cis.
- 5.

EJEMPLO 3.

- Se procede a la polimerización de ciclopenteno de la misma manera y en las mismas condiciones que ya se han descrito en el ejemplo 1, pero en presencia de un compuesto oxigenado.
- 10.

Se usan los reactivos siguientes:

- 10 cc (7,7 g = 113 milimoles) de ciclopenteno,
 - 0,188 milimoles (0,075 g) de hexacloruro de tungsteno,
 - 0,94 milimoles de monocloruro de dietilaluminio y
15. - 0,188 milimoles (0,046 g) de peróxido de benzoilo.

La proporción molar de monómero a hexacloruro de tungsteno es de 600:1.

- La proporción molar de monocloruro de dietilaluminio a hexacloruro de tungsteno es de 5:1. La proporción molar de hexacloruro de tungsteno a peróxido de benzoilo es de 1:1.
- 20.



= 14 =

322853

El peróxido de benzilo se introduce en el monómero enfriado antes que el hexacloruro de tungsteno. Para lo demás, se procede como en el ejemplo 1.

5. Se deja proseguir la polimerización durante una hora a la temperatura de -30°C y luego se la interrumpe y se aísla y purifica el polímero como en el ejemplo 1.

10. Se obtienen así 3 g de polímero (conversión del 39%) que tiene propiedades semejantes a las del producto descrito en el ejemplo 1, con una viscosidad intrínseca en tolueno, a 30°C , de 4,6 dl/g.

15. El polímero, que presenta la estructura de un polipentenámero, está en forma de un elastómero no pegajoso. El examen de su espectro infrarrojo manifiesta la presencia de unidades de pentenámero trans en proporción del 80% y de unidades de pentenámero cis en proporción del 20% de las unidades monoméricas presentes.

Las bandas derivadas de otros tipos de insaturaciones están prácticamente ausentes.

EJEMPLO 4.

20. Se procede a la polimerización de diclopenteno a la manera y en las condiciones del ejemplo 3, pero utilizando los reactivos siguientes:



10 FEP 1966

= 15 =

322853

- 10 cc (7,7 = 113 milimoles) de ciclopenteno,
- 0,188 milimoles (0,075 g) de hexacloruro de tungsteno,
- 0,94 milimoles de monocloruro de dietilaluminio, y
- 0,094 milimoles (0,023 g) de peróxido de benzoilo.

5. La proporción molar de monómero a hexacloruro de tungsteno es de 600:1; la proporción molar de monocloruro de dietilaluminio a hexacloruro de tungsteno es de 5:1; y la proporción molar de hexacloruro de tungsteno a peróxido de benzoilo es de 1:0,5.

10. Se deja proseguir la polimerización durante 1 hora a la temperatura de -30°C y luego se la interrumpe y se purifica y aísla el polímero como en el ejemplo 1.

Se obtienen así 4,4 g (57% de conversión) de un producto que tiene propiedades y aspecto semejante a los del producto descrito en el ejemplo 3, con una viscosidad intrínseca en tolueno, a 30°C , de 2,74 dl/g).

15. Del examen de su espectro infrarrojo puede deducirse la presencia de unidades de pentenamero trans en proporción del 92%, y de unidades de pentenamero cis en proporción del 8% de las unidades monoméricas.

20. Las bandas derivadas de otros tipos de insaturación



= 16 =

322853

están prácticamente ausentes.

EJEMPLO 5.

Se procede a la polimerización de diclopenteno igual y en las mismas condiciones que en el ejemplo 2, pero en presencia de un compuesto oxigenado. Se usan los reactivos siguientes:

- 10,0 cc (7,7 g = 113 milimoles) de ciclopenteno,
- 0,188 milimoles (0,075 g) de hexacloruro de tungsteno,
- 0,94 milimoles de monocloruro de dietilaluminio y
- 10. - 0,024 milimoles (0,023 g) de peróxido de benzoilo.

La proporción molar de monómero a hexacloruro de tungsteno es de 600:1; la proporción molar de monocloruro de dietilaluminio a hexacloruro de tungsteno es de 5:1; y la proporción molar de hexacloruro de tungsteno a peróxido de benzoilo es de 1:0,5.

Se deja que la polimerización prosiga como en el ejemplo 2, por cinco minutos, a la temperatura de -30°C . Luego se la interrumpe y se purifica y aísla el polímero como en el ejemplo 1.

Se obtienen 2,5 g (32% de conversión) de un polímero sólido cauchoso, con una viscosidad intrínseca (en



= 17 =

322853

tolueno a 30°C) de 4,9 dl/g.

- El polímero, cuyas propiedades son semejantes a las de la muestra del ejemplo 3, consta de unidades monoméricas de pentenámico trans en proporción de 79% y de unidades de pentenámico cis en proporción de 21%.
- 5.

EJEMPLO 6.

Se polimeriza ciclopenteno en las condiciones ya descritas en el ejemplo 3, utilizando los reactivos siguientes:

- 10 cc (7,7 g = 113 milimoles) de ciclopenteno por el cual se ha hecho burbujear aire a la temperatura ambiente durante una hora y media;
 - 0,188 milimoles (0,075 g) de hexacloruro de tungsteno; y
 - 0,94 milimoles de monocloruro de dietilaluminio.
- 10.

- La proporción molar de monómero a hexacloruro de tungsteno es igual a 600:1; y la proporción molar de monocloruro de dietilaluminio a hexacloruro de tungsteno es de 5:1.
- 15.

- Se deja proseguir la polimerización durante 1 hora, a la temperatura de -30°C, y luego se la interrumpe y se aísla y purifica el polímero como en el ejemplo 1.
- 20.

Se obtienen así 4,1 g (53% de conversión) de un



= 18 =

322853

polímero que tiene propiedades y aspecto semejante a los del polímero descrito en el ejemplo 3, con una viscosidad intrínseca en tolueno, a 30°C, igual a 1,72 dl/g.

5. El examen del espectro infrarrojo demuestra la presencia de unidades de pentenámico trans en proporción del 82%, y de unidades de pentenámico cis, en proporción de 18% de las unidades monoméricas presentes.

Las bandas derivadas de otros tipos de insaturaciones no se observan tampoco en este caso.

10. EJEMPLO 7.

Se procede a la polimerización del mismo modo y en las mismas condiciones que se han descrito en el ejemplo 3, empleando los reactivos siguientes:

15. - 10 cc (7,7 g = 113 milimoles) de ciclopenteno por el que se ha hecho burbujear oxígeno a la temperatura ambiente, durante 20 minutos;
- 0,188 milimoles (0,075 g) de hexacloruro de tungsteno; y
- 0,94 milimoles de monocloruro de dietilaluminio.

20. La proporción molar de monómero a hexacloruro de tungsteno es de 600:1; y la proporción molar de monocloruro de dietilaluminio a hexacloruro de tungsteno es de 5:1.



= 19 =

322853

Se deja proseguir la polimerización durante 1 hora, a la temperatura de -30°C , y luego se la interrumpe y se aísla y purifica el polímero como en el ejemplo 1.

5. Se obtienen 1,9 g (25% de conversión) de un polímero que tiene propiedades y aspecto semejantes a los del polímero descrito en el ejemplo 3 y una viscosidad intrínseca en tolueno, a 30°C , de 4,2 dl/g.

10. Por el examen de su espectro infrarrojo se calcula la presencia de unidades de pentenámico trans en proporción del 85%, y de unidades de pentenámico cis en proporción del 15%, de las unidades monoméricas presentes.

Las bandas derivadas de otros tipos de insaturaciones están prácticamente ausentes.

15. EJEMPLO 3.

Se procede a la polimerización de diclopenteno igual y en las mismas condiciones que se han descrito en el ejemplo 3, empleando los reactivos siguientes:

20. - 10 cc (7,7 g = 113 milimoles) de diclopenteno,
- 0,188 milimoles (0,075 g) de hexacloruro de tungsteno,
- 0,94 milimoles de monocloruro de dietilaluminio, y
- 0,188 milimoles de hidroperóxido de butilo terciario.



= 20 =

322853

La proporción molar de monómero a hexacloruro de tungsteno es de 600:1; la proporción molar de monocloruro de dietilaluminio a hexacloruro de tungsteno es de 5:1; y la proporción molar de hexacloruro de tungsteno a hidropéroxido es de 1:1.

- 5. Se deja proseguir la polimerización durante 1 hora a la temperatura de -30°C y luego se la interrumpe y se purifica y aísla el polímero como en el ejemplo 1.

- 10. Se obtienen así 2,1 g (27% de conversión) de un polímero que tiene propiedades y aspecto semejantes a los del producto que se ha descrito en el ejemplo 3 y una viscosidad intrínseca en tolueno, a 30°C , de 5,9 dl/g.

- 15. Del examen de su espectro infrarrojo se deduce la presencia de unidades de pentenámico trans en proporción del 76%, y de unidades de pentenámico cis en proporción del 24%, respecto a las unidades monoméricas presentes.

EJEMPLO 9.

Se procede a la polimerización de diclopenteno igual y en las mismas condiciones que se han descrito en el ejemplo 3, empleando los reactivos siguientes:

- 20. - 10 cc (7,7 g = 113 milimoles) de diclopenteno,
- 0,188 milimoles (0,075 g) de hexacloruro de tungsteno,



= 21 =

322853

- 0,94 milimoles de monocloruro de dietilaluminio, y
- 0,094 milimoles de hidroperóxido de butilo terciario.

5. La proporción molar de monómero a hexacloruro de tungsteno es de 600:1; la proporción molar de monocloruro de dietilaluminio a hexacloruro de tungsteno es de 5:1; y la proporción molar de hexacloruro de tungsteno a hidroperóxido es de 1:0,5.

10. Se procede exactamente como en el ejemplo 3. Se deja que la polimerización prosiga durante una hora a la temperatura de -30°C y luego se la interrumpe y se aísla y purifica el polímero como en el ejemplo 1.

15. Se obtienen 3,95 g (conversión del 51%) de polímero con propiedades y aspecto semejantes a los del polímero descrito en el ejemplo 2. Su viscosidad intrínseca en tolueno a 30°C es de 3,87 dl/g.

Del examen del espectro infrarrojo se deduce la presencia de unidades de pentenámico trans en proporción del 82% y de unidades de pentenámico cis en proporción de 18%, respecto a las unidades monoméricas presentes.



322853

EJEMPLO 10.

Se efectúa la polimerización de ciclopenteno de la misma manera y en las mismas condiciones que se han descrito en el ejemplo 3, empleando los reactivos siguientes:

- 5. - 10 cc (7,7 g = 113 milimoles) de ciclopenteno,
- 0,188 milimoles (0,075 g) de hexacloruro de tungsteno,
- 0,94 milimoles de monocloruro de dietilaluminio,
- 0,0181 cc de peróxido de hidrógeno (120 volúmenes).

La proporción molar de monómero a hexacloruro de tungsteno es de 600:1; la proporción molar de monocloruro de dietilaluminio a hexacloruro de tungsteno es de 5:1; y la proporción molar de hexacloruro de tungsteno a H_2O_2 es de 1:1

Se deja que la polimerización prosiga durante una hora y luego se detiene y se aísla y purifica el polímero como en el ejemplo 1.

Se obtienen 2,6 g (35% de conversión) de un polímero con características semejantes a las del polímero descrito en el ejemplo 2; su viscosidad intrínseca en tolueno a 30°C es de 4,2 dl/g.

Del examen del espectro infrarrojo se deduce la



= 23 =

322853

presencia de unidades de pentenámico trans en proporción del 82% y de unidades de pentenámico cis en proporción del 18%, respecto a las unidades monoméricas presentes.

EJEMPLO 11.

5. Se efectúa la polimerización de ciclopenteno de la misma manera y en las mismas condiciones que se han descrito en el ejemplo 3, empleando los reactivos siguientes:
- 10 cc (7,7 g = 113 milimoles) de ciclopenteno,
 - 0,188 milimoles (0,075 g) de hexacloruro de tungsteno,
10. - 0,94 milimoles de monocloruro de dietilaluminio,
- 0,188 milimoles de agua.

15. La proporción molar de ciclopenteno a hexacloruro de tungsteno es de 600:1; la proporción molar de monocloruro de dietilaluminio a hexacloruro de tungsteno es de 5:1; y la proporción molar de hexacloruro de tungsteno a agua es de 1:1.

20. Se deja proseguir la polimerización durante una hora a la temperatura de -30°C y luego se la interrumpe y se aísla y purifica el polímero como se ha descrito en el ejemplo 1.



Se obtiene 2 g (conversión del 26%) de un polímero con aspecto y propiedades semejantes a los del polímero obtenido en el ejemplo 2.

5. Su viscosidad intrínseca en tolueno a 30°C es de 2,97 dl/g.

Del examen del espectro infrarrojo se deduce la presencia de unidades de pentenámico trans en proporción del 86% y de unidades de pentenámico cis en proporción del 14%, respecto a las unidades monoméricas presentes.

10. EJEMPLO 12.

Se efectúa la polimerización de ciclopenteno de la misma manera y en las mismas condiciones que se han descrito en el ejemplo 3, usando los reactivos siguientes:

- 10 cc (7,7 g = 113 milimoles) de ciclopenteno,
- 15. - 0,188 milimoles (0,075 g) de hexacloruro de tungsteno,
- 0,94 milimoles de monocloruro de dietilaluminio,
- 0,094 milimoles de etanol.

20. La proporción molar de monomero a hexacloruro de tungsteno es de 600:1, la proporción molar de monocloruro de dietilaluminio a hexacloruro de tungsteno es de 5:1; y la proporción molar de hecloruro de tungsteno a etanol es de 1:0,5.



= 25 =

322853

Se deja proseguir la polimerización durante una hora a -30°C y luego se la interrumpe y se aísla y purifica el polímero como en el ejemplo 1.

5. Se obtienen 2,3 g de polímero (30% de conversión) con propiedades y aspecto semejantes a los del polímero descrito en el ejemplo 2. Su viscosidad intrínseca en tolueno a 30°C es de 3,8 dl/g.

10. Del examen del espectro infrarrojo puede deducirse que existen unidades de penténmero trans en proporción del 85% y unidades de penténmero cis en proporción del 15%, respecto a las unidades monoméricas existentes.

EJEMPLO 13.

15. Se procede a la polimerización de ciclopenteno de la misma manera y en las mismas condiciones que en el ejemplo 1, empleando los reactivos siguientes:

- 10 cc (7,7 g = 113 milimoles) de ciclopenteno,
- 0,188 milimoles de oxiclورو de tungsteno (WOCl_4),
- 0,94 milimoles de monocloruro de dietilaluminio.

20. La proporción molar de monómero a oxiclورو de tungsteno es de 600:1; y la proporción molar de monocloruro de dietilaluminio a oxiclورو de tungsteno es de 5:1.



= 26 =

322853

Se deja proseguir la polimerización durante una hora a -30°C y luego se la detiene y se aísla y purifica el polímero tal como se ha descrito en el ejemplo 1.

5. Se obtienen 1,3 g de polímero (17% de conversión) con propiedades semejantes a las del producto descrito en el ejemplo 1. La viscosidad intrínseca en tolueno a 30°C es de 9,2 dl/g.

El polímero está constituido por 77% de unidades de pentenámico trans y 23% de unidades de pentenámico cis.

10. EJEMPLO 14.

Se efectúa la polimerización de ciclopenteno de la misma manera y en las mismas condiciones del ejemplo 3, empleando los reactivos siguientes:

- 10 cc (7,7 g = 113 milimoles) de ciclopenteno,
- 15. - 0,188 milimoles de oxiclورو de tungsteno (WOCl_4),
- 0,94 milimoles de monocloruro de dietilaluminio,
- 0,188 milimoles de peróxido de benzoilo.

- La proporción molar de monómero a oxiclورو de tungsteno es de 600:1; la proporción molar de monocloruro de dietilaluminio a oxiclورو de tungsteno es de 5:1; y la
20. proporción molar de oxiclورو de tungsteno a peróxido de



= 27 =

322853

benzoilo es de 1:1.

Se deja proseguir la polimerización durante una hora a -30°C y luego se la interrumpe y se purifica el monómero tal como se ha descrito en el ejemplo 1.

5. Se obtienen 2,4 g de polímero (31% de conversión) con propiedades semejantes a las del producto que se ha descrito en el ejemplo 1. La viscosidad intrínseca en tolueno a 30°C es de 5,2 dl/g.

10. El polímero está constituido por 72% de unidades de pentenámico trans y 28% de unidades de pentenámico cis.

EJEMPLO 15.

Se efectúa la polimerización de ciclopenteno tal como se ha descrito en el ejemplo 1, utilizando los reactivos siguientes:

15. - 10 cc (7,7 g = 113 milimoles) de ciclopenteno,
- 0,226 milimoles de pentacloruro de molibdeno,
- 0,565 milimoles de trietilaluminio.

20. La proporción molar de monómero a pentacloruro de molibdeno es de 500:1; y la proporción molar de trietilaluminio a pentacloruro de molibdeno es de 2,5:1.



322853

Se deja proseguir la polimerización durante 4 horas a -30°C y luego se la interrumpe y se aísla y purifica el polímero tal como se ha descrito en el ejemplo 1.

5. Se obtienen 0,82 g (10,5% de conversión) de un polímero sólido cauchoso, con una viscosidad intrínseca en tolueno, a 30°C, de 1,8 dl/g.

10. Este polímero tiene prácticamente la estructura de un polipentenámero cis puro. Del examen de su espectro infrarrojo se deduce la presencia de unidades de pentenámero trans en proporción del 1% y de unidades pentenámero cis en proporción del 99%, respecto a las unidades monoméricas presentes.

No se observan bandas debidas a otros tipos de insaturaciones o a unidades monoméricas cíclicas.

EJEMPLO 16.

15. Se procede a la polimerización de ciclopenteno tal como se ha descrito en el ejemplo 3. Se utilizan los reactivos siguientes:

- 10 cc (7,7 g = 113 milimoles) de ciclopenteno,
- 0,226 milimoles (0,061 g) de pentacloruro de molibdeno,
- 0,565 milimoles de trietilaluminio,
- 20. - 0,113 milimoles de hidroperóxido de butilo terciario.



La proporción molar de monómero a pentacloruro de molibdeno es de 500:1; la proporción molar de trietilaluminio a pentacloruro de molibdeno es de 2,5:1; y la proporción molar de pentacloruro de molibdeno a hidroperóxido es de 1:05.

5. Se deja proseguir la polimerización durante 4 horas a 30°C y luego se aísla y purifica el polímero tal como se ha descrito en el ejemplo 1.

Se obtienen 2,0 g (26% de conversión) de un polímero sólido, cruchoso, con una viscosidad intrínseca en tolueno, a 30°C, de 2,26 dl/g.

10. También este polímero (igual que el del ejemplo 15) tiene prácticamente la estructura de un polipentenámero cis puro. Del examen de su espectro infrarrojo se deduce de hecho la presencia de unidades de pentenámero trans en proporción del 1% y de unidades de pentenámero cis en proporción del 99%, respecto a las unidades monoméricas presentes.

No se observan bandas debidas a otros tipos de insaturaciones o a ciclos.

EJEMPLO 17.

20. Se procede a la polimerización de cicloocteno cis tal como se ha descrito en el ejemplo 1, pero usando los reactivos siguientes:



- 10 cc (8,2 g = 75 milimoles) de cicloocteno cis.
- 0,15 milimoles de hexacloruro de tungsteno,
- 0,75 milimoles de monocloruro de dietilaluminio,
- 2 cc de tolueno anhidro.

5. La proporción molar de monómero a hexacloruro de tungsteno es de 500:1; la proporción molar de monocloruro de dietilaluminio a hexacloruro de tungsteno es de 5:1; el diluyente (tolueno) se mezcla con el monómero antes de la adición de los diversos componentes de la mezcla catalítica.

10. Se deja proseguir la polimerización durante 3 horas a -40°C , luego durante $3\frac{1}{2}$ horas más a -25°C y luego se la interrumpe y se aísla y purifica el polímero tal como se ha descrito en el ejemplo 1.

15. Se obtienen 0,25 g (3% de conversión) de un polímero sólido, no pegajoso, con una viscosidad intrínseca en tolueno, a 30°C , de 1,8 dl/g.

20. Este polímero es soluble, por ejemplo, en la mayoría de los hidrocarburos y disolventes clorados (como benceno, tolueno y tetracloruro de carbono), pero insoluble, por ejemplo, en muchos alcoholes y cetonas (como metanol y acetona).



= 31 =

322853

La estructura, determinada por el espectro infrarrojo, es la de un polioctenámico prácticamente puro, con enlaces dobles cis y trans.

EJEMPLO 18.

5. Se procede a la polimerización de cicloocteno cis de la misma manera y en las mismas condiciones que se han descrito en el ejemplo 17, empleando los reactivos siguientes:

- 10 cc (8,2 g = 75 milimoles) de cicloocteno cis,
- 10. - 0,15 milimoles de hexacloruro de tungsteno,
- 0,75 milimoles de monocloruro de dietilaluminio,
- 0,15 milimoles de peróxido de benzoilo
- 2 cc de tolueno anhidro.

15. La proporción molar de monómero a hexacloruro de tungsteno es de 500:1; la proporción molar de monocloruro de dietilaluminio a hexacloruro de tungsteno es de 5:1; y la proporción molar de hexacloruro de tungsteno a peróxido de benzoilo es de 1:1.

20. Se deja proseguir la polimerización durante 3 horas a -40°C , luego durante $3\frac{1}{2}$ horas más a -25°C y luego se la detiene y se aísla y purifica el polímero tal como se ha



= 32 =

322853

descrito en el ejemplo 1.

- Se obtienen 1,15 g (14% de conversión) de un polímero sólido con propiedades semejantes a las de la muestra del ejemplo 17 y una viscosidad intrínseca, en tolueno a 30°C, de 2,4 dl/g.
- 5.

Este polímero muestra también la estructura de un polioctenómero prácticamente puro, con enlaces dobles cis y trans.

EJEMPLO 19.

- Se procede a la polimerización de ciclohepteno tal como se ha descrito en el ejemplo 1, usando los reactivos siguientes:
- 10.

- 10 cc (85 milimoles) de ciclohepteno,
- 0,170 milimoles de hexacloruro de tungsteno,
- 15. - 0,85 milimoles de monocloruro de dietilaluminio.

La proporción molar de monómero a hexacloruro de tungsteno es de 500:1 y la de monocloruro de dietilaluminio a hexacloruro de tungsteno de 5:1.

- Se deja proseguir la polimerización durante 4 horas a -30°C, y luego 38 horas más a +15°C. El polímero se purifica y se aísla tal como se ha descrito en el ejemplo 1.
- 20.



= 33 =

322853

Se obtienen 0,8 g (9% de conversión) de un polímero sólido con una viscosidad intrínseca en tolueno, a 30°C, de 0,75 dl/g.

- Este polímero es soluble, por ejemplo, en la
5. mayoría de los hidrocarburos y disolventes clorados (como benceno, tolueno y tetracloruro de carbono), pero es insoluble, por ejemplo, en muchos alcoholes y cetonas (como metanol y acetona).

- La estructura del polímero, determinada por el
10. espectro infrarrojo, es la de un polihéptenámico prácticamente puro, en el que los enlaces dobles trans (61%) prevalecen sobre los enlaces dobles cis (39%).

EJEMPLO 20.

- Se procede a la polimerización de ciclohepteno
15. de la misma manera y en las mismas condiciones que se han descrito en el ejemplo 19, pero empleando los reactivos siguientes:

- 10 cc (85 milimoles) de ciclohepteno,
- 0,170 milimoles de hexacloruro de tungsteno,
- 0,85 milimoles de monocloruro de dietilaluminio,
- 20. * 0,170 milimoles de peróxido de benzoilo.



La proporción molar de monómero a hexacloruro de tungsteno es de 500:1; la de monocloruro de dietilaluminio a hexacloruro de tungsteno es de 5:1; y la de hexacloruro de tungsteno a peróxido de benzoilo es de 1:1.

5. Se deja proseguir la polimerización durante 4 horas a -30°C y luego 38 horas más a $+15^{\circ}\text{C}$. El polímero se aísla y purifica tal como se ha descrito en el ejemplo 1.

Se obtiene 1,0 g (11% de conversión) de un polímero sólido, no pegajoso, con propiedades semejantes a la de la muestra del ejemplo 19 y una viscosidad intrínseca, en tolueno a 30°C , de 1,05 dl/g.

Muestra también la estructura de un poliheptenámico prácticamente puro, en el que los enlaces dobles trans (87%) predominan ampliamente sobre los enlaces dobles cis (13%).

15. EJEMPLO 21.

Se procede a la polimerización de ciclopenteno de la misma manera y en las mismas condiciones que en el ejemplo 3, pero usando los reactivos siguientes:

- 10 cc (7,7 g = 113 milimoles) de ciclopenteno,
- 20. - 0,188 milimoles de hexacloruro de tungsteno,
- 0,564 milimoles de dietil-berilio,
- 0,094 milimoles de peróxido de benzoilo.



= 35 =

322853

La proporción molar de monómero a hexacloruro de tungsteno es de 600:1; la de dietil-berilio a hexacloruro de tungsteno es de 3:1; y la de hexacloruro de tungsteno a peróxido de benzoilo es de 1:0,5.

5. Se deja proseguir la polimerización durante 1 hora a -30°C y luego se la detiene y se aísla y purifica el polímero tal como se ha indicado en el ejemplo 1.

10. Se obtiene 0,8 g (10% de conversión) de un polímero sólido, cauchoso, con una viscosidad intrínseca, en tolueno a 30°C , de 1,8 dl/g.

Este polímero tiene la estructura de un polipentenámero en el que, junto a enlaces dobles cis, existen cantidades considerables de enlaces dobles trans.

15. Resultados análogos a los obtenidos según los ejemplos 1 a 21 se consiguen también empleando ciclododeceno como monómero.

EJEMPLO 22.

20. Se procede a la polimerización de ciclododeceno de la manera que se ha descrito en el ejemplo 3, empleando los reactivos siguientes:

- 10 cc (51,5 milimoles) de ciclododeceno (mezcla cis/trans 1:2)
- 0,103 milimoles de hexacloruro de tungsteno,



- 0,515 milimoles de monocloruro de dietilaluminio,
- 0,103 milimoles de peróxido de benzoilo.

5. La proporción molar de monómero a hexacloruro de tungsteno es de 500:1; la proporción molar de monocloruro de dietilaluminio a hexacloruro de tungsteno es de 5:1; y la proporción molar de hexacloruro de tungsteno a peróxido de benzoilo es de 1:1.

10. Se deja proseguir la polimerización durante 4 horas a -25°C y luego durante 10 minutos a $+50^{\circ}\text{C}$. El polímero formado se precipita con metanol, se filtra y se seca.

Se obtienen así 4,3 g (51% de conversión) de polímero bruto.

15. Se disuelve el polímero en benceno hirviente y, después de separar por filtración una pequeña porción de polímero insoluble, se vuelve a precipitar vertiendo la solución en un exceso de metanol. El polímero obtenido es un sólido fibroso, blanco, con una viscosidad intrínseca, en clorobenceno a 70°C , de 1,6 dl/g.

20. Este polímero es insoluble a la temperatura ambiente, por ejemplo, en muchos hidrocarburos clorados (como cloroforno o tetracloruro de carbono), pero es soluble a temperatura superior a 60°C en estos disolventes y en los hidrocarburos



10

= 37 =

322853

ros aromáticos (como el benceno y el tolueno). Es insoluble, por ejemplo, en muchos alcoholes, cetonas e hidrocarburos alifáticos (como metanol, acetona y pentano).

5. La estructura del polímero, determinada por el espectro infrarrojo, es la de un polidodecenamero puro, con enlaces dobles del 5%, respecto a los enlaces dobles presentes. El polímero aparece muy cristalino en el examen con los rayos X.



N O T A

Descrito el objeto de la invención, se declara nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la demanda de patente italiana N° 2889/65 del 11 de febrero de 1.965.

5. 1. Procedimiento para la polimerización de cicloolefinas, a polimeros lineales insaturados que tienen la estructura de polialquenumeros, que se caracteriza por utilizarse un sistema catalítico, constituido por:
10. a) una sal de un metal de transición elegido entre el tungsteno y el molibdeno,
- b) un compuesto organometálico o hidruro-metálico de un metal de los grupos II y III del Sistema Periódico,
15. c) oxígeno molecular o un compuesto oxigenado que contenga un enlace de oxígeno-a-oxígeno o un enlace de oxígeno-a-hidrógeno.
20. 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por elegirse el compuesto oxigenado en el grupo constituido por los peroxidos de dialkilo, los peróxidos de diarilo, los peróxidos de diacilo, los hidroperóxidos de alkilo, los hidroperóxidos de arilalkilo, los ésteres de



perácidos, los peróxidos de cetonas, los peróxidos de aldehidos, los peróxidos de acetales, el peróxido de hidrógeno, los alcoholes y el agua.

3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por elegirse el compuesto oxigenado en el grupo constituido por el peróxido de benzoilo, el peróxido de dibutilo terciario, el peróxido de dicumilo, el peróxido de butilo terciario, el hidroperóxido de cumeno, el ácido peracético, el peróxido de p-clorobenzoilo, el peróxido de ciclohexanona, el metanol, el etanol y el n-butanol.

4. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por elegirse la sal de metal de transición entre el hexacloruro de tungsteno (WCl_6), el oxiclорuro de tungsteno ($WOCl_4$) y el pentacloruro de molibdeno.

5. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por usarse, en concepto de compuesto organometálico o hidrurometálico, un compuesto de un metal elegido en el grupo constituido por el berilio, el magnesio, el calcio, el zinc y el aluminio.

6. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por elegirse el compuesto organometálico o hidrurometálico en el grupo constituido por el monocloruro de dietilaluminio, el trietilaluminio, el trihexilaluminio, el hidruro de diisobutilaluminio y el dietil-berilio.



322853

- 7. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que la proporción entre la sal de metal de transición y el compuesto organometálico o hidrurometálico está comprendida entre 1:0,5 y 1:100.
 - 5. 8. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que la proporción molar entre la sal de metal de transición y el compuesto oxigenado esta comprendida entre 1:2 y 1:0,1 (de preferencia, 1:0,5).
 - 10. 9. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que la proporción molar entre la cicloolefina y el metal de transición es de 50:1 hasta 10,000:1, y de preferencia de 200:1 a 2,000:1.
 - 15. 10. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por actuarse en ausencia de diluentes inertes, efectuando la preparación del catalizador en presencia del monómero y añadiendo como último componente catalítico el compuesto organometálico o hidrurometálico.
 - 20. 11. Procedimiento para la polimerización de cicloolefinas.
- Según se describe y reivindica en la presente memoria de que consta 40 hojas, foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 10 de febrero de 1966

p.a. **JAIME ISERN**

Firmado: JOSE RODRIGUEZ