



17 MAR 1911

PATENTE DE INVENCION

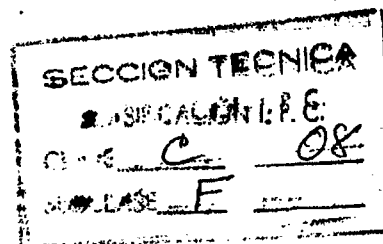
Le A 11 341-Sp.

363964

Memoria Descriptiva

sobre:

" PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE POLIMEROS Y COPOLIMEROS
DE CICLOPENTENO EN SOLUCION "



Solicitante: FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana,
residente en Leverkusen-Bayerwerk, Alemania.

- Es sabido que se puede obtener un polímero insaturado lineal con la estructura de un polipenténmero mediante polimerización de ciclopenteno con un catalizador de hexaóxido de tungsteno, un alquil aluminio y un compuesto con enlaces oxígeno-oxígeno o oxígeno-hidrógeno. Si bien ésta reac-
- 5.



17 MAR. 1969

ción se puede efectuar tanto en presencia como en ausencia de disolventes, se obtienen resultados mejores y, en particular, rendimientos muy superiores si se opera en ausencia de disolventes (véase patente británica Nr. 1.010.860).

5. El objeto de la presente invención es una mejora del procedimiento descrito. Ante todo, y por varias razones técnicas, es deseable efectuar la reacción de polimerización en un disolvente. Cualquier reacción de polimerización se controla con más facilidad en presencia de un disolvente. Se puede evitar la formación de gel, que implica operaciones de purificación que exigen mucho tiempo, y además no son tan severas las necesidades con respecto a la pureza de los monómeros. La realización práctica de la polimerización en disolventes fríos sin embargo, debido a rendimientos y velocidades de reacción totalmente insuficientes. Por lo tanto, hasta ahora no era posible efectuar, en escala técnica, el citado proceso de polimerización en solución.
- 10.
- 15.

Se ha descubierto ahora que se puede realizar la polimerización en solución si se mantienen las siguientes condiciones:

20.

1. El hexacloruro de tungsteno se deberá adicionar a la solución de ciclopenteno a una temperatura superior a 0°C (preferentemente a 0-30°C) y esperar un cambio de color de azul o azul verdoso a marrón rojizo.
25. 2. El compuesto que contiene oxígeno deberá ser el hidroperóxido de ciclopenteno-2.

Sorprendentemente no se presenta ninguna reducción en el contenido de enlaces trans en el polímero cuando se emplea el hidroperóxido de ciclopenteno-2.

30. 3. El peróxido de ciclopenteno se puede adicionar an-



tes o después del hexacloruro de tungsteno, pero solamente antes del trialquil aluminio.

4. El trialquil aluminio o un haluro de alquil aluminio se adiciona a una temperatura de $+30^{\circ}\text{C}$ a -30°C , generalmente a una temperatura de alrededor de 0°C .
- 5.

Adoptando éste procedimiento se logra, en la polimerización en solución de ciclopenteno, en el plazo de 1 hora, un rendimiento en polímero de más del 80 %.

- Este procedimiento se puede emplear también para
10. la copolimerización de ciclopenteno con otras olefinas, por ejemplo, olefinas bicíclicas, preferentemente con un peso molecular de 93 a 132, tales como dicitropentadieno, norbornadieno, norborneno, ciclo-octadieno, biciclo-2-octeno y otros. Aquí, se emplea por lo general no más de un 30 % en peso, preferentemente no menos de un 1 % en peso de comonomero, referido al ciclopenteno.
- 15.

- Comparado con un polipentenámero, los copolímeros de ciclopenteno y dicitropentadieno, obtenidos según la presente invención, tienen las siguientes bandas adicionales en el espectro infrarrojo: 3030 cm^{-1} , 1440 cm^{-1} , 1358 cm^{-1} , 1280 cm^{-1} , y 730 cm^{-1} .
- 20.

Los polímeros y los copolímeros obtenidos de acuerdo con la presente invención tienen preferentemente una estructura trans predominante.

25. Las cantidades de los componentes catalíticos se encuentran normalmente dentro de los siguientes límites: hexacloruro de tungsteno: 0,05 a 5 % en peso, referido al ciclopenteno; hidropéroxido de ciclopenteno-2: 0,1 a 1 mol por mol de WCl_6 ; alquil aluminio: 0,5 a 5 moles por mol de WCl_6 .

30. Por lo tanto el nuevo procedimiento se puede definir



17 MAR. 1969

como sigue:

- Procedimiento para la obtención de polímeros y copolímeros de ciclopenteno en solución con un catalizador mezclado de hexacloruro de tungsteno, un alquil aluminio o bien un haluro de alquil aluminio y un compuesto que contiene oxígeno, caracterizado porque a la solución de polimerización compuesta de disolvente y ciclopenteno, en caso dado bajo adición de otros monómeros, primeramente se adiciona el hexacloruro de tungsteno a una temperatura superior a 0°C, se espera un cambio de color hacia rojo hasta marrón rojizo y después, antes o después del compuesto que contiene el oxígeno, y a una temperatura entre +30 hasta -30°C, se adiciona el alquil aluminio o el haluro de alquil aluminio, empleándose se como compuesto que contiene oxígeno el hidropéroxido de ciclopenteno-2 y el polímero resultante se aísla de la solución.
- 5.
- 10.
- 15.

- Una posible explicación teórica del sorprendente y completo desarrollo de la polimerización pudiera ser la siguiente observación: Al adicionar el hexacloruro de tungsteno a la solución del ciclopenteno se forma primeramente una solución verde hasta azul. A temperaturas superiores a 0°C, por ejemplo a temperatura ambiente, se transforma ésta solución en brevísimo tiempo en una solución roja hasta marrón rojiza. En la solución se ha formado un compuesto complejo de hexacloruro de tungsteno y 2 moles de ciclopenteno cuya presencia se indica por una débil reacción exotérmica cuando el proceso de reacción se sigue por calorimetría.
- 20.
- 25.

- Este compuesto complejo es el componente catalítico propiamente dicho. Si se inhibe la formación de éste complejo mediante la adición del hexacloruro de tungsteno a temperatu-
- 30.



17 MAR. 1969

- ras bajas se reduce a una fracción su actividad catalítica. Asimismo se ha comprobado que, en comparación con otros óxidos el hidroperóxido de ciclopenteno-2 empleado como activador, en particular en conjunción con la sal compleja arriba mencionada, aumenta muy considerablemente tanto el rendimiento de polimerización como la velocidad, sin reducir el contenido de los enlaces trans.

- El proceso se realiza por lo general adicionando los componentes catalíticos en la secuencia antes mencionada y a las temperaturas arriba indicadas a la solución de ciclopenteno en un disolvente orgánico inerte. Se deberán tomar precauciones para excluir la humedad y el oxígeno (atmósfera de gas inerte). La polimerización está acompañada de un débil aumento de la temperatura de la solución. El polímero se puede aislar de la solución por precipitación, por ejemplo, con alcoholes.

- Disolventes adecuados son, especialmente, los hidrocarburos alifáticos y aromáticos, dándose preferencia a los hidrocarburos aromáticos. En la mayoría de los casos se empleará tolueno o los clorobencenos como disolvente. Trialquilaluminios adecuados son los compuestos AlR_3 en los cuales R significa grupos alquilo con 1-12 átomos de carbono. Los grupos alquilo pueden ser iguales o distintos. Por ejemplo, se puede emplear trietilaluminio, tributil aluminio y, preferentemente, triisobutil aluminio.

- Haluros de alquil aluminio adecuados son los compuestos de fórmula $AlR_{2-n}Hal_n$ en la que R tiene el significado arriba indicado, Hal significa un halógeno (cloro) y n igual a 1 ó 2. Ejemplos son, cloruro de diisobutil aluminio, cloruro de dietil aluminio, sesquicloruro de etil aluminio.



17 MAR. 1969

Los polímeros obtenidos son elastómeros.

Todos los ejemplos siguientes se efectuaron con aparatos secados y con reactivos secados bajo una atmósfera de nitrógeno puro.

5. Ejemplo 1

- En un matraz de tres cuellos de 500 cc de capacidad, provisto de un agitador hermético, un termómetro y una conexión para la entrada de nitrógeno, se introducen 160 cc de tolueno y 60 cc de ciclopenteno (46,5 g). Se agregan ahora 0,25 g (0,63 mmoles) de WCl_6 . Se esporea durante unos 5 minutos hasta que la solución azul haya cambiado su color a rojo y se agregan 0,027 g (0,27 mmoles) de hidropéroxido de ciclopenteno-2, disuelto en ciclopenteno. Seguidamente se enfría a -8 hasta $-10^{\circ}C$ y se agregan 0,168 g (0,85 mmoles) de triisobutil aluminio. La solución cambia su color hacia negro-marrón-rojo y comienza inmediatamente a volverse viscosa. Se deja subir la temperatura a 0 hasta $+2^{\circ}C$ y nuevamente se enfría a $-10^{\circ}C$. Después de 1 hora se agrega a la solución 10 cc de metanol y 2 cc de aminoetanol, se homogeneiza mediante agitación, en caso dado después de adicionar 100 cc de tolueno y el polímero se precipita en 5 veces un exceso de la solución en metanol. Al metanol se le previamente un 1 % de 3,3'-dimetil-5,5'-di-terc.-butil-6,6'-dihidroxidifenilmetano. Después de secar se obtienen 38 g de un elastómero transparente. El rendimiento asciende por lo tanto a un 82 %. El elastómero tiene una viscosidad límite de 2,8 y un valor Mooney ML-4 (100°C) de 36. El flujo frío se mide mediante un plastómetro de flujos y asciende a 14,8 mg/min (50°C). El contenido en enlaces trans y cis se puede calcular mediante el método conocido para determinar el con-
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



tenido en enlaces 1,4-cis y 1,4-trans en el polibutadieno.

El polímero contiene 93,8 enlaces trans, los restantes son enlaces cis. Son imposibles de determinar estructuras anulares con cualquiera de los métodos físicos disponibles.

5.

Ejemplo 2 (Ejemplo comparativo)

Se repite el procedimiento del ejemplo 1 pero el WCl_6 no se adiciona a temperatura ambiente sino que se agrega a $-30^\circ C$, disuelto en tolueno. Se agrega el triisobutilaluminio sin esperar un cambio de color de azul a rojo. Después de 1 hora se obtuvo un rendimiento de 6 g (13 %).

10.

Ejemplo 3 (Ejemplo comparativo)

Se repitió el ejemplo 1 sin la adición del hidropéroxido de ciclopenteno-2. El rendimiento asciende después de 1 hora solamente al 6 % del valor teórico.

15.

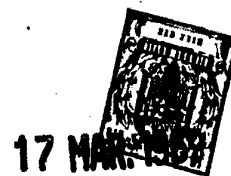
Ejemplo 4 (Ejemplo comparativo)

Se repite el ejemplo 2 sin la adición del hidropéroxido de ciclopenteno-2. Después de 1 hora no se pudo observar ningún rendimiento.

20.

Ejemplo 5

Se repite el ejemplo 1 pero en lugar de hidropéroxido de ciclopenteno-2 se agregan otros peróxidos y compuestos oxigenados. La tabla muestra las cantidades empleadas y los resultados.



T A B L A

	Compuesto oxigenado	mMol	g	Rendimiento %	Componentes trans %
5.	Peróxido benzofílico	0,27	0,065	6	86,5
	Peróxido di-terc.-butílico	0,27	0,04	4	87,3
	Hidroperóxido terc.-butílico	0,27	0,024	8	88,2
	Hidroperóxido cumílico	0,27	0,027	8	87,6
	Terc.-butanol	0,27	0,02	7	88,0
10.	Terc.-butanol	2,7	0,2	6	86,6

Ejemplo 6

Se repite el ejemplo 1 pero en lugar de ciclopenteno se emplea una mezcla de 60 cc de ciclopenteno y 12 cc de dicitopentadieno. El tiempo de polimerización se prolonga a 24 horas.

Después de la elaboración se obtiene un polímero no clástico que solamente es parcialmente soluble. El rendimiento asciende a un 75 % y el contenido trans de los componentes solubles al 70 %. Debido al dicitopentadieno incorporado se obtiene un espectro infrarrojo diferente.

Ejemplo 7

En un matríz de 3 cuellos de 4 l de capacidad, provisto de un agitador, un termómetro y una conexión para la entrada de nitrógeno, se introducen 2575 cc de tolueno, 900 cc de ciclopenteno y 17 cc de dicitopentadieno. El ciclopenteno se mezcló con 0,5 g (5 mMoles) de hidroperóxido de ciclopenteno-2. En la mezcla se disuelven, a temperatura ambiente, 3,0 g (8,1 mMoles) de WCl_6 . Después de 15 minutos se enfría a $-10^{\circ}C$ y se agregan 1,84 (9,2 mMoles) de triisobutil aluminio, disueltos en 10 cc de tolueno. La temperatura de polimerización se mantiene entre 0 y $-10^{\circ}C$. Después de 3 horas



se para y se precipita en metanol como se ha descrito en el ejemplo 1.

Después de secar se obtienen 557 g (80 %) de un copolímero con 91,5 % de componentes trans, un valor Mooney ML-4 de 38 y un flujo en frío de 3,2 mg/min.

Ejemplo 8

Según las instrucciones del ejemplo 7, se preparan copolímeros dotados de flujo en frío mejorado, con los siguientes comonúmeros:

10.	Comonúmero	Componente %	Rendimiento %	Flujo en frío	Componente trans
	Norbornileno	15	58	reticulado	-
	"	2	68	< 1,0 mg/min.	89
	Norbornadieno	2	30	2,7 mg/min.	89
15.	Ciclooctadieno	2	28	3,8 mg/min.	91
	Bicicloocteno-2	15	28	2,7 mg/min.	88

NOTA

Descrita suficientemente la naturaleza del invento así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Alemania nº P 17 20 791.9 de fecha 24 de febrero de 1.968 acogiéndose, por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE POLIMEROS Y COPOLIMEROS DE CICLOPENTENO EN SOLUCION", caracterizándose por lo siguiente:

17 MAR 1969

1º.- Procedimiento para la obtención de polímeros y copolímeros de ciclopenteno en solución con un catalizador mezclado de hexacloruro de tungsteno, un alquil aluminio, o bien un haluro de alquil aluminio, y un compuesto que contiene oxígeno, caracterizado porque a la solución de polimerización compuesta de disolvente y ciclopenteno, se adiciona hexacloruro de tungsteno, a una temperatura superior a los 0°C, antes o después del hidroperóxido de ciclopenteno-2 que se emplea como compuesto que contiene oxígeno, y después se añade el alquil aluminio o el haluro de alquil aluminio, a una temperatura entre -30° y +30°C, y el polímero resultante se aísla de la solución.

2º.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque se emplea otro monómero junto con el ciclopenteno.

3º.- Procedimiento según la reivindicación 2ª, caracterizado porque el otro monómero es una olefina bicíclica con un peso molecular de 92 a 132.

4º.- " Procedimiento para la obtención de polímeros y copolímeros de ciclopenteno en solución ", tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 10 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid.

17 MAR. 1969

FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

A. GÓMEZ ACEBO Y MODEY
C. B. Firmado: F. Hernández Ruiz