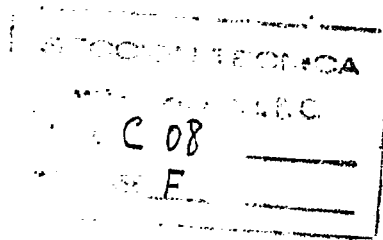


367040

PATENTE DE INVENCION

Le A 11 510-Sp.



*Memoria Descriptiva*

*sobre:*

Procedimiento para la obtención de trans-polipentenámeros.

-----

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

-----

Ya se conoce la polimerización de ciclo-  
pentenos empleando catalizadores mixtos organometáli-  
cos a base de compuestos orgánicos de aluminio y sales  
de tungsteno. El ciclopenteno se somete a una abertura  
5. de anillo y se polimeriza a hidrocarburos insaturados



lineales de alto peso molecular en los cuales los dobles enlaces carbono-carbono tienen esencialmente la configuración trans.

5. En la patente británica 1 010 860 se describe un procedimiento para la polimerización en masa de ciclopenteno con abertura de anillo y formación de trans-polipentenameros. Este procedimiento tiene sin embargo serios inconvenientes que hacen muy difícil su realización en escala industrial. La polimerización en
10. masa produce mezclas de reacción altamente viscosas, que hacen imposible controlar la temperatura durante la polimerización. Además solamente se puede polimerizar con rendimientos bajos, un 20 a un 50%, si se quiere obtener un polímero sin reticular y elaborable. Con rendi-
15. mientos mas elevados se obtienen productos reticulados, insolubles, que ya no tienen ningún interés comercial. Además, como se puede apreciar por los ejemplos en la especificación de la patente, se emplean elevadas cantidades de catalizador. Además se necesitan también
20. largos tiempos de reacción.

- La patente británica 1 062 367 describe un procedimiento para la obtención de polialquenameros, que como catalizadores emplea, entre otros, mezclas de una sal de tungsteno (por ejemplo  $WCl_6$ ) un compuesto de oxígeno, que contiene un enlace oxígeno-oxígeno o un enlace oxígeno-hidrógeno y un compuesto orgánico de aluminio. También en este procedimiento se ha de trabajar preferentemente en ausencia de diluyentes inertes, de manera que es imposible un control de la temperatura debido a las viscosidades extraordinariamente ele-
- 25.
- 30.



- vadas del producto de reacción. También en éste procedimiento se alcanzaron, con un empleo de catalizador relativamente elevado, solo rendimientos moderados, un 30 - 50%, sin embargo, con tiempos de reacción mas breves. En los procedimientos mencionados se tienen considerables dificultades para parar la polimerización debido a la elevada viscosidad del producto de reacción. La eliminación de los restos de catalizador y la distribución homogénea del estabilizador en el polímero es muy difícil en gran escala industrial. Si los procedimientos descritos en las patentes arriba mencionadas se realizan en presencia de disolventes inertes, por ejemplo, hidrocarburos alifáticos o aromáticos, entonces se reduce el rendimiento de ciclopenteno a polipentenamero a un 10 - 30%. Este procedimiento resulta por lo tanto técnicamente irrealizable.
- 5.
- 10.
- 15.

- Se ha descubierto ahora un procedimiento para la obtención de polímeros de ciclopenteno con configuración trans predominante, en el cual el ciclopenteno se polimeriza en solución en hidrocarburos inertes, alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos con un catalizador, que se caracteriza porque se emplea un catalizador mixto organometálico de
- 20.
- 25.
- a) una sal de tungsteno,
  - b) un alcohol halogenado, en el cual el átomo de halógeno y el grupo hidroxilo están en átomos de carbono adyacentes y/o un halogenofenol y
  - c) un compuesto orgánico de aluminio en proporción molar a : b : c de 1:0,3 hasta 10:0,5 hasta 15.

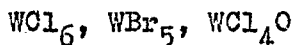
30.

Como componentes del catalizador se pue-

24 MAR 1969

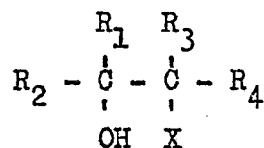
den emplear, por ejemplo:

a) las sales del tungsteno, tales como



b) los alcoholes halogenados de fórmula

5. general



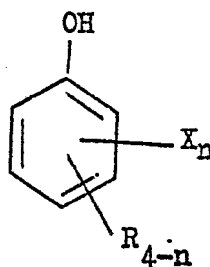
donde X significa cloro, bromo o yodo,  $R_1$  y  $R_2$  que son

10.

iguales o diferentes significan hidrógeno, un resto alquilo, isoalquilo, arilo, o alquilarilo,  $R_3$  y  $R_4$ , que pueden ser iguales o diferentes, significan cloro, bromo o yodo, hidrógeno o un resto alquilo, isoalquilo, arilo o aralquilo y donde  $R_1$  y  $R_3$  junto con los átomos

15.

de carbono en los que están, pueden formar un anillo hidrocarburo de 5 o mas miembros y/o halogeno-fenoles de fórmula general



donde X tienen el significado arriba indicado, R significa alquilo, arilo o un resto aromático condensado y n es 1 a 4.

20.

Ejemplos son:

2-cloroetano, 2-bromoetano, 2-yodoetano, 1,3-dicloropropanol-2, 2-clorociclohexanol, 2-clorociclopentanol, o-, m-, p-clorofenol, o-, m-, p-bromofenol,

25.

c) los trialquilos de aluminio, por



ejemplo,  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ,  $\text{Al}(\text{C}_8\text{H}_{17})_3$ ,  $\text{Al}(\text{isoC}_4\text{H}_9)_3$   
halogenoalquilos de aluminio, por ejemplo,  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ ,  
 $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Br}$ ,  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2$  y alcoxi-alquilos de aluminio,  
por ejemplo,  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{OC}_2\text{H}_5$ .

5. Como disolventes para el procedimiento pueden citarse los hidrocarburos alifáticos tales como butano, etano, hexano, isooctano o los cicloalifatos tales como ciclohexano, además los aromatos, tales como benceno, tolueno o xileno.
10. En el procedimiento se pueden emplear soluciones al 5 - 50% de ciclopenteno en los mencionados disolventes. Preferentemente se trabajará con una concentración de monómero de un 10 - 30%. Los ciclopentenos según la presente invención se pueden polimerizar por sí solos, pero también se pueden preparar copolímeros. Con monómeros adecuados, que se emplean en cantidades de un 0 - 30% en peso, referido al ciclopenteno, preferentemente un 0,1 - 10% son:
15. 1) Otras cicloolefinas, por ejemplo, las monociclo-olefinas con 4 a 12 átomos de carbono, tales como ciclobuteno, ciclohepteno, cicloocteno, ciclo-dodeceno, las policiclo-olefinas, tales como el diciticlo-pentadieno, triciclo-pentadieno, norborneno, norbornadieno.
20. 2) Las diolefinas conjugadas, por ejemplo, con 4 a 8 átomos de carbono, tales como butadieno, isopreno, dimetilbutadieno.
25. 3) Las  $\alpha$ -olefinas con, por ejemplo, 2 a 4 átomos de carbono, tales como etileno, propileno.
30. Por lo general se realiza el procedimien-



24 MAY 1963

- to agregando los componentes del catalizador consecuti-  
vamente a una solución del ciclopenteno con un disolven-  
te adecuado y después dejar desarrollar la polimeriza-  
ción. Una preparación por separado del catalizador no  
5. es necesaria. En la polimerización se trabaja preferen-  
temente bajo exclusión de aire y humedad, por ejemplo,  
bajo atmósfera de gas inerte (nitrógeno, argón). La  
secuencia de la adición de los catalizadores no es en sí  
crítica, se da preferencia sin embargo a la secuencia  
10. a), b), c).

Modificaciones especiales del procedi-  
miento se indican a continuación.

- La temperatura en la preparación del  
catalizador puede ascender a  $-60^{\circ}$  hasta  $+60^{\circ}\text{C}$ , prefe-  
15. rentemente  $-20$  hasta  $+20^{\circ}$ .

- Al realizar la polimerización en forma  
continua puede ser ventajoso reaccionar el hexacloruro  
de tungsteno primeramente en una pequeña cantidad del  
disolvente empleado para la polimerización con el ha-  
20. logeno-alcohol o el halogenofenol, ya que de ésta ma-  
nera se pueden preparar soluciones considerablemente  
más concentradas del compuesto de tungsteno.

- Esta solución se alimenta entonces en  
forma continua a la corriente de disolvente-monomero,  
25. seguido del compuesto orgánico de aluminio. Después  
de agregar el compuesto orgánico de aluminio se inicia  
inmediatamente la polimerización. La temperatura de  
polimerización puede ascender a  $-60^{\circ}$  hasta  $+60^{\circ}\text{C}$ , pre-  
ferentemente a  $-20^{\circ}$  hasta  $+30^{\circ}\text{C}$ .

30. El tiempo de polimerización asciende,

24 MAY 1960



por lo general, de 1 a 5 horas. De ésta manera se logran rendimientos de ciclopenteno a trans-polipentenameros de un 80 - 90% y mas. Tampoco con éstos elevados rendimientos se presenta una formación de gel.

5. Mediante selección adecuada de los componentes del catalizador y la composición del catalizador (proporción molar y secuencia de los componentes) se puede graduar arbitrariamente el peso molecular de los polímeros entre amplios márgenes. Se pueden graduar índices de viscosidad ( $\eta$ ) de 0,5 hasta 6,0 dl/g (a 25°C en tolueno).
- 10.

- Según el procedimiento aquí descrito se logra obtener, en forma totalmente libre de gel, también del ciclopenteno, que como sustancias acompañantes contienen otras olefinas, polipentenameros de peso molecular especialmente elevado con rendimientos elevados de un 70 hasta un 90%. Los productos muestran propiedades especialmente valiosas para su aplicación técnica.
- 15.

20. Una vez alcanzado el rendimiento deseado se puede detener la polimerización, por ejemplo, mediante adición de alcoholes, ácidos carboxílicos y/o aminas. Como estabilizador y agente protector contra el envejecimiento se pueden agregar los compuestos usuales para los cauchos, por ejemplo, fenil-naftilamina, 2,6-di-terc.-butil-4-metilfenol o 2,2'-dihidroxí-3,3'-di-terc.-butil-5,5'-dimetil-difenilmetano en cantidades de un 0,2 hasta un 3%.
- 25.

- El aislamiento del polímero se puede efectuar mediante precipitación con un alcohol, por ejem-
- 30.



5. plo, metano, etanol o isopropanol. En los procesos técnicos es ventajoso elaborar la solución de polímero mediante introducción en agua caliente. De ésta manera destila azeotrópicamente el disolvente-agua y el monómero sin reaccionar. El polímero se obtiene como suspensión de grumos en agua, se separa del agua y se seca o bien en el armario secador o sobre un secador de bandas de placas o en una máquina de tornillo sin fin.

10. El trans-polipentenamero representa un polímero en forma de caucho. Este se puede reticular con los sistemas de vulcanización conocidos y elaborar en las máquinas elaboradoras del caucho.

15. Los polímeros que se obtienen según la presente invención, y los vulcanizados preparados de ellos, muestra una estabilidad al envejecimiento mejorada. Además se pueden fabricar vulcanizados sin rellenar o débilmente rellenados (con materiales de carga, no reforzadores) con elevadas resistencias y propiedades de elasticidad excelentes.

20. Tales vulcanizados se obtienen hasta ahora solamente del caucho natural o del poliisopreno con una estructura 1,4-cis extremadamente alta. Estos productos muestran sin embargo una estabilidad mas reducida que el trans-polipentenamero.

25. Ejemplo 1 -

30. En un autoclave de agitación se preparan 9000 g de benceno seco y 2200 g de ciclopenteno (32,4 Mol) bajo nitrógeno. Después se agregan a temperatura ambiente (22°) 8 g de hexacloruro de tungsteno



(20,2 mMol) y, después de que se ha disuelto la sal de tungsteno, 1,62 g de 2-cloroetanol (20,2 mMol) en ausencia de oxígeno y humedad. Después se enfría a -5°C y se agregan 5,95 g de triisobutil aluminio (30 mMol).

- 5. La polimerización se inicia inmediatamente. Mediante correspondiente refrigeración desde el exterior se mantiene la temperatura de polimerización a 0°C. Después de 3 horas se alcanza un rendimiento del 77%. Después se para la polimerización mediante adición
- 10. de una mezcla de 10 g de 2,2'-dihidroxi-3,3'-di-terc.-butil-5,5'-dimetil-difenilmetano, 50 cc de etanol y 1000 cc de benceno. La solución de polímero, parada y estabilizada, se precipita con 30 l de etanol. El polímero se seca a 50°C en vacío.

15. Contenido en dobles enlaces 100% de la teoría. (Determinado por valoración con ICl).

Contenido en dobles enlaces trans = 94,5%  
(Determinado del espectro infrarrojo).

20. Cálculo: % trans =  $\frac{1/10. E \text{ trans}}{1/10. E \text{ trans} + 1/6 E \text{ cis}} \cdot 100$

( $\eta$ ) en tolueno a 25°C = 3,3  
ML-4'/100°C = 145

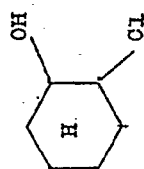
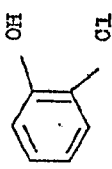
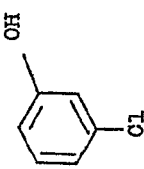
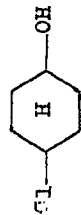
Ejemplos 2 - 11 -

- Los siguientes ejemplos se realizaron
- 25. en la forma descrita en el ejemplo 1. Los resultados se han resumido en la tabla 1. Los ejemplos 8, 9, 10 y 11 son ensayos comparativos que demuestran claramente que los halogenoalcoholes que no llevan los grupos hidroxilo y halógeno en átomos de carbono adyacentes, o los alcoholes libres de halógeno son co-cata
  - 30.



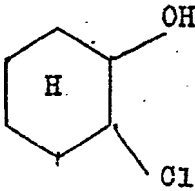
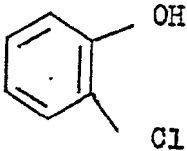
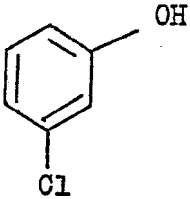
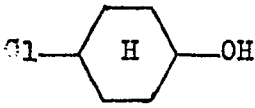
lisadores mucho mas ineficaces.

T A B L A I

Ejemplo nº	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Benceno	800 g	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ciclopenteno	200 g	-	-	-	-	-	-	-	-	-
WCl <sub>4</sub>	0,8 g	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cl-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -OH	0,16 g	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cl-CH <sub>2</sub> -CHOH-CH <sub>2</sub> -Cl-	-	0,26 g	-	-	-	-	-	-	-	-
Cl <sub>3</sub> C-CH <sub>2</sub> -OH	-	-	0,29 g	-	-	-	-	-	-	-
	-	-	-	0,27 g	-	-	-	-	-	-
	-	-	-	-	0,25 g	-	-	-	-	-
	-	-	-	-	-	0,25 g	-	-	-	-
Cl-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -OH	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	-	-	-	-	-	-	0,22 g	-	-	-
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH	-	-	-	-	-	-	-	0,092 g	-	-
	-	-	-	-	-	-	-	-	0,15 g	-
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,27 g

lizadores mucho mas ineficaces.

T A B L A 1

Ejemplo nº	2	3	4	5	6
Benceno	800 g				
Ciclopenteno	200 g				
WCl <sub>4</sub>	0,8 g				
Cl-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> OH	0,16 g	-	-	-	-
Cl-CH <sub>2</sub> -CHOH-CH <sub>2</sub> -Cl-	-	0,26 g	-	-	-
Cl <sub>3</sub> C-CH <sub>2</sub> OH	-	-	0,29 g	-	-
	-	-	-	0,27 g	-
	-	-	-	-	0,25
	-	-	-	-	-
Cl-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> OH	-	-	-	-	-
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	-	-	-	-	-
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH	-	-	-	-	-
	-	-	-	-	-



6

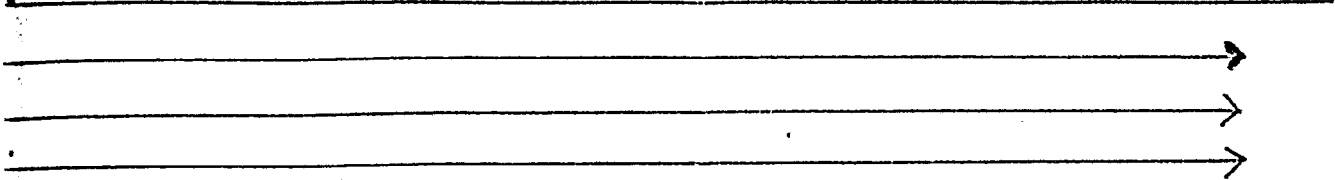
7

8

9

10

11



- - - - -

- - - - -

- - - - -

- - - - -

0,25 g - - - - -

- 0,25 g - - - - -

- - 0,22 g - - - - -

- - - 0,092 g - - - - -

- - - - 0,15 g - - - - -

- - - - - 0,27 g

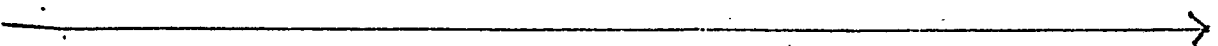


Tabla 1 (Continuación)

Ejemplo nº	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Al(i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub>	0,595 g									
Tiempo de polimerización (h)	4									
Temperatura de polimerización °C	-5 a 0°C									
Rendimiento %	74	77	70	78	71	65	30	17	15	30
( $\eta$ ) tolueno/25°C	3,3	1,2	1,25	1,73	-	4,4	2,07	4,9	4,7	2,5
% trans	94	92,5	91,1	92,9	-	89,7	89,2	89,7	85,0	90,1
ML-4'/100°C	145	25	-	38	-	-	-	-	-	-

24 MAR 1968



Tabla 1 (Continuación)

Ejemplo nº	2	3	4	5	6
Al(i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub>	0,595 g				
Tiempo de polimerización (h)	4				
Temperatura de polimerización °C	-5 a 0°C				
Rendimiento %	74	77	70	78	71
( $\eta$ ) tolueno/25°C	3,3	1,2	1,25	1,73	-
% trans	94	92,5	91,1	92,9	-
ML-4'/100°C	145	25	-	38	-

24 MAYO 1969



6                      7                      8                      9                      10                      11

→  
→  
→

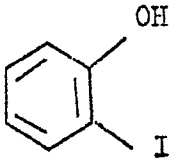
71	65	- 30	17	15	30
-	4,4	- 2,07	4,9	4,7	2,5
-	89,7	89,2	89,7	85,0	90,1
-	-	-	-	-	-



Ejemplos 12 - 15 -

- En un recipiente de agitación se prepararon, en ausencia de nitrógeno y humedad, una solución de monómero de 60 cc de benceno y 130 g de ciclo-penteno (contenido en agua de la solución 4 - 5 ppm). La solución se enfrió a 0°C y con agitación se mezcló con 1,3 mMol de hexacloruro de tungsteno y se agitó durante 10 minutos. Después se agregó 2-yodociclohexanol-1 en forma de una solución bencénica al 10%. La solución se agitó durante 5 minutos y se enfrió a -10°C. Al alcanzar ésta temperatura se agregó  $Al(i-C_4H_9)_3$  como compuesto de aluminio orgánico. La viscosidad de la solución comenzó pronto a aumentar. La temperatura se mantuvo durante 4 horas a -5°C. Después se interrumpió la polimerización mediante introducción y agitación de 0,5% de 2,2'-dihidroxi-3,3'-di-terc.-butil-5,5'-dimetil-difenilmetano y 1,5% de etanolamina, referido al monómero, disueltos cada vez en 20 cc de etanol y 80 cc de benceno. El polímero se precipitó con etanol, se amasó con etanol, que contenía 2,2'-dihidroxi-3,3'-di-terc.-butil-5,5'-dimetil-difenilmetano (0,5%), y se secó en vacío a 50°. Los rendimientos en relación con la composición del catalizador y las propiedades del polímero se obtuvieron como sigue:
- 5.
  - 10.
  - 15.
  - 20.

24 MAY 1969

Ejemplo	Proporción molar WCl <sub>6</sub> /		/Al(i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub>	Rendi- miento %	Visco- sidad límite (η)	Estruc- tura trans (IR)
12	1	0,75	1,5	70	1,1	90,1 %
13	1	1,0	1,5	77	0,9	90,5 %
14	1	1,25	1,5	72	1,1	88,8%
15	1	0,75	1,25	70	1,24	91,5%

Ejemplos 16-18 -

De igual forma que en los ejemplos 12-15 se realizaron ensayos de polimerización con 2-bromoetanol-1 en lugar de 2-yodociclohexanol-1. El 2-bromoetanol-1 se dosificó asimismo como solución bencénica. Los resultados de los ensayos se desprenden de la siguiente tabla:

Ejemplo	WCl <sub>6</sub> /	Proporción molar BrCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH/Al(i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub>	Rendi- miento %	Viscosidad Mooney ML-4'/100°C	Estructura trans (IR)	
10.	16	1 0,75	1,5	75	80	88,9%
	17	1 1,0	1,5	73	73	91,5%
	18	1 1,25	1,5	76	71	90,4%

Ejemplo 19 -

a) Reacción de hexacloruro de tungsteno con 2-cloroetanol.

15.

En un matraz de agitación se preparan, en ausencia de oxígeno y humedad, 250 cc de benceno y 2,01 g de cloroetanol (25 mMol). Bajo nitrógeno se agregan 9,9 g de hexacloruro de tungsteno (25 mMol),

24 MAY 1969

-14-

bajo fuerte agitación. El ácido clorhídrico que se forma se retira pasando nitrógeno por encima. La sal de tungsteno se disuelve totalmente. La solución es 0,1 molar referido al tungsteno.

5. b) Polimerización de ciclopenteno.

En un recipiente de agitación se preparan 800 g de benceno y 200 g de ciclopenteno en ausencia de agua y oxígeno. A temperatura ambiente (25°C) se agregan, bajo nitrógeno, 20 cc de la solución preparada en a) (2 mMol). La solución se enfría a -5°C. Se agregan entonces 3,0 cc de una solución 1 molar de triisobutil-aluminio en benceno (3 mMol).

La polimerización comienza inmediatamente, lo que se caracteriza por un rápido aumento de la viscosidad de la solución. En el transcurso de 1,5 horas se deja subir la temperatura de reacción de -5°C a 0°C. Después se detiene la polimerización mediante la adición de una solución de 1 g de 2,2'-dihidroxi-3,3'-di-terc.-butil-5,5'-dimetil-difenilmetano, 0,31 g de etanolamina, 2,0 g de etanol en 50 g de benceno. El polímero se aísla precipitando con etanol y se seca en vacío a 50°C.

El rendimiento de 3 horas asciende a 185 g, esto son un 92% de la teoría; ( $\eta$ ) en tolueno a 25°C; 2,73; ML-4'/100°C: 94.

% de dobles enlaces trans (método IR): 92,5.

Ejemplo 20 -

a) Reacción de hexacloruro de tungsteno y 2-cloroetanol

En un matraz de agitación se preparan, en ausencia de oxígeno y humedad, 9,9 g de  $WCl_6$  y 100 cc



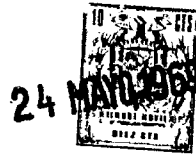
- de tolueno seco. Con agitación se gotean 2,01 g de cloroetanol, disuelto en 22 cc de tolueno en el plazo de 60 minutos. El ácido clorhídrico liberado se desplaza por nitrógeno. Conduciendo por encima una débil corriente de nitrógeno se agita aún ulteriormente durante 3 horas. La solución así preparada es 0,2 -molar, referido al tungsteno.
5. b) Polimerización.
- En un matraz de agitación se prepararon
10. 800 g de tolueno y 200 g de ciclopenteno en ausencia de oxígeno y humedad. Después se agregan 4 cc de la solución preparada en a) (= 0,8 mMol de tungsteno). Se enfría a  $-5^{\circ}\text{C}$  y agitando se agregan 1,55 cc de una solución de 1,0-molar de monocloruro de dietilo de aluminio
15. en tolueno. En el transcurso de 4 horas se deja subir la temperatura de polimerización a  $+10^{\circ}\text{C}$ . Después se interrumpe la polimerización mediante adición de una solución de 1 g de 2,2'-dihidroxi-3,3'-di-terc.-butil-5,5'-dimetil-difenilmetano, 0,5 g de etanolamina, 2,0 g de
20. etanol en 50 cc de tolueno. El polímero se aísla mediante precipitación con etanol y se seca en vacío a  $50^{\circ}\text{C}$ . El rendimiento de 4 horas asciende a un 90%.  $\text{ML-4}'/100^{\circ}\text{C} = 51$ . Defo H/E a  $80^{\circ}\text{C} = 250/7$ , ( $\eta$ ) tolueno,  $25^{\circ}\text{C} = 2,20$  por ciento de dobles enlaces trans 92% (método IR).
25. Ejemplo 21 -
- a) Reacción de hexacloruro de tungsteno y 2-cloroetanol.
- 9,9 g de  $\text{WCl}_6$  (25 mMol) y 100 cc de tolueno seco se introducen, en ausencia de oxígeno y humedad, en un matraz. Bajo agitación y en el plazo de 60 minutos se agregan 4,02 g de 2-cloroetanol (50 mMol) disuel-
- 30.

24 MAY 1963

- tos en 2l cc de tolueno seco. El ácido clorhídrico que se forma se retira conduciendo una débil corriente de nitrógeno a través de la solución. La agitación se continua durante 3 ó 4 horas. La solución obtenida es 0,2 molar, basado en el tungsteno.
5. b) Copolimerización de ciclopenteno y norbornadieno.
- 800 g de tolueno, 2 g de norbornadieno y 200 g de ciclopenteno se introducen en un matraz en ausencia de aire y humedad. 4 cc de la solución, que se ha obtenido como en a) se agregan bajo nitrógeno a temperatura ambiente (25°C). La mezcla obtenida se enfría a -5°C. Después se agregan 1,8 cc de una solución 1-molar de  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$  en tolueno. La polimerización comienza inmediatamente y se puede apreciar en un rápido aumento de la viscosidad de la solución. La temperatura de reacción se aumenta lentamente de -5°C a + 10°C en el transcurso de 3 horas. Después se para la polimerización mediante adición de una solución de 1 g de 2,2'-dihidroxi-3,3'-di-terc.-butil-5,5'-dimetildifenilmetano, 0,31 g de etanolamina y 2,0 g de etanol en 50 g de tolueno. El polímero se aísla por precipitación con etanol y se seca en vacío a 50°C. El rendimiento en monómero a polímero es de un 85%. La viscosidad Mooney  $\text{ML-4}'/100^\circ\text{C} = 93$ . La pasticidad según Baader (Defo, DIN 53 514) =  $1175/32 (\eta)$  en tolueno a 25°C = 2,82.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

N O T A


- 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 modifica-
- 30.



-17-

- ciones 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 70 491.5 de 24 de mayo de 1.968 acogándose, 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:
5. PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE TRANS-POLIPENTENAMEROS
10. ROS; caracterizándose por lo siguiente:
- 1ª - Procedimiento para la obtención de trans-polipentenámeros, con configuración preferentemente trans, caracterizado porque se polimeriza ciclo-penteno en solución en disolventes inertes en presencia
15. de un catalizador mixto orgánico de metal de a) una sal de tungsteno; b) un alcohol halogenado, en el que el átomo de halógeno y el grupo hidroxilo están en átomos de carbono adyacentes y/o un halogenofenol, y c) un compuesto orgánico de aluminio en proporción molar
20. a : b : c como 1 : 0,3 hasta 10 : 0,5 hasta 15.
- 2ª - Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque se copolimeriza con cicloolefinas, olefinas di- o policíclicas, diolefinas conjugadas o  $\alpha$ -olefinas.
25. 3ª - Procedimiento para la obtención de trans-polipentenámeros, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

24 MAY 1969



-18-

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

Madrid, 24 MAYO 1969

FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT,

J. GOMEZ ACEDO Y MODET  
P. P. Firmado: A. GARCIA BRAVO

