

17-10-372
378608

-2-



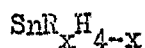
- las velocidades de reacción no han sido hasta ahora suficientes. Si bien los co-catalizadores a base de compuestos que contienen oxígeno y azufre dan mejores rendimientos, con estos sistemas no se puede establecer ningún procedimiento industrial, ya que no se recomienda el empleo de disolventes para evitar tiempos de inducción largos y rendimientos reducidos. El empleo de disolventes es necesario en los procedimientos de polimerización industriales del tipo Ziegler-Natta para evitar la formación de geles que, por recubrimientos de las superficies de refrigeración, conduce a operaciones de limpieza de realización lenta para poder dominar la forma de llevar la temperatura y para desarrollar favorablemente las condiciones de los flujos mediante viscosidades controlables.
- 5.
- 10.
- 15.

Se ha descubierto ahora que se obtienen polímeros o copolímeros del ciclopenteno si el ciclopenteno y, en caso dado, ulteriores monómeros, se polimerizan con un catalizador de

- 20.
- a) hexacloruro de tungsteno
 - b) hidruro de alquil- o aril-estaño
 - c) un co-catalizador.

- 25.
- El procedimiento se realiza preferentemente en un disolvente. Fundamentalmente, también es posible realizar una polimerización en masa, pero este modo de trabajo no aporta ninguna ventaja especial.

Los hidruros de alquil- o bien aril-estaño adecuados para el procedimiento de la invención son compuestos de fórmula





en la que R significa un resto alquílico con 1 a 20 átomos de carbono, un resto cicloalquílico con 3 a 8 átomos de carbono o un resto arilo, x representa 1, 2 o 3. Restos arilo preferentes son fenilo, naftilo y difenilo.

5.

Para la realización del procedimiento se da preferencia a los hidruros de alquil-estaño alifáticos de fórmula



10.

en la que R significa alquilo inferior, por ejemplo, etilo. Los hidruros de alquil- o aril-estaño son compuestos conocidos.

15.

Como co-catalizadores se pueden emplear para el procedimiento los compuestos con agrupaciones OH- u O-O. Estos compuestos pueden contener también halógeno. Ejemplos de ellos son los-epóxidos, los aldehidos, los alcoholes, los hidroperóxidos, tales como el etanol, el ciclohexanol, el cloroetanol, los clorofenoles, el hidroperóxido de ciclopentenilo, el óxido etilénico, el cloral y el benzaldehido. Además son adecuados los nitro-compuestos, que asimismo pueden estar halo-sustituídos. Ejemplos son el nitrobenzeno, el cloruro de picrilo, el 1,2-dinitro-3,5-diclorobenzeno.

20.

25.

Por lo general, se emplean, por 100 g de ciclopenteno (y en caso dado ulterior monómero), 0,2 a 5 milimoles de hexacloruro de tungsteno, preferentemente 0,2 a 0,8 milimoles. La proporción molar entre tungsteno y estaño deberá encontrarse entre

30.

1:0,1 y 1:5, preferentemente entre 1:0,2 y 1:0,6. La

378608

-4-



5. cantidad de co-catalizadores depende de la naturaleza de estas sustancias. La proporción molar entre tungsteno y co-catalizador es, por lo general, en los compuestos OH- y O-O-, de 1:0,2 a 1:1 y en los nitro-compuestos de 1:0,1 a 1:7.

10. Cuando el procedimiento se realiza como polimerización en solución se pueden emplear como disolventes hidrocarburos alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos. Se da preferencia a los disolventes aromáticos, tales como el tolueno. Ejemplos de disolventes adecuados son: las fracciones de bencina, el ciclohexano, el benceno. La concentración del ciclopenteno en estos disolventes deberá encontrarse en 5 a 25%, preferentemente en un 15 a 20%.

15. Según la presente invención, se puede polimerizar el ciclopenteno solo. Pero también se pueden copolimerizar otros monómeros insaturados cíclicos en cantidades de hasta un 30% en peso. Preferentemente, se emplea un 0,05 a 5%, referido al peso. Como monómeros adecuados son especialmente otras olefinas, preferentemente bicíclicas o bien policíclicas, tales como ciclopentadieno, norborneno, norbornadieno.

20. El procedimiento de polimerización se efectúa por lo general preparando una solución del ciclopenteno en uno de los disolventes arriba mencionados y agregando a esta solución el componente catalítico.

25. Preferentemente, se trabaja bajo atmósfera de gas protector para excluir la humedad y el oxígeno del aire, por ejemplo, bajo nitrógeno o argón. Por lo general, se emplea la presión normal, pero también se puede

30.



trabajar bajo presión elevada. La polimerización se desarrolla por lo general a temperaturas entre -30 y $+30^{\circ}\text{C}$, preferentemente entre -15 a $+15^{\circ}\text{C}$.

5. Antes de aislar los polímeros al final de la reacción es ventajoso parar la polimerización con aproximadamente un 5%, referido al monómero empleado, de un compuesto protón-activo, tal como ácido fórmico, metanol.
10. Se recomienda agregar simultáneamente un formador de complejo que evite que los metales se mantengan en el polímero después de la elaboración. Para esta finalidad son adecuadas las diaminas y los aminoalcoholes, tales como la etilendiamina o el aminoetanol.
15. El aislamiento se puede realizar por precipitación en 3 a 5 veces la solución de un alcohol inferior en el que antes de la precipitación se han disuelto agentes protectores contra el envejecimiento tales como di-terc.butilcresol, β -fenilnaftilamina y otros. Sin embargo, también se puede introducir la solución en agua hirviendo y retirar el disolvente con vapor de agua. En este caso es necesario introducir el agente contra el envejecimiento junto con el inhibidor en la solución del polímero.
- 20.
25. Los polímeros con contenido en agua o alcohol se pueden liberar de residuos del medio de coagulación en un horno de circulación de aire o en un sinfin secador.
30. Naturalmente, también es posible desarrollar el proceso de polimerización y de elaboración en

378608



-6-

forma continua.

5. Los polímeros obtenidos son polipentenameros de elevado contenido trans. El contenido trans se encuentra por lo general por encima de un 90%, en la mayoría de los casos entre un 90 y un 98%. Esto se mantiene a partir del espectro infrarrojo de las sustancias. Los trans-polipentenameros son sustancias similares al caucho .

10. En los ejemplos siguientes se emplean, en todos los casos, aparatos y reactivos secos y se trabaja bajo una atmósfera de gas protector de nitrógeno puro.

Ejemplo 1 -

15. En un autoclave seco y libre de aire, que está dotado de un agitador libre de empaquetaduras, termómetro y una superposición de nitrógeno purísimo, se introducen 1000 g de tolueno seco y libra de aire y 200 g de ciclopenteno seco. A temperatura ambiente se introducen, bajo exclusión de aire, 20. 1 mmol de WCl_6 disuelto en 20 g de tolueno, a continuación 0,5 mmoles de hidropéroxido de ciclopentenilo. Después de enfriar a $-10^{\circ}C$ se dosifican 0,3 mmoles de hidruro de trietilestano, disueltos en 50 g de tolueno mediante una jeringa de inyección. Mediante enfriamiento desde el exterior se mantiene la temperatura 25. entre 0 y $-5^{\circ}C$. Después de 2 horas se detiene, mediante adición de 10 g de etanolamina, y se agregan 1,5 g de 4-metil-2,5-di-terc.butilfenol. El polímero se aísla mediante introducción de la solución viscosa 30. en 5 veces su cantidad de metanol y se seca en un



armario con circulación de aire. El rendimiento asciende a un 58% de la teoría, el contenido en enlaces trans a un 93,8%.

Ejemplo 2 -

5. Como en el ejemplo descrito, se polimeriza ciclopenteno con una combinación de 1 mmol de WCl_6 , 0,5 mmoles de etanol y 0,4 mmoles de dihidruro de dibutilestafio.

10. El rendimiento asciende en 4 horas a un 61% de la teoría, el contenido en enlaces trans a un 91,2%.

Ejemplo 3 -

15. Según las instrucciones del ejemplo 1, se polimeriza ciclopenteno con 0,8 mmoles de WCl_6 , 0,1 mmoles de 1,2-dinitro-3,5-diclorobenceno y 0,25 mmoles de hidruro de trietilestafio y se elabora. El rendimiento asciende después de 1,5 horas a un 78% de la teoría, el contenido en enlaces trans a un 93,8%.

Ejemplo 4 -

20. Según las instrucciones del ejemplo 1, se polimeriza ciclopenteno con 1,2 mmoles de WCl_6 , que antes de la polimerización se reaccionaron con 1,2 mmoles de etanol y 0,3 mmoles de hidruro de trietilestafio. El rendimiento asciende a un 54% de la teoría, el contenido en enlaces trans a un 92,8%.

Ejemplo 5 -

30. Según las instrucciones del ejemplo 1, se polimeriza ciclopenteno con 1,2 mmoles de WCl_6 , 0,1 mmoles de 1,2-dinitro-3,5-diclorobenceno y 0,4 mmoles de hidruro de trifenilestafio. El rendimiento

378608

-8-



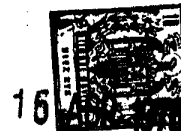
asciende a un 58% de la teoría, el contenido en enlaces trans a un 92,7%.

N O T A

5. 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
10. corresponde a una Solicitud de Patente presentada en Alemania nº P 19 19 046.6 de 15 de abril de 1.969 acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento
15. y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE POLIMEROS Y COPOLIMEROS DE CICLOPENTENO; caracterizándose por lo siguiente:
20. 1ª - Procedimiento para la obtención de polímeros y copolímeros de ciclopenteno, caracterizado porque el ciclopenteno y, opcionalmente, comonomeros, se polimerizan con un catalizador preparado a partir de hexacloruro de tungsteno, un hidruro de alquil- o aril-estaño y un co-catalizador.
25. 2ª - Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque como comonomero se emplea hasta un 30% en peso, referido al ciclopenteno, de una olefina cíclica.
30. 3ª - Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la polimerización se

378608

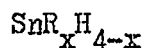
-9-



efectúa en solución.

4ª - Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque como hidruro de alquilo o aril-estaño, se emplea un compuesto de fórmula:

5.



en la que R significa un resto alquilo con 1 a 20 átomos de carbono, un resto cicloalquilo con 3 a 6 átomos de carbono o un resto arilo y x representa 1, 2 o 3.

10.

5ª - Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como co-catalizador se emplea un compuesto con agrupación OH- u O-O-.

15.

6ª - Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como co-catalizador se emplea un nitro-compuesto.

20.

7ª - Procedimiento para la obtención de polímeros y copolímeros de ciclopenteno, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

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

Madrid, 15 ABR. 1970

FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT,

L. GOMEZ ACEBO Y MOD. S. p. Firmado: F. Hernández Ruiz