

378610

PATENTE DE INVENCION

378610

Clase	5m
Clase	ACIC
Clase	C.08
Clase	F

Le A 12 179-Sp.



Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA POLIMERIZAR Y COPOLIMERIZAR
CICLOALQUENOS CON APERTURA DE ANILLO.

Solicitante: FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT,
entidad alemana, residente en :
LEVERKUSEN-BAYERWERK, Alemania.

Ya es sabido que los cicloalquenos, especialmente el ciclopenteno, se puede polimerizar bajo apertura de anillo con compuestos de titanio, tungsteno, molibdeno, niobio y tántalo, en combinación con compuestos orgánicos o hidruros de metales de los grupos I a III del

5.

-² 378610



- Sistema Periódico de Elementos. Sin embargo, los rendimientos de estas polimerizaciones, especialmente la del ciclopenteno, son bajos por lo que se ha de trabajar en ausencia de disolventes. La polimerización en masa tiene como consecuencia elevadas viscosidades y conduce, especialmente en este caso, a reticulaciones, de manera que técnicamente resulta industrialmente imposible regular la temperatura durante la polimerización y eliminar los restos de catalizador durante la elaboración. Además, los productos reticulados no poseen interés industrialmente.

- Mediante co-catalizadores, tales como peróxidos, alcoholes, mercaptanos, ácidos carboxílicos, fenoles y disulfuros se pueden mejorar los rendimientos, pero un procedimiento técnica y económicamente interesante no se puede lograr mediante estos sistemas catalíticos, ya que se precisan unas concentraciones de catalizador muy elevadas.

- El procedimiento de la presente invención tiene por objeto el empleo de nitro-compuestos alifáticos y aromáticos, especialmente nitro-compuestos aromáticos clorados, como co-catalizadores en la polimerización de apertura de anillo de cicloalquenos con catalizadores mixtos órgano-metálicos. Los co-catalizadores de la presente invención permiten una apertura de anillo de los cicloalquenos que se puede realizar técnicamente sin dificultad alguna. Las polimerizaciones se pueden iniciar con concentraciones de catalizador muy bajas (0,4 mmoles a 1 mmol de compuesto metálico por 100 g de monómero) e incluso con concentraciones de un 10 % en peso de ciclo-



378610

alquono, en un disolvente inerte, en tiempos relativamente cortos, bajo buenos rendimientos.

5. Por cicloalquenos se entienden, por ejemplo, aquellos con 4 - 12 átomos en el anillo, tales como ciclobuteno, ciclopenteno, ciclohepteno, cicloocteno, ciclodeceno, cicloundeceno y dodeceno, así como los cicloalquenos sustituidos cuyos sustituyentes no están en los dobles enlaces, por ejemplo, el 2- y 3-metilciclopenteno. Se da preferencia al ciclopenteno.

10. Nitro-compuestos alifáticos y aromáticos adecuados son, por ejemplo, los nitroalcanos con 1 - 10 átomos de carbono, 1-2 grupos nitro y 0 - 3 átomos de cloro, y los nitroarilos con 2 - 20 átomos de carbono, 1-3 grupos nitro y 0 - 4 átomos de cloro, tales como 4-cloro-2-

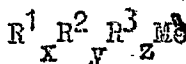
15. nitroanisol, 1,3-dinitrobenceno, 4-cloro-1-nitrotolueno, 3,5-dicloro-1,2-dinitrobenceno, 2,4-dinitrofenilhidrazina, 2,4-dinitrofeniltiocianato, cloruro 3,5-dinitrobenzílico, 1,5-dinitronaftaleno, dinitrofenol, cloruro de picrilo, ácido ícrico y otros. Por lo general, se emplean

20. en cantidades de 0,05 a 2 %, referido al monómero. La cantidad óptima se ha de determinar para cada caso.

Estos co-catalizadores actúan en principio con todos los catalizadores mixtos órgano-metálicos adecuados para la polimerización de apertura de anillo, especialmente en los sistemas siguientes:

25. I. a) Compuestos metálicos de los grupos IVA, Va y VIA del Sistema Periódico, tal como $TiCl_4$, $TaCl_5$, $NbCl_5$, WCl_6 , $WOCl_4$, $WCl_4(OR)_2$, $MoCl_5$, $W(\text{alquilo})_4$.

b) Los compuestos de metales de los grupos I a IV del Sistema Periódico con la fórmula:



378610

donde R^1 significa un resto hidrocarburo C_{1-24} , R^2 significa un átomo de halógeno, R^3 significa un átomo de hidrógeno y x, y, z pueden ser un número de 0 a 4, siendo

5. $x+y+z$ solamente la máxima valencia del metal correspondiente, encontrándose x siempre como mínimo en una unidad por debajo de la valencia máxima, por ejemplo: $WCl_6/Al(iC_4H_9)_3$, $WOCl_4/AlCl(C_2H_5)_2$, $NbCl_5/AlCl(C_2H_5)_2$, $TaCl_5/MgC_6H_5Cl$, $WCl_6/AlH(iC_4H_9)_2$, $TiCl_4/NaC_6H_5$, $WCl_6/SnH(C_2H_5)_3$.
- 10.

II. a) Un compuesto orgánico incluyendo un compuesto complejo de los metales de los grupos IVa - VIIa del Sistema Periódico, que además de restos orgánicos también pueden contener halógeno o hidrógeno.

15. b) Y un compuesto que actúa en el sentido de un catalizador Friedel-Crafts; por ejemplo: $Ti(C_6H_5)_2/WCl_6$, $W(allyl)_4/BF_3$, $Li_3(W(C_6H_5)_6)/POCl_3$, $W(allyl)_4/WCl_4$, $Li_3(Cr(C_6H_5)_6)/MoCl_5$, $Mn(C_4H_9)_2/WCl_6$, $Na_3(W(C_6H_5)_6)AlCl_3$, $Mn(C_4H_9)_2/TaCl_5$.

20. Las combinaciones de catalizador se pueden emplear, por ejemplo, en cantidades de 0,1 - 5 % en peso, referido al monómero. Las proporciones cuantitativas de los distintos componentes pueden oscilar entre amplios márgenes, por ejemplo de $a:b = 0,1 : 5$ a $5 : 0,1$. el peso. La proporción óptima se deberá determinar para cada combinación.
- 25.

30. Preferentemente, el procedimiento se realiza en presencia de disolventes inertes, tales como hidrocarburos alifáticos, "cicloalifáticos" y aromáticos. Preferentes son los disolventes aromáticos. Ejemplos de disolven



378610

- tes adecuados son las fracciones de bencina, el ciclohexano y especialmente el tolueno. La concentración de los cicloalquenos deberá encontrarse en estos disolventes entre un 5 y un 25 % en peso, preferentemente entre un 10 a 15 % en peso. Según la presente invención, se pueden obtener homopolímeros de los cicloalquenos. Pero, también se pueden copolimerizar los cicloalquenos indicados. Además, se pueden copolimerizar como comonomeros hasta un 30 % en peso de una olefina bi- o policíclica, preferentemente un 0,05 a un 5 % en peso. Tales olefinas bi- o bien policíclicas son, por ejemplo, dicitlopentadieno, norborneno y norbornadieno. La polimerización se efectúa por lo general preparando en un disolvente seco y puro el cicloalqueno seco y puro, agregando el nitró-compuesto e introduciendo ulteriormente los demás componentes. Preferentemente, se trabaja bajo una atmósfera protectora de nitrógeno puro o bien gas inerte, tal como argon, para excluir la humedad y el oxígeno indeseados. Una sobrepresión del gas protector no es perjudicial, siendo ventajoso una ligera sobrepresión (0,1 - 0,5 atmósferas de sobrepresión). La temperatura se ajusta entre -15 y +15°.
- Después de terminar la polimerización, se desactiva el catalizador con aproximadamente un 5 % (referido a la cantidad de monómero empleado) de un compuesto protón-activo, tal como ácido fórmico, metanol. Se recomienda agregar simultáneamente un formador de complejo que evite que los metales se queden después de la elaboración en el polímero. Para esta finalidad son adecuados los ácidos oxicarboxílicos, tales como el ácido tartárico,
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.
 - 30.



las diaminas, tales como la etilendiamina y los aminoalcoholes, tales como el aminoetanol.

- El aislamiento de los polímeros se puede efectuar vertiendo la solución en 3 a 5 veces su cantidad de la solución de otro alcohol inferior, en el que, antes de la precipitación, se disuelve un agente protector contra el envejecimiento, tal como di-terc.-butilcresol, β -fenilnaftilamina u otros. 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 protector contra el envejecimiento junto con el inhibidor en la solución de polímero. Los polímeros conteniendo agua o alcohol se pueden liberar de éstos en un horno con circulación de aire, un secador de cinta plana o en un tornillo sin-fin secador.
- 5.
- 10.
- 15.

Los procedimientos de polimerización y de elaboración se pueden desarrollar naturalmente también en forma continua.

- Los polímeros obtenidos tienen un caracter similar al caucho, están dispuestos principalmente en estructura de cabeza-cola. Se pueden obtener polímeros con más de un 90 % de enlaces trans, más de un 80 % de enlaces cis y enlaces mixtos cis/trans.
- 20.

- Se da preferencia a la obtención de polipentamero con una proporción de enlaces trans superior a un 93 %.
- 25.

En los ejemplos siguientes se emplean siempre aparatos secos y reactivos puros y secos. Se emplea una atmósfera de gas protector de nitrógeno puro.



378610

EJEMPLO 1 -

- En un matr az de tres cuellos, que est a dota-
do de un agitador herm tico al gas, un termómetro y un
dispositivo para introducir nitrógeno puro por encima
de los reactantes, se introducen dosificadamente, bajo
exclusión de aire, 130 partes de tolueno puro y seco y
44 partes de ciclopenteno puro y seco. A continuación
se agregan, bajo agitación, 0,63 mmoles de WCl_6 , se en-
fría entonces a $-5^{\circ}C$ y se agregan 0,85 mmoles de triiso-
butilaluminio. Mediante enfriamiento exterior se mantie-
ne la temperatura en $0^{\circ}C$. Después de 2 horas se detiene
la polimerización mediante adición de 5 partes de etanol
amina, disueltas en 10 partes de metanol y el polímero
se aisla mediante precipitación en 5 veces la cantidad
de etanol. Se seca a $80^{\circ}C$ en el armario de vacío (unos
50 mm Hg). El rendimiento asciende a un 8,9 % de la
teoría.

EJEMPLOS 2 - 33 .

- Los ejemplos siguientes, cuyos resultados se
han reunido en la Tabla, se polimerizan y elaboran se-
g n las instrucciones el ejemplo 1. Si no se indica
otra cosa se agrega el co-catalizador antes o junto con
el WCl_6 .

15 ABR



378610

Ejem plo	Co-catalizador	mmoles de co-catali zador/100 g de mono mero	Proporción molar WCl_6 :co-cata- lizador	Proporción molar WCl_6 :Al-tri- isobutilo	Rendi- miento %	Valor trans %
2	Nitrito de amilo	0,32	1 : 0,5	1 : 1,33	34,0	93,0
3	3-cloro-1-nitrobenceno..	0,32	1 : 0,5	1 : 1,33	31,8	88,7
4	4-cloro-2-nitroanisol...	0,32	1 : 0,5	1 : 1,33	29,5	87,6
5	Clorometil-(4-cloro-3- nitrofenil)-sulfona....	0,32	1 : 0,5	1 : 1,33	33,0	87,9
6	1,3-dinitrobenceno	0,16	1 : 0,25	1 : 1,33	34,1	91,5
7	2,4-dinitroanisol	0,16	1 : 0,25	1 : 1,33	36,5	87,1
8	4-nitroanisol	0,42	1 : 0,66	1 : 1,33	38,6	87,9
9	2,4-dinitrofeniltio- cianato	0,66	1 : 0,25	1 : 1,33	42,0	91,5
10	Cloruro 3,5-dinitroben- zoiico	0,13	1 : 0,20	1 : 1,33	46,0	90,3
11	1,5-dinitronaftaleno ...	0,16	1 : 0,25	1 : 1,33	40,0	92,9
12	Acido 3,5-dinitrosali- cílico	0,09	1 : 0,14	1 : 1,33	32,1	93,0
13	Acido 2,4,6-trinitro- benzoico	0,08	1 : 0,13	1 : 1,33	25,0	93,2
14	Dinitrofenol	0,13	1 : 0,20	1 : 1,33	45,5	89,0
15	2,4-dinitrofenilhidra- zina	0,16	1 : 0,25	1 : 1,33	55,0	90,3
16	2,4,6-trinitrocloro- benceno	0,13	1 : 0,17	1 : 1,5	76,0	91,6
17	1,2-dinitro-3,5-diclo- robenceno	0,80	1 : 0,16	1 : 0,3 ¹⁾	76,0	92,8
18	1,2-dinitro-3,5-diclo- robenceno	0,80	1 : 0,16	1 : 4 ²⁾	58,0	92,7
19	1,2-dinitro-3,5-diclo- robenceno	4,0 ³⁾	1 : 0,20	1 : 2 ⁴⁾	54,0	85,0
20	4,4-dicloro-2-nitrodi- feniléter	0,32	1 : 0,5	1 : 1,33	41,0	86,8
21	4-cloro-1-nitrotolueno..	0,32	1 : 0,5	1 : 1,5	44,3	93,4

378610.15 AB



Ejem plo	Co-catalizador	mmoles de co-catali zador/100 g de monó mero	Proporción molar WCl ₆ :co-cata- lizador	Proporción molar WCl ₆ :Al-tri- isobutilo	Rendí- miento %	Valor trans %
22	Trinitrotolueno.....	0,107	1 : 0,17	1 : 1,33	44,3	89,4
23	2-cloro-1-nitrobenceno.	0,22	1 : 0,35	1 : 1,5	45,5	92,5
24	2-cloro-1-nitrobenceno.	0,22	1 : 0,35	1 : 1,33	43,0	91,6
25	2-cloro-1-nitrobenceno.	0,32	1 : 0,5	1 : 1,33	35,0	88,8
26	Nitrobenceno	0,32	1 : 0,5	1 : 1,33	47,6	88,0
27	4-cloro-1-nitrobenceno.	0,22	1 : 0,35	1 : 1,33	47,6	93,4
28	4-cloro-1-nitrobenceno.	0,22	1 : 0,35	1 : 1,5	43,0	90,9
29	4,6-dicloro-1,3-dini- trobenceno	0,16	1 : 0,25	1 : 1,33	50,0	89,6
30	4-cloro-1,3-dinitro- benceno	0,16	1 : 0,25	1 : 1,33	51,2	89,3
31	4-cloro-1,2-dinitro- benceno	0,16	1 : 0,25	1 : 1,33	56,7	91,7
32	3,5-dicloro-1,2-dini- trobenceno	0,16	1 : 0,25	1 : 1,33	78,5	93,4
33	3,5-dicloro-1,2-dini- trobenceno	0,16	1 : 0,25	1 : 1,33	79,5	93,3

1) en lugar de alquilaluminio, hidruro de trietilestafío

2) en lugar de alquilaluminio, tetraaliltungsteno

3) en lugar de WCl₆, se emplea AlH(isobutilo)₃

4) en lugar de Al(isobutilo)₃, se emplea AlH(isobutilo)₃

378610

15



- 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 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

5. Alemania, con fecha 15 de abril de 1969, bajo el número P 19 19 048.8; 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: PROCEDIMIENTO PARA POLIMERIZAR Y COPOLIMERIZAR CICLOALQUENOS CON APERTURA DE ANILLO; caracterizándose por lo siguiente:
- 10.
- 15.

1ª.- Procedimiento para polimerizar y copolimerizar cicloalquenos con apertura de anillo, en un disolvente orgánico inerte y en presencia de un catalizador mixto organometálico, caracterizado porque comprende añadir de 0,05 a 2 % en peso, basado en los monómeros, de un nitro-compuesto alifático o aromático.

- 20.
- 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque se añade un nitroalcano con
- 25.
- 1 - 10 átomos de carbono, 1 - 2 grupos nitro y 0 - 3 átomos de cloro.

3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque se añade un arilnitro-compuesto con 6 - 20 átomos de carbono, 1 - 3 grupos nitro y 0 - 4 átomos de cloro.

30.



378610

4ª.- Procedimiento para polimerizar y copolimerizar cicloalquenos con apertura de anillo; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

5. Esta Memoria consta de once hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

15 ABR. 1970

FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT,

L. GOMEZ ACEBO Y MEDA,
D.º.º. Firmado: F. Hernández B.