

386316

PATENTE DE INVENCION

Le A 12 605-Sp

SECCION TECNICA	
COMERCIALIZACION I.P.C.	
CLASE	<u>08</u>
SUBCLASE	<u>F</u>

386316



Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA COPOLIMERIZACION DE AL MENOS UNA
MONOOLEFINA CICLICA Y AL MENOS UNA POLIOLEFINA CICLICA.

Solicitante: FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana,
residente en Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Ale-
mana.

Ya es conocido el polimerizar ciclopenteno y otras cicloolefinas mediante un proceso que implica una abertura de anillo, empleando, como catalizadores, ciertos sistemas de haluros de tungsteno, tal como $WC1_6$, cocatalizadores y compuestos organometálicos. En tales



procesos, el componente de tungsteno se hace reaccionar primeramente, por lo común, con la solución monómera o con el monómero. Además de los co-catalizadores que contienen grupos OH, se han propuesto también como co-catalizadores a los óxidos de alquileno, de acuerdo con ciertas solicitudes de la Entidad solicitante.

5. Se han realizado varios intentos para preparar copolímeros de cicloolefinas (tal como ciclopenteno) y diolefinas o poliolefinas monocíclicas o policíclicas por medio de los sistemas antes mencionados de catalizador de tungsteno/co-catalizador. Sin embargo, los rendimientos de la polimerización se reducen considerablemente cuando al ciclopenteno se añaden poliolefinas cíclicas. Este fenómeno puede ser debido a las reacciones secundarias de los haluros de tungsteno con las poliolefinas cíclicas durante la preparación del catalizador, ya que los haluros de tungsteno tienen una elevada actividad Friedel-Crafts y producen rápidamente unos productos de reacción, difícilmente solubles, con las poliolefinas cíclicas disueltas en hidrocarburos aromáticos.

10. La invención se relaciona con un procedimiento para la preparación de copolímeros de monoolefinas cíclicas y poliolefinas cíclicas, por polimerización en un disolvente orgánico inerte, en presencia de un catalizador mixto organometálico cuyo proceso se caracteriza porque el catalizador empleado es un catalizador mixto organometálico de:

15. a) Un producto de reacción de un compuesto de tungsteno halogenado con un epóxido o un alcohol alifático halogenado, y



b) Un compuesto de organoaluminio.

Las monoolefinas cíclicas adecuadas son

- aquellas que sufren una polimerización con abertura de anillo con catalizadores de tungsteno, por ejemplo, las ciclo-
5. monoolefinas que contienen de 4 a 18 átomos de carbono, tales como ciclopenteno, cicloocteno, ciclodeceno, ciclooctadecaeno. Con preferencia, el compuesto utilizado es el ciclopenteno. Las poliolefinas cíclicas según la presente invención son hidrocarburos que contienen o bien un anillo
10. hidrocarbonado y dos o más dobles enlaces o bien dos o más anillos hidrocarbonados con un total de dos o más dobles enlaces, los cuales pueden estar presentes en un anillo o distribuidos en varios anillos. Ejemplos de tales compuestos son el norbornadieno, diciticlopentadieno, triciticlopentadieno
15. cicloocta-1,5-dieno, ciclododeca-1,5,9-trieno, etc. Las poliolefinas pueden utilizarse en cantidades de 0,01 a 50 %, basado en la monoolefina cíclica, con preferencia en cantidades del orden del 0,1 al 10 %.

CATALIZADORES

=====

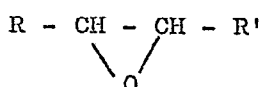
20. Los materiales de partida catalíticos
- a) pueden prepararse por reacción de compuestos halogenados del tungsteno con epóxidos o alcoholes halogenados en solución. Los compuestos de tungsteno halogenados adecuados son en particular, los haluros de tungsteno (con preferencia,
25. el cloruro, fluoruro y bromuro) y los oxihaluros de tungsteno (con preferencia, el fluoruro, cloruro y bromuro) tal como WCl_5 , WCl_6 , WBr_5 , WBr_6 , WCl_4O y WF_6 . Los disolventes adecuados son los hidrocarburos o hidrocarburos halogenados,



tales como hexano, pentano, isooctano, benceno, tolueno, xileno, ciclohexano, clorobenceno, tetracloroetileno, tetracloruro de carbono, cloruro de metileno, etc. Con preferencia, se utilizan disolventes que pueden utilizarse también para la polimerización.

5.

Los epóxidos empleados son, con preferencia; los de fórmula general:



en la que R y R', que pueden ser iguales o diferentes, representan átomos de hidrógeno, radicales alquilo, conteniendo con preferencia de 1 a 6 átomos de carbono, radicales alcoxi, conteniendo con preferencia de 1 a 6 átomos de carbono, radicales alquilo halogenados (clorados, bromados), con preferencia conteniendo de 1 a 6 átomos de carbono, o radicales alquenalcoxi. Ejemplos adecuados son el óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, monóxido de butadieno, epiclorhidrina, epibromhidrina, y alilglicidiléter.

10.

La reacción de los compuestos halogenados de tungsteno con los epóxidos, se realiza preferiblemente a temperaturas comprendidas entre -10 y 60°C. La relación molar del compuesto de tungsteno al epóxido se encuentra convenientemente entre 1 : 1 y 1 : X, siendo X = al número de átomos de halógeno presentes en el compuesto de tungsteno. Los catalizadores más eficaces se obtienen generalmente con 1 a 3 moles de epóxido por mol de compuesto de tungsteno halogenado.

15.

20.

25.

La reacción pueden efectuarse añadiendo



el epóxido a una solución o suspensión del compuesto de tungsteno, con agitación. La reacción es ligeramente exotérmica. Esta se completa después de 1 a 120 minutos aproximadamente, en función de la cantidad, concentración y temperatura. Alternativamente, el compuesto de tungsteno halogenado puede ser añadido al epóxido, por ejemplo, en forma de una solución.

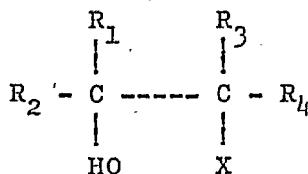
5.

El material de partida del catalizador

a) puede prepararse también por reacción de los compuestos de tungsteno halogenados con alcoholes alifáticos halogenados, preferiblemente aquellos que tienen un átomo de halógeno y un grupo OH en átomos de carbono adyacentes, llevándose a cabo también con preferencia en una solución en los disolventes antes mencionados.

10.

Los alcoholes alifáticos halogenados son con preferencia, compuestos de la siguiente fórmula general:



en la que X representa fluor, cloro, yodo o bromo, R_1 y R_2 , que pueden ser iguales o diferentes, representan hidrógeno o un radical alquilo de cadena recta o ramificada, un radical cicloalquilarilo o un radical alcarilo, o R_1 y R_3 , junto con los átomos de carbono a los cuales están unidos, pueden formar un anillo carbonado de 5 miembros o más. Con preferencia, el radical alquilo es uno que contiene de 1 a 4 átomos de carbono, el radical cicloalquilo contiene con pre

20.

25.



ferencia de 5 a 12 átomos de carbono, el radical arilo es con preferencia fenilo o naftilo y el radical alcarilo es, preferiblemente bencilo.

5. A continuación, se indican ejemplos de haloalcoholes adecuados: 2-cloroetanol, 2-bromoetanol, 2-yodoetanol, 1,3-bicloropropanol-2-, 2-clorociclohexanol y 2-clorociclopentanol.

10. Los haloalcoholes pueden reaccionarse en las mismas proporciones molares con los compuestos de tungsteno halogenados que los epóxidos. Con preferencia, las proporciones empleadas son del orden de 1 a 3 moles de alcohol halogenado por mol de tungsteno. Por lo general, el alcohol halogenado se añade, con agitación, a una solución del compuesto de tungsteno halogenado la cual puede estar
15. supersaturada y puede contener compuesto de tungsteno no disuelto. El haluro de hidrógeno resultante se elimina de la solución de reacción mediante el paso de una corriente de nitrógeno sobre la solución o mediante la aplicación de un vacío o por calentamiento.

20. Las soluciones así obtenidas de "productos de reacción de tungsteno" pueden tener cualquier concentración, estando limitada la concentración en los límites inferiores por la solubilidad de los productos de reacción del compuesto de tungsteno con los epóxidos o alcoholes halogenados. Esta solubilidad es en general considerablemente
25. superior a la solubilidad de los compuestos de tungsteno halogenados, de tal como que pueden prepararse soluciones concentradas.

30. A continuación, se indican ejemplos de compuestos de organoaluminio que son adecuados para el pro-



ceso de la invención: trialkil-aluminios, haluros de dial-
 quil-aluminio, dihaluros de alkil-aluminio, hidruros de
 alkil-aluminio, compuestos de alkil-aluminio que contie-
 nen grupos alcoxi o amino y compuestos alkilo de los gru-
 5. pos 1º, 2º y 4º principales del sistema periódico de Mende-
 lejeff que son comparables en su actividad. A continuación,
 se indican algunos ejemplos: $Al(C_2H_5)_3$, $Al(n-C_4H_9)_3$,
 $Al(n-C_4H_9)_2H$, $Al(n-C_6H_{13})_3$, $Al(C_2H_5)_2Cl$, $Al(n-C_4H_9)_2Cl$,
 $Al(C_2H_5)Cl_2$, $Al(C_2H_5)_2N-(CH_3)_2$. Pueden utilizarse también
 10. mezclas de estos compuestos. Con preferencia, los radicales
 alkilo y alcoxi presentes en estos compuestos son aquellos
 que tienen de 1 a 6 átomos de carbono. El radical alkilo
 incluye a los radicales alkilo de cadena recta, ramificada
 y cíclicos.

15. POLIMERIZACION
 =====

La copolimerización según la invención
 puede realizarse añadiendo la solución del "producto de reac-
 ción de tungsteno" (como se ha descrito anteriormente) y el
 compuesto de órganoaluminio, si se desea en solución, en
 20. cualquier secuencia, a una solución de los monómeros, a tem-
 peraturas comprendidas entre -50 y 60°C, con preferencia en-
 tre -20 y 20°C. Si se desea, los componentes catalíticos
 pueden hacerse reaccionar en primer lugar y añadirse enton-
 ces los monómeros a la solución catalítica.

25. Con preferencia, se utilizan de 0,1 a
 4 milimoles de tungsteno, más especialmente de 0,3 a 2 mili-
 moles, por 100 g de mezcla monómera. La relación molar de



tungsteno/aluminio puede ser preferiblemente de 1 : 0,1 a 1 : 10 aproximadamente.

5. Los disolventes para la polimerización son, con preferencia, hidrocarburos o hidrocarburos halogenados, alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos, líquidos, por ejemplo, pentano, hexano, ciclohexano, benceno, tolueno clorobenceno y tetracloroetileno.

10. La copolimerización se realiza generalmente a temperaturas comprendidas entre -50 y 60°C aproximadamente, con preferencia entre -20 y 20°C. La adición de los componentes catalíticos se efectúa también generalmente dentro de esta gama de temperaturas. La polimerización y preparación de los catalizadores deberán realizarse en ausencia de aire y humedad, por ejemplo, en una atmósfera de nitrógeno o argón.

15. Los pesos moleculares de los copolímeros pueden ajustarse, dentro de ciertos límites por la elección de la concentración del catalizador, de la relación molar Al/W y de la cantidad de alcoholes o epóxidos utilizada.

20. Una vez que se ha completado la polimerización o se ha alcanzado el grado de conversión requerido, el catalizador puede ser desactivado por la adición de alcoholes, ácidos carboxílicos y/o aminas. Pueden añadirse a las soluciones poliméricas, los estabilizadores y agentes de anti-envejecimiento convencionales, en cantidades de 0,2 a 3 %, basado en el polímero, por ejemplo, fenil-β-naftilamina, 2,6-di-terc-butyl-4-metilfenol ó 2,2'-dihidroxi-3,3'-di-terc-butyl-5,5'-dimetil-difenilmetano. Después de la polimerización, pueden añadirse agentes realizadores de la vis



cosidad, resinas y aceites.

5. Los polímeros pueden aislarse por precipitación con alcoholes o preferiblemente, en procesos industriales por separación del disolvente de las soluciones con vapor de agua. Los grumos de polímero obtenidos pueden secarse entonces por los métodos usuales, por ejemplo, en una cámara de secado, opcionalmente bajo un vacío, o en un tornillo secador o en un secador de cinta transportadora.

10. Los polímeros son unos productos elastoméricos de características análogas al caucho y pueden ser reticulados por los métodos de vulcanización conocidos y elaborados para producir productos cauchutosos.

15. Las unidades estructurales que se derivan de la abertura de anillo de las monoolefinas cíclicas, por ejemplo, ciclopenteno conteniendo enlaces $C = C$, predominantemente en la configuración trans.

20. En contraste con los sistemas catalíticos conocidos para la polimerización por abertura de anillo de cicloolefinas, los catalizadores según la presente invención, son capaces de catalizar la preparación de copolímeros de cicloolefinas, por ejemplo ciclopenteno, con poliolefinas cíclicas o policíclicas, sin ninguna pérdida en rendimiento en polímero. Esto se aplica particularmente a la copolimerización de ciclopenteno con poliolefinas policíclicas, tales como norbornadieno, dicitlopentadieno y triciclopentadieno. Mientras que solamente pueden obtenerse unos grados bajos de conversión con los sistemas conocidos que contienen co-catalizadores, en el caso de que estén presentes pequeñas cantidades de los monómeros, la polimerización puede realizarse con elevadas conversiones en presencia de

25.

30.



los catalizadores según la invención, pudiéndose conseguir la producción reproducible de polímeros con grados de ramificación predeterminados. El grado de ramificación es una función de la cantidad de poliolefinas cíclicas usadas para la copolimerización, cuanto más grande sea esta cantidad, más elevado será el grado de ramificación. Este puede determinarse cualitativamente por los valores de η_{sp}/c (DIN 53.514). El grado de ramificación constituye un factor muy importante en la procesabilidad de polímeros similares al caucho. En el caso de polímeros extendidos con aceite, también entra en juego, en un alto grado, el flujo en frío del material. El grado de ramificación puede ajustarse por la cantidad de poliolefinas policíclicas, incrementando la ramificación cuando aumenta la concentración de poliolefina.

15. EJEMPLO COMPARATIVO 1
=====

(empleando sistemas de co-catalizador/catalizador)

En recipientes equipados con agitadores bajo una atmósfera de nitrógeno y con exclusión de humedad, se prepararon soluciones de 600 ml de tolueno y 100 g de ciclopenteno, con un contenido en agua comprendido entre 3 y 5 ppm. Para los experimentos de copolimerización, a la solución de ciclopenteno se añadieron los co-monómeros secos.

La preparación de los catalizadores se llevó a cabo, con agitación, de la siguiente forma:

25. A las soluciones monómeras, se añadió, a 0°C, WCl_6 en forma de una solución al 3 % en tolueno recientemente preparada. A continuación, se agitaron en el in



terior de la solución, el componente co-catalítico, epíclorhidrina o hidroperóxido de terc-butilo, enfriándose las soluciones a -5°C. Entonces, se añadieron los compuestos de alquil-aluminio en forma de soluciones al 20 % en tolueno.

5. La polimerización comenzó en el acto, y las temperaturas fueron mantenidas entre -5 y 0°C. Después de 4 horas, se detuvieron las reacciones por agitación en las mezclas de reacción de 0,5 % de 2,2'-dihidroxi-3,3'-di-terc-butil-5,5'-dimetil-difenilmetano y 1,5 % de etanolamina, basado en el

10. monómero, disueltos en 20 ml de etanol y 60 ml de benceno. Los polímeros se precipitaron con etanol y se secaron in vacuo a 50°C. En la Tabla I siguiente se indican la composición catalítica, cantidad de co-monómeros, rendimientos y propiedades de los polímeros.

15. EJEMPLO COMPARATIVO 2
=====

Los experimentos de polimerización se llevaron a cabo bajo idénticas condiciones que en el anterior ejemplo comparativo empleando $ClCH_2CH_2OH$ como co-catalizador. Los resultados se resumen en la Tabla II.

20. EJEMPLO 1
=====

25. Reacción de WCl_6 con epíclorhidrina: en un recipiente de reacción, bajo nitrógeno y con exclusión de humedad, se introdujeron 11,8 g de hexacloruro de tungsteno, de fina granulometría, en 100 ml de tolueno anhidro. Se añadieron, gota a gota, con agitación, en el transcurso de 10 minutos, 5,6 g de epíclorhidrina disueltos en 20 ml de tolueno. El

386316



5. color de la solución cambió del azul al marrón profundo y el sedimento de WCl_6 presente en el fondo se disolvió completamente. La temperatura durante la reacción fué de 35 a 40°C. Después de la reacción, la agitación se continuó durante 45 minutos (concentración de la solución: 0,238 milimoles de tungsteno por ml).

EXPERIMENTOS DE POLIMERIZACION
=====

10. Los experimentos de copolimerización se llevaron a cabo bajo las mismas condiciones que en el ejemplo comparativo 1. El tungsteno se añadió a la solución monómera en forma de su producto de reacción con epíclorhidrina, a 0°C, añadiéndose a continuación, a -5°C, el componente de alquil-aluminio. Las condiciones restantes fueron idénticas. En la Tabla III se resumen los resultados experimentales.

15.

EJEMPLO 2
=====

20. Reacción de WCl_6 con $ClCH_2CH_2OH$: en un matraz equipado con agitador, y con exclusión de oxígeno y humedad, se introdujeron 9,9 g de WCl_6 en 100 ml de tolueno anhidro. Se añadieron gota a gota, con agitación, en el transcurso de 60 minutos (temperatura, 25°C), 4 g de 2-cloroetanol disueltos en 22 ml de tolueno. El cloruro de hidrógeno desprendido se eliminó pasando una corriente lenta de nitrógeno sobre la mezcla de reacción, con agitación, continuandose entonces

25. la agitación durante 1 hora. La cantidad de HCl equivalente



al caudal de cloroetanol en la reacción, puede determinarse en la corriente de nitrógeno que sale de la mezcla de reacción. La solución es 0,2 molar, basado en el tungsteno.

EXPERIMENTOS DE POLIMERIZACION

=====

5. Estos experimentos se llevaron a cabo en la misma forma que en el ejemplo comparativo 1, con la excepción de que en lugar de WCl_6 se añadió, a las soluciones monómeras, a $0^\circ C$, el producto de reacción anterior. Después de esto, se añadió, a $-5^\circ C$ el componente de organoaluminio. En la Tabla IV se resumen los resultados experimentales. Estos datos muestran claramente la diferencia de los experimentos de polimerización en comparación con el ejemplo 2 en el que se utilizó el sistema co-catalítico $WCl_6 / ClCH_2CH_2OH / Al(C_2H_5)_3$. Las ventajas de los productos de reacción de WCl_6 son claramente evidentes, al igual que en el ejemplo 1.
- 10.
- 15.



000000

000000

TABLE I
SPECTROSCOPIC DATA

Experimento	a	b	c	d	e	f	ε
mMol CH ₂ Cl ₂	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	1,0	1,0
mMol CH ₂ -CH-CH ₂ Cl	1,05	1,05	1,05	1,05	1,05	---	---
mMol hidropéroxidos de terc-butilo	---	---	---	---	---	0,8	0,8
mMol Al(C ₂ H ₅) ₃	1,05	1,05	1,05	1,05	1,05	---	---
mMol Al(C ₄ H ₉) ₃	---	---	---	---	---	1,8	1,8
Cantidad de buteno-1 contenido en el ciclopenteno (%)	---	---	---	---	---	0,08	0,08
<u>Comonomero (% basado en el ciclopenteno)</u>							
Norbornadieno	0,5	1,0	---	---	---	---	3,0
Cicloocta-1,5-dieno	---	---	2,0	---	---	---	---
Ciclododeca-1,5,9-trieno	---	---	---	2,0	---	---	---
Conversión, %	35	40	37	41	70	72	35
Valor (η)	3,29	3,72	2,4	2,7	2,73	1,70	---
Plasticidad defo, DIN 53514	2.400	4.200	550	590	650	300	5.400
Plasticidad defo, DIN 53 514	28	43	12	11	5	19	52
% de configuración tras-1,5*	89,3	87,1	90,1	---	91,7	91,3	89,3

*determinado por espectroscopia IR según G. Natta et al. Angew. Chem. 76, 765 (1964)

POOR QUALITY

385316

T A B L A I
=====

Experimento	a	b	c
mMol WCl_6	0,7	0,7	0,7
mMol $\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl}$ $\quad \quad \quad \diagdown \quad \diagup$ $\quad \quad \quad \quad \quad \text{O}$	1,05	1,05	1,05
mMol hidroperóxidos de terc-butilo	---	---	---
mMol $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	1,05	1,05	1,05
mMol $\text{Al}(\text{C}_4\text{H}_9)_3$	---	---	---
Cantidad de buteno-1 contenido en el ciclopenteno (%)	---	---	---
<u>Comonomero (% basado en el ciclopenteno)</u>			
Norbornadieno	0,5	1,0	---
Cicloocta-1,5-dieno	---	---	2,0
Ciclododeca-1,5,9-trieno	---	---	---
Conversión, %	35	40	37
Valor (η)	3,29	3,72	2,4
Plasticidad defo, DIN 53514	2.400	4.200	550
Plasticidad defo, DIN 53 514	28	43	12
% de configuración tras-1,5 ^x	89,3	87,1	90,1

^xdeterminado por espectroscopía IR según G. Natta et al. *Angew. Chem.* 76, 765 (1964)

386316



c	d	e	f	g
0,7	0,7	0,7	1,0	1,0
1,05	1,05	1,05	---	---
---	---	---	0,8	0,8
1,05	1,05	1,05	---	---
---	---	---	1,8	1,8
---	---	---	0,08	0,08
---	---	---	---	3,0
2,0	---	---	---	---
---	2,0	---	---	---
37	41	70	72	35
2,4	2,7	2,73	1,70	---
550	590	650	300	5.400
12	11	5	19	52
90,1	---	91,7	91,3	89,3

POOR QUALITY

587616

T A B L A I D

Experimento	a	b	c	d
mmol NiCl_2	0,8	0,8	0,8	0,8
mmol $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	0,96	0,96	0,96	0,96
mmol $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	1,85	1,85	1,85	1,85
Buteno-1 en ciclopenteno (%) [*]	0,005	0,005	0,007	0,015
Comonomero: (% basado en ciclopenteno)				
Norbornadieno	---	0,5	1,0	---
Diciclopentadieno	---	---	---	1,5
Rendimiento	75	48	43	60
Valor (η)	2,28	3,96	5,0	3,1
Plasticidad defo	1.000	4.100	5.500	2.300
Plasticidad defo	33	43	42	30
Espectro IR, % de configuración trans-1,4	91,3	89,3	87,7	89,2

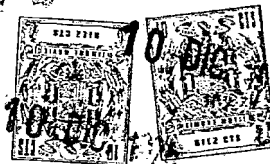
*El buteno-1 se empleó para regular el peso molecular. El peso molecular disminuye al incrementar la concentración de buteno-1 u otras olefinas.

386316

T A B L A II
=====

Experimento	a	
mMol WCl_6 -	0,8	
mMol $ClCH_2CH_2OH$	0,96	
mMol $Al(C_2H_5)_3$	1,85	
Buteno-1 en ciclopenteno (%) [*]	0,005	
<u>Comonomero: (% basado en ciclopenteno)</u>		
Norbornadieno	---	
Diciclopentadieno	---	
Rendimiento	75	4
Valor (η)	2,28	
Plasticidad defo	1.000	4.10
Plasticidad defo	33	4
Espectro IR, % de configuración trans-1,4	91,3	8

*El buteno-1 se empleó para regular el peso molecular. El peso molecular disminuye al incrementar la concentración de buteno-1 u otras olefinas.



II

5

b	c.	d
0,8	0,8	0,8
0,96	0,96	0,96
1,85	1,85	1,85
0,005	0,007	0,015
0,5	1,0	---
---	---	1,5
48	43	60
3,96	5,0	3,1
4.100	5.500	2.300
43	42	30
89,3	87,7	89,2

386316

T A B L A III

386316

Experimento	a	b	c	d	e
mól tungsteno (producto de reacción con eficiomidrina)	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
mól Al(C ₂ H ₅) ₂ Cl	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
% buteno-1 en ciclopenteno	0,003	0,005	0,01	0,0075	0,002
<u>% Comónmeros en ciclopenteno:</u>					
Norbornadieno	0,4	0,5	1,0	---	---
Triciclopentadieno	---	---	---	1,0	---
% conversión	70	73	72	69	70
Viscosidad intrínseca (η)	2,6	2,4	2,79	2,54	2,2
Mooney ML 4: 100°C	110	85	103	79	60
Proporción defo/elástico	775/13	725/24	1.100/29	500/12	400/4
Espectro IR, % de configuración trans-1,4	92,0	91,6	91,8	91,5	91,8

386316

T A B L A III

Experimento	a	b
mMol tungsteno (producto de reacción con epiclorhidrina)	0,4	0,4
mMol $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$	1,0	1,0
‰ buteno-1 en ciclopenteno	0,003	0,00
<u>‰ Comonomeros en ciclopenteno:</u>		
Norbornadieno	0,4	0,5
Triciclopentadieno	---	---
‰ conversión	70	73
Viscosidad intrínseca (η)	2,6	2,4
Mooney ML 4' 100°C	110	85
Proporción de fo/elástico	775/13	725/24
Espectro IR, ‰ de configuración trans-1,4	92,0	91,6

III
===



386316

b	c	d	e
0,4	0,4	0,4	0,4
1,0	1,0	1,0	1,0
0,005	0,01	0,0075	0,002
0,5	1,0	---	---
---	---	1,0	---
73	72	69	70
2,4	2,79	2,54	2,2
85	103	79	60
725/24	1.100/29	500/12	400/4
91,6	91,8	91,5	91,8

380316



380316

T A B L A IV
EXPERIMENTOS

Experimento	a	b	c	d
mMol tungsteno (producto de reacción con cloroetano)	0,4	0,4	0,4	0,4
mMol Al(O ₂ H ₅) ₂ Cl	1,8	1,3	1,8	1,8
% buteno-1 en ciclopenteno	0,01	0,01	0,02	0,025
<u>% Comonomero en ciclopenteno</u>				
Norbormadieno	---	0,6	1,0	---
Diciclopentadieno	---	--	---	1,5
% Conversión	80	80	78	82
Viscosidad intrínseca (η)	2,23	2,5	2,61	1,41
Viscosidad Mooney	66	79	97	82
Proporción de fo/elástico	525/12	825/20	1.125/24	825/24
Espectro IR, % de configuración trans-1,4	91,0	91,4	91,0	90,8

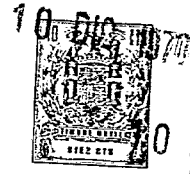
POOR
QUALITY

386316

T A B L A IV

Experimento	a	b
mMol tungsteno (producto de reacción con cloroctanol)	0,4	0,4
mMol $Al(C_2H_5)_2Cl$	1,8	1,8
% buteno-1 en ciclopenteno	0,01	0,01
<u>% Comonomero en ciclopenteno</u>		
Norbornadieno	---	0,5
Diciclopentadieno	---	---
% Conversión	80	80
Viscosidad intrínseca (η)	2,23	2,5
Viscosidad Mooney	66	79
Proporción defo/elástico	525/12	825/20
Espectro IR, % de configuración trans-1,4	91,0	91,4

386316



b	c	d
0,4	0,4	0,4
1,8	1,8	1,8
0,01	0,02	0,025
0,6	1,0	---
---	---	1,5
0	78	82
2,5	2,61	1,41
9	97	82
5/20	1.125/24	825/24
1,4	91,0	90,8

POOR
QUALITY



- Descrita suficientemente la naturaleza del invento así como la manera de realizarlo en la práctica debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente in-
5. dicadas 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 19 61 865.6 de 10 de diciembre de 1969, acogiéndose por lo tanto a los beneficios
10. que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita una Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA COPOLIMERIZACION DE AL MENOS UNA MONOOLEFINA CICLICA Y AL MENOS UNA POLIOLEFINA CI-
15. CLICA, caracterizándose por lo siguiente:
- 1.- Procedimiento para la copolimerización de al menos una monoolefina cíclica y al menos una poliolefina cíclica, caracterizado porque la copolimerización se efectúa, en presencia de un disolvente orgánico inerte,
20. y en presencia de un catalizador que comprende una mezcla de a) un producto de reacción de un compuesto de tungsteno halogenado con un epóxido o un alcohol alifático halogenado y b) un compuesto de órganoaluminio.
- 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la monoolefina cíclica empleada es ciclopenteno.
25. 3.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque la poliolefina cíclica usada es norbornadieno, dicitlopentadieno, triciclopentadieno,

386316



cicloocta-1,5-dieno o ciclododecatrieno.

- 4.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se emplea de 0,01 a 50 % de poliolefina, basado en la monoolefina cíclica.
5. 5.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque se utiliza de 0,1 a 10 % de poliolefina.
- 6.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el disolvente empleado es un hidrocarburo o hidrocarburo halogenado.
10. 7.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la polimerización se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre -50 y 60°C.
15. 8.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque la temperatura está comprendida entre -20 y 20°C.
20. 9.- Procedimiento para la copolimerización de al menos una monoolefina cíclica y al menos una poliolefina cíclica, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.



Esta Memoria consta de 20 hojas escri-

tas a máquina por una sola cara.

Madrid

10 DIC. 1970

FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

J. GOMEZ ACEBO Y MODEI
Firmador F. Hernández Ruiz