

387459

P - 46.633

Case 17007

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I.P.C.
CLASE <u>007</u>
SUBCLASE <u>c</u>

20 EN



387459

Memoria descriptiva

para solicitar **PATENTE DE INVENCION** por **20 años**

a nombre de **MONTECATINI EDISON S.p.A.**

entidad / ~~nacionalidad~~ italiana

con domicilio en **31, Foro Buonaparte, Milán, Italia**

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA ISOMERIZACION DE
5-VINILBICICLO(2,2,1)-HEPT-2-ENO A 5-ETILIDEN
BICICLO(2,2,1)-HEPT-2-ENO" (Clase Internacional
007c)

387450

20 EN

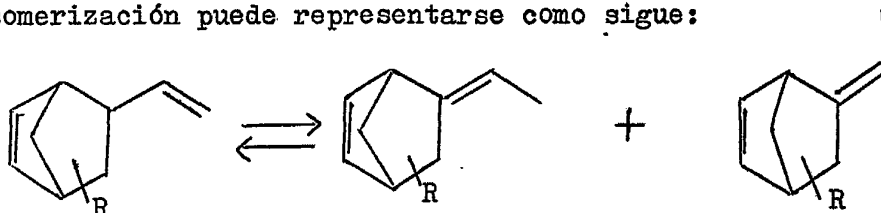


ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Los procedimientos catalíticos para la isomerización de 5-vinil-biciclo(2,2,1)hept-2-eno a 5-etilidenebiciclo(2,2,1)hept-2-eno no han sido completamente satisfactorios. Se han requerido altas temperaturas y grandes cantidades de catalizador para conseguir velocidades de isomerización aceptables. Se han obtenido también, en la mayoría de los casos, residuos polímeros y sub-productos de reordenación.

RESUMEN DE LA INVENCION

Se ha descubierto un procedimiento catalítico efectivo para la isomerización de 5-vinilbiciclo(2,2,1)hept-2-eno a 5-etilidenebiciclo(2,2,1)hept-2-eno. Las isomerizaciones con el presente procedimiento pueden llevarse a cabo a la temperatura ambiente o a temperaturas más bajas y obtenerse todavía velocidades de isomerización aceptables. Los sub-productos polímeros y de reordenación se reducen al mínimo, y en la mayoría de los casos se eliminan completamente con el procedimiento de la presente invención. El sistema catalizador para el presente procedimiento está constituido por un compuesto de titanio seleccionado del grupo constituido por alcoholatos de titanio y haluros de ciclo-pentadienil titanio con un metal del Grupo IA, IIA, IIIA ó del Grupo de los Lantánidos, o un metal del Grupo IA, IIA, IIIA o del Grupo de los Lantánidos con un compuesto ácido de Lewis tal como trihaluros de un metal del grupo IIIA. La isomerización puede representarse como sigue:



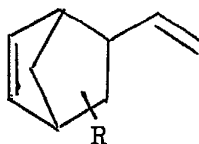
387459



5 donde R es un átomo de hidrógeno o un grupo alcoholo que contiene de 1 a 4 átomos de carbono. El presente procedimiento de isomerización es particularmente útil para obtener 5-etilidenebicyclo(2,2,1)hept-2-eno que es útil para co polimerización con olefinas tales como etileno y propileno para formar materiales elastómeros.

DESCRIPCION DETALLADA

10 En el presente procedimiento se emplean 5-vinilbicyclo(2,2,1)hept-2-enos, capaces de isomerizarse a 5-etilidenebicyclo(2,2,1)hept-2-eno, que tienen la fórmula estructural



15 donde R es hidrógeno o un grupo alcoholo que contiene de 1 a 4 átomos de carbono. El procedimiento es particularmente útil para la isomerización de 5-vinilbicyclo(2,2,1)hept-2-eno, es decir, donde R es hidrógeno, ya que este material es fácilmente asequible por la adición de Diels-Alder de
20 1,3-ciclopentadieno y 1,3-butadieno. Otros 5-vinilbicyclo(2,2,1)hept-2-enos tales como metil-5-vinilbicyclo(2,2,1)hept-2-eno obtenido por la reacción de 1,3-ciclopentadieno con piperileno o metil-1,3-ciclopentadieno con butadieno son también isomerizados efectivamente por el presente pro
25 cedimiento.

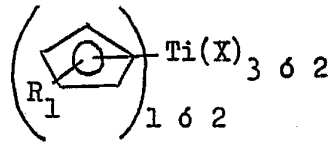
El catalizador empleado en el presente procedimiento está constituido por un compuesto de titanio con un metal del Grupo IA, IIA, IIIA ó del Grupo de los Lantánidos,
30 o un metal del Grupo IA, IIA, IIIA o del Grupo de los Lantánidos en combinación con un trihaluro de un metal del Grupo

387459



IIIA. Los compuestos de titanio empleados se seleccionan del grupo constituido por alcoholatos de titanio que tienen la fórmula $Ti(OR)_y(X)_{4-y}$ donde X es cloro, bromo o yodo y R es un radical hidrocarburado que contiene de 1 a 12 átomos de carbono, y más preferiblemente de 1 a 8 átomos de carbono, tal como grupos alcoholilo, cicloalcoholilo, arilo, alcarilo y aralcoholilo e y es un número entero de 1 a 4; y compuestos de haluro de ciclopentadienil titanio que tienen la fórmula

10



15

donde X es cloro, bromo, o yodo, R_1 es hidrógeno o un grupo alcoholilo que contiene de 1 a 4 átomos de carbono y donde el átomo de titanio no tiene más de cuatro valencias disponibles satisfechas. De acuerdo con ello, cuando está presente un solo grupo ciclopentadienilo se unirán al titanio tres halógenos, y cuando están presentes dos grupos ciclopentadienilo se unirán al titanio dos halógenos. Los haluros de ciclopentadienil titanio han sido descritos por G. Wilkinson y otros en J. Amer. Chem. Soc., 76, 4281 (1954). Ilustrativos de los compuestos de titanio son: tricloruro de ciclopentadienil titanio, tribromuro de ciclopentadienil titanio, dicloruro de diciticlopentadienil titanio, dibromuro de diciticlopentadienil titanio, titanato de tetraetilo, titanato de tetrakisopropilo, titanato de tetra(n-butilo), titanato de tetra(2-etilhexilo), titanato de tetrafenilo, $(C_2H_5O)_3TiCl$, $(C_2H_5O)_2TiCl_2$, $C_2H_5OTiCl_3$, etc.

25

30

Con el compuesto de titanio se emplea un metal del Grupo IA, IIA, IIIA o del Grupo de los Lantánidos, por

387459



sí mismo, o en combinación con un ácido de Lewis tal como un trihaluro de un metal del Grupo IIIA. Los metales típicos utilizados con el compuesto de titanio en el presente procedimiento incluyen litio, rubidio, potasio, bario, estroncio, calcio, sodio, magnesio, berilio, aluminio, cerio, etc. Pueden utilizarse también aleaciones o mezclas de dos o más de los metales arriba mencionados. Los metales se utilizan convenientemente en una forma en la que tienen una gran superficie, por ejemplo, en forma de virutas o de polvo, o dispersados en un disolvente hidrocarburado inerte. El último método es particularmente útil, ya que facilita la manipulación y almacenamiento de los metales. Los metales alcalinos litio, sodio y potasio son especialmente útiles en el presente procedimiento. Trihaluros de metales del Grupo IIIA que pueden utilizarse con el metal del Grupo IA, IIA, IIIA o con el metal del Grupo de los Lantánidos y que han dado resultados excelentes son tricloruro de aluminio, tribromuro de aluminio y trifluoruro de boro. Pueden emplearse también otros compuestos ácidos de Lewis.

El catalizador para el presente procedimiento de isomerización se obtiene poniendo en contacto el compuesto de titanio con el metal o con la combinación de metal y ácido de Lewis. El catalizador puede prepararse antes de su empleo o bien pueden mezclarse los componentes individuales del catalizador en el reactor en presencia del 5-vinilbicyclo(2,2,1)hept-2-eno a isomerizar. Si el catalizador se prepara antes de la isomerización, los componentes del catalizador se mezclan generalmente en un disolvente hidrocarburado inerte. Este último procedimiento facilita el almacenamiento y la carga del catalizador y es también ventajoso co

387459

ZUENE



mo medio para controlar cualquier reacción exotérmica que pudiera producirse.

Si bien la relación del compuesto de titanio al metal o metal/ácido de Lewis puede variar dentro de un amplio intervalo, generalmente se requiere que se empleen aproximadamente 1 a 10 equivalentes molares del metal o metal/ácido de Lewis por cada equivalente molar del compuesto de titanio. Frecuentemente es ventajoso emplear un exceso molar del metal o metal/ácido de Lewis para separar cualesquiera impurezas tales como oxígeno, alcohol, agua, etc., del sistema. Se han observado resultados excelentes cuando se emplean aproximadamente 2 a 5 equivalentes molares del metal o metal/trihaluro metálico por cada equivalente molar del compuesto de titanio. La relación molar de metal a compuesto ácido de Lewis variará entre aproximadamente 10:1 y aproximadamente 1:1.

Si bien la concentración del compuesto de titanio no es crítica, generalmente estará comprendida entre aproximadamente 100 milimoles por mol de 5-vinilbicyclo(2,2,1)-hept-2-eno y aproximadamente 0,1 milimol por mol de 5-vinilbicyclo(2,2,1)hept-2-eno. Se han obtenido resultados excelentes cuando la concentración del compuesto de titanio está comprendida entre aproximadamente 1 y 50 milimoles por mol de 5-vinilbicyclo(2,2,1)-hept-2-eno.

La isomerización se efectúa poniendo en contacto el 5-vinilbicyclo(2,2,1)hept-2-eno con el catalizador a la temperatura ambiente, o ligeramente por debajo de ésta, o a temperaturas elevadas. Se introduce en el reactor el 5-vinilbicyclo(2,2,1)hept-2-eno y se añade al mismo el catalizador preformado o los componentes individuales del cataliza



dor. El catalizador preformado o cada componente del catali-
zador se pueden cargar íntegramente al comienzo de la isome-
rización o bien se pueden cargar continuamente o por incre-
mentos a medida que progresa la isomerización. El procedi-
5 miento de isomerización puede llevarse a cabo empleando téc-
nicas de trabajo por cargas o continuo. Antes de la intro-
ducción del catalizador preformado o del compuesto de tita-
nio, cuando el catalizador ha de prepararse in situ, puede
cargarse al reactor una cantidad del metal o metal/ácido de
10 Lewis para eliminar cualesquiera impurezas indeseables que
pueden estar presentes en el sistema.

La isomerización se lleva a cabo a una temperatu-
ra que va desde aproximadamente 15°C a aproximadamente 200°C
ó más. Se han obtenido resultados excelentes en el campo de
15 temperatura de 25°C a aproximadamente 150°C. En el caso de
procedimientos continuos tales como los que emplean ... tu-
bulares con tiempos de contacto breves, pueden emplearse
ventajosamente temperaturas superiores a 200°C. El procedi-
miento se lleva a cabo típicamente en una atmósfera seca de
20 un gasinerte tal como nitrógeno o argón. Puede realizarse
a la presión atmosférica, o a presiones sub-atmosféricas o
super-atmosféricas, dependiendo de las condiciones de la
reacción.

Puede utilizarse un diluyente inerte tal como los
25 hidrocarburos aromáticos o alifáticos saturados en la reali-
zación del presente procedimiento. Son particularmente úti-
les hidrocarburos de este tipo de punto de ebullición eleva-
do, ya que los mismos no interfieren con la recuperación
del 5-etilidenebicyclo(2,2,1)hept-2-eno y dado que permiten
30 también que el procedimiento tenga lugar dentro del campo

20 E



387459

de temperatura deseado sin el empleo de recipientes a presión. Disolventes hidrocarburoados útiles incluyen pentano, isopentano, 2,2-dimetil pentano, 2,4-dimetil pentano, 3,3-dimetil pentano, 3-etil pentano, n-hexano, isohexano, 3-metil hexano, n-heptano, n-octano, isooctano, ciclohexano, benceno, tolueno, xileno, mesitileno, y mezclas de los mismos. Si se emplea un diluyente, la relación de diluyente a 5-vinilbicyclo(2,2,1)hept-2-eno estará comprendida entre aproximadamente 1:10 y aproximadamente 10:1 referida a volúmenes.

Los Ejemplos siguientes ilustran la invención con mayor detalle.

EJEMPLO I

Veinticinco mililitros de 5-vinilbicyclo(2,2,1)-hept-2-eno preparado por la adición de Diels-Alder entre 1,3-ciclopentadieno y 1,3-butadieno como ha sido descrito por A.F. Plate y N.A. Belikova en Zhurnal Obschei Khimii, 30, Núm. 12, 3945-53 (1960) se cargaron en un reactor que se había purgado previamente con argón. Se cargaron después en el reactor 1 g (4 milimoles) de dicloruro de dicitlopentadienil titanio, 1 cm³ (22 milimoles) de una suspensión de sodio metálico al 50% en aceite mineral y 0,2 g (1,5 milimoles) de tricloruro de aluminio. Se dejó permanecer la mezcla de reacción en atmósfera de argón a 30°C y con agitación durante aproximadamente una semana, pasado cuyo tiempo el análisis cromatográfico en fase de vapor mostró la presencia de 88,4% de 5-etilidenebicyclo(2,2,1)hept-2-eno.

Empleando condiciones de reacción similares, una mezcla de 1- y 2-metil-5-vinilbicyclo(2,2,1)hept-2-eno obtenida por la adición de Diels-Alder entre metilciclopentadie

387459

ZULNE



no y 1,2-butadieno se isomerizó al correspondiente 5-etilide
nebiciclo(2,2,1)hept-2-eno metil-sustituido.

EJEMPLO II

5 Empleado un procedimiento semejante al descrito
en el Ejemplo I, pero sin utilizar ningún ácido de Lewis
con el dicloruro de dicitlopentadienil titanio y sodio metá
lico, se isomerizó 5-vinilbiciclo(2,2,1)hept-2-eno a una
temperatura elevada en un diluyente hidrocarburado inerte.
La mezcla de reacción contenía 12,5 g de 5-vinilbiciclo(2,2,
10 1)hept-2-eno, 12,5 g de mesitileno, 0,5 g (11 milimoles) de
una suspensión de sodio al 50% en aceite mineral y 0,5 g
(2 milimoles) de dicloruro de dicitlopentadienil titanio.
La reacción se llevó a cabo en una atmósfera inerte a 150°C.
Se obtuvieron conversiones excelentes después de sólo 90 mi
15 nutos.

EJEMPLO III

Se llevaron a cabo una serie de isomerizaciones
en mesitileno con condiciones de reacción variables y con
diferentes compuestos de titanio, tanto con ácido de Lewis
20 como sin él. Las reacciones se efectuaron en reactores de
vidrio de 198,5 gramos en una atmósfera inerte. Cada reac-
tor se cargó con 12,5 g (0,1 mol) de 5-vinilbiciclo(2,2,1)-
hept-2-eno, 12,5 g de mesitileno, 2 milimoles del compuesto
de titanio y 11 milimoles de sodio metálico (dispersión de
25 sodio al 50% en aceite mineral). En las operaciones en que
empleó ácido de Lewis, se añadieron 3,5 milimoles de triclo
ruro de aluminio. Los resultados de estos ensayos y las con
diciones de reacción se indican en la tabla siguiente.

387459



	<u>Compuesto de titanio</u>	<u>Tricloruro de aluminio</u>	<u>Temperatura de reacción (°C)</u>	<u>Tiempo de reacción (horas)</u>	<u>Porcentaje de conversión</u>
5	Dicloruro de diciticlo pentadienil titanio	+	25	72	96
	Dicloruro de diciticlo pentadienil titanio	-	25	72	74
10	Titanato de tetrabutilo	+	100	72	91
	Titanato de tetra-2-etilhexilo	+	150	48	78

15

Se obtuvieron resultados semejantes cuando se emplearon tri bromuro de aluminio o trifluoruro de boro en sustitución del tricloruro de aluminio en las operaciones anteriores y cuando se emplearon titanato de tetrafenilo y tricloruro de ciclopentadienil titanio en sustitución de los compuestos de titanio indicados en la tabla.

20

EJEMPLO IV

25

Se polimerizó en solución 5-etilidenebicyclo(2,2,1)hept-2-eno con etileno y propileno. A 500 ml de hexano mantenidos a -10°C y saturados con una mezcla gaseosa (30% en moles de etileno/70% en moles de propileno) se añadieron 0,813 g de 5-etilidenebicyclo(2,2,1)hept-2-eno y un sistema de catalizador de vanadio reducido (relación molar Al/V = 167). Durante toda la polimerización, la mezcla gaseosa (30/70) se alimentó continuamente al polimerizador con agi

30

387459

ZUENE



tación continua a fin de que en la fase gaseosa por encima del líquido hubiese una concentración de aproximadamente 30% en moles de etileno. Se dejó que transcurriese la polimerización durante aproximadamente 15 minutos. Se obtuvieron aproximadamente 4,5 g de terpolímero por precipitación con alcohol. El polímero contenía aproximadamente 33% en peso de propileno y aproximadamente 10% en peso de 5-etilidenebicyclo(2,2,1)hept-2-eno. Los polímeros mixtos de este tipo son útiles en la fabricación de armazones para neumáticos. Mezclándolos con aproximadamente 80 partes de negro, 40 partes de aceite, 0,8 partes de TMTD, 0,4 partes de MBTS y 1,25 partes de azufre, y curándolos a 160°C, se consiguen típicamente valores de resistencia a la tracción de aproximadamente 211 kg/cm² con un alargamiento del 250% aproximadamente.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, el 26 de Enero de 1.970, bajo el Nº 5.987, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

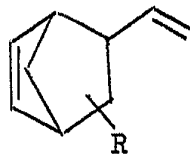
N O T A

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención, en España, por VEINTE años, son los siguientes:

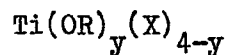
1.- Un procedimiento para la isomerización de 5-vinilbicyclo(2,2,1)hept-2-eno a 5-etilidenbicyclo(2,2,1)hept-2-eno que comprende poner en contacto un 5-vinilbicyclo(2,2,1)hept-2-eno de la fórmula

387459

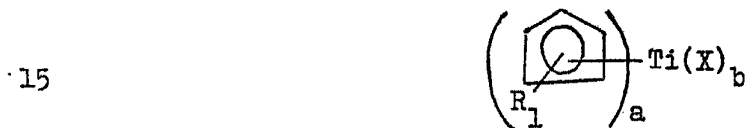
ZUENE



5 donde R es hidrógeno o un grupo alcohilo que contiene de 1 a 4 átomos de carbono con un catalizador constituido por (1) un compuesto de titanio seleccionado del grupo constituido por alcoholatos de titanio de la fórmula



10 donde X es cloro, bromo o yodo, R es un radical hidrocarburo que contiene de 1 a 8 átomos de carbono e y es un entero de 1 a 4 ó un haluro de ciclopentadienil titanio de la fórmula



20 donde X es cloro, bromo o yodo, R₁ es hidrógeno o un grupo alcohilo que contiene de 1 a 4 átomos de carbono, a es 1 ó 2, b es 2 ó 3 y a + b = 4; y (2) un metal del Grupo IA, IIA, IIIA o un metal del Grupo de los Lantánidos, o bien un metal del Grupo IA, IIA, IIIA ó un metal del Grupo de los Lantánidos con un trihaluro de un metal del Grupo IIIA.

25 2.- El procedimiento de la Reivindicación 1 en el que el 5-vinilbicyclo(2,2,1)hept-2-eno es 5-vinilbicyclo(2,2,1)hept-2-eno, la isomerización se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre aproximadamente 15°C y 200°C con una concentración de (1) comprendida entre aproximadamente 100 y 0,1 milimoles por mol de 5-vinilbicyclo(2,2,1)hept-2-eno y una relación molar de (2):(1) comprendida entre aproximadamente 1:1 y aproximadamente 10:1.

30

387459

20 EIV



3.- El procedimiento de la Reivindicación 2, en el que la isomerización se lleva a cabo en un diluyente hidrocarburado inerte aromático o alifático saturado.

5
10
4.- El procedimiento de la Reivindicación 2, en el que (2) es un metal alcalino o un metal alcalino con tricloruro de aluminio, tribromuro de aluminio o trifluoruro de boro, y la relación molar de (2):(1) está comprendida entre 2:1 y 5:1 y la concentración de (1) está comprendida entre 1 y 50 milimoles por mol de 5-vinilbicyclo(2,2,1)hept-2-eno.

5.- El procedimiento de la Reivindicación 4 en el que (1) es dicloruro de dicyclopentadienil titanio y (2) es sodio metálico.

15
6.- El procedimiento de la Reivindicación 4 en el que (1) es dicloruro de dicyclopentadienil titanio y (2) es sodio metálico con tricloruro de aluminio.

7.- El procedimiento de la Reivindicación 4 en el que (1) es titanato de tetrabutilo y (2) es sodio metálico.

20
8.- El procedimiento de la Reivindicación 4 en el que (1) es titanato de tetrabutilo y (2) es sodio metálico con tricloruro de aluminio.

9.- El procedimiento de la Reivindicación 4, que se lleva a cabo en mesitileno.

25
10.- Un procedimiento para la isomerización de 5-vinilbicyclo(2,2,1)-hept-2-eno a 5-etilidenbicyclo(2,2,1)-hept-2-eno.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

27.12.70

387459

20 ENE 1971



Esta Memoria consta de trece hojas y la presente escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 20 ENE 1971

P.A.

ALBERTO GIL
Por Fidei

27.12.70
AMC/