

405406



CASE U. 1575

F.P. 5-5-75

Int. Cl. C 08 F

P A T E N T E
D E
I N V E N C I O N

por "PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR COPOLIALQUENAMEROS DE PESO MOLECULAR ALTO Y ESTRUCTURA SECUENCIAL", a favor de la firma italiana MONTECATINI EDISON S.p.A., residente en MILAN (Italia)

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a nuevos copolialquená-
meros cuyas unidades monoméricas forman una estructura se-
cuencial. Se refiere además a un método para preparar di-
chos copolialquenámeros de estructura secuencial. Otros
5. aspectos del invento se desprenderán de la descripción que
hace de éste y asimismo de los ejemplos.

Los copolialquenámeros de estructura secuencial
están constituidos por cadenas poliméricas de peso molecu-
lar alto, en cuya extensión se alternan dos o más tipos de
10. unidades monoméricas dispuestas según homosecuencias lar-
gas o bien homosecuencias y heterosecuencias (es decir, se-

405406.1



cuencias formadas por unidades monoméricas distribuidas estadísticamente).

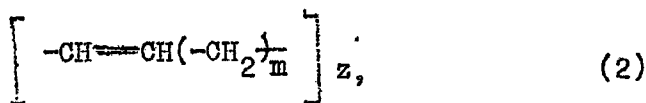
Las unidades monoméricas alquénoméricas corresponden a la estructura general (I) siguiente:



en la que

m es un número entero elegido entre 2, 3, 5, 6, 7, 8, 9 y 10.

10. En los copolialquénomeros secuenciales objeto de este invento, las citadas unidades monoméricas forman homosecuencias que corresponden a la fórmula general (2):



en la que

15. z es la longitud media de las homosecuencias expresadas como unidades monoméricas, y constituye por lo tanto un número entero comprendido generalmente entre 5 y 1000, y preferentemente entre 10 y 300.

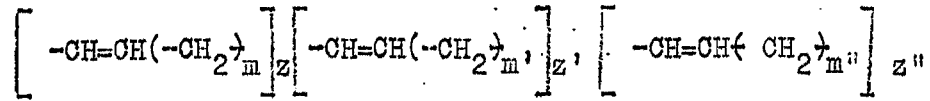
20. Pequeñas cantidades de homosecuencias, en proporción no superior al 10% del total de secuencias del copolímero, pueden tener en algunos casos un número z inferior a 5 o superior a 1000.

25. Las cadenas poliméricas que constituyen los copolialquénomeros secuenciales objeto de este invento se caracterizan en consecuencia (en el caso de que en ellas existan únicamente homosecuencias) por la fórmula general (3) si-

405406



guiente:



(3)

en la que

5. m', m'', \dots y z', z'', \dots tienen los valores que se han indicado antes para m y z , respectivamente.

10. La relación de los diversos tipos de unidades alquenaméricas está comprendida generalmente entre 5 y 90% de un tipo de unidades alquenaméricas respecto al total del polímero.

15. Además de las estructuras indicadas en la fórmula (3), los copolialquénámeros secuenciales de este invento pueden contener también pequeñas cantidades, no superiores al 15% del total del copolímero, de otras unidades monoméricas, como las que se derivan de la copolimerización con cicloolefinas alquil-substituídas (por ejemplo, 3-metilciclopenteno) o con bicicloolefinas (por ejemplo, norborneno). Pueden hallarse también presentes grupos terminales de cadena no derivados de cicloolefinas, como los que se forman cuando se regula el peso molecular del copolímero preparándolo en presencia de olefinas acíclicas o dienos acíclicos.
- 20.

25. En inventos industriales anteriores del solicitante (véase, por ejemplo, las patentes italianas nº 701182, 733857 y 778370) se han descrito ya homopolímeros que tienen la estructura de polialquénámeros obtenidos mediante homopolimerización de cicloolefinas. En otra paten-

405406



5. te industrial (patente italiana nº 773657), el solicitante ha descrito también copolímeros que muestran estructura copolialquenamérica, con distribución casual (estadística) y no secuencial de las unidades monoméricas, los cuales se han obtenido por copolimerización de dos o más ciclopolefinas.

10. Ahora se ha descubierto sorprendentemente (y éste es un objeto del invento que aquí se expone) que resulta posible preparar copolialquenámeros secuenciales que corresponden, cuando están formados por homosecuencias únicamente, a la fórmula general (3). Igual que los copolialquenámeros de distribución casual, también los copolialquenámeros secuenciales son por lo general cristalinos, en particular cuando los enlaces dobles contenidos en ellos son fundamentalmente de un solo tipo, por ejemplo tipo cis o tipo trans. A causa de la distribución particular de las unidades monoméricas, los copolialquenámeros secuenciales conformes a este invento muestran, a igualdad de composición, grados de cristalinidad y temperaturas de fusión superiores a los grados de cristalinidad y las temperaturas de fusión de los copolialquenámeros respectivos que tienen distribución casual.

15. Otro aspecto sorprendente de los copolialquenámeros conformes a este invento consiste en que tienen más de un punto de fusión, por cuanto los diversos tipos de secuencias funden a temperaturas diferentes.

20. Estas características se traducen en mejoras considerables de algunas propiedades aplicativas de los copolímeros secuenciales, en particular cuando se desea obte-

405406



ner fibras elásticas o elastómeros para uso especiales.

- Copolialquenámeros secuenciales conformes a este invento son, por ejemplo, los que contienen secuencias de unidades monoméricas elegidas entre butenámero ($m = 2$), pentenámero ($m = 3$), heptenámero ($m = 5$), octenámero ($m = 6$), nonenámero ($m = 7$), decenámero ($m = 8$), undecenámero ($m = 9$) y dodecenámero ($m = 10$) con los enlaces dobles predominantemente de tipo cis o de tipo trans. Ejemplos preferidos son los de los copolialquenámeros que contienen secuencias de unidades monoméricas elegidas entre butenámero, pentenámero, heptenámero, octenámero, decenámero y dodecenámero. Los copolímeros preferidos son los que al mismo tiempo contienen secuencias de butenámero y pentenámero, de pentenámero y octenámero, de pentenámero y dodecenámero, de heptenámero y dodecenámero o de octenámero y dodecenámero. Además, los copolialquenámeros preferidos de los tipos citados antes son aquellos en los cuales los enlaces dobles son predominantemente del tipo trans.

- El procedimiento, objeto de este invento industrial, empleado para preparar los polialquenámeros secuenciales que se han detallado antes se caracteriza por hacerse reaccionar un homopolialquenámero, preferentemente disuelto en un disolvente apropiado, con una o más cicloolefinas distintas de la que compone el homopolialquenámero, en presencia de un catalizador apropiado. De manera análoga, también es posible utilizar, en lugar del homopolialquenámero, un copolialquenámero estadístico y hacerlo reaccionar con una cicloolefina. Asimismo es posible partir de un copolialquenámero secuencial conforme al invento y hacerlo reac-

405406



cionar con una cicloolefina distinta de las que forman el copolialquénamero de partida.

Los catalizadores empleados para realizar dicha reacción son los que ya se han descrito por el solicitante

5. en inventos anteriores (véase, por ejemplo, la patente italiana 778.370). Dichos catalizadores se obtienen mezclando:

10. A) una sal de un metal de transición elegido entre el tungsteno, el molibdeno, el renio, el tantalio, el niobio, el titanio y el circonio;

B) de preferencia, pero no necesariamente, un compuesto oxigenado que contenga a lo menos un enlace de O-O, O-H, C=O, C-O-C o N=O;

15. C) un compuesto metaloorgánico, un hidruro metálico, una amida metálica o un haluro metálico de un metal perteneciente a cualquiera de los grupos I, II, III o IV del Sistema Periódico de los Elementos.

20. Ejemplos de sales de metales de transición (componente catalítico A) son WCl_6 , WCl_5 , WBr_5 , WF_6 , $WOCl_4$, $WOBBr_4$, $WCl_5(OR)$, $WCl_4(OR)_2$

(donde R es un grupo de alquilo o haloalquilo), WCl_4 , WCl_2 , $W(alilo)_4$, $W(acetilacetato)_3$, $MoCl_5$, $MoOCl_3$, $MoBr_5$, $MoO_2(acetilacetato)_2$, $TaCl_5$, $NbCl_5$, $ReCl_6$, $ReCl_5$, $TiCl_4$ y $ZrCl_4$. Ejemplos preferidos entre ellos son WCl_6 , $WOCl_4$, WF_6 y $MoCl_5$.

Ejemplos de compuestos oxigenados (componente catalítico B) son el oxígeno molecular, el agua, los alcoholes, los alcoholes halogenados, los fenoles, los epóxi-

405406



- dos, los éteres, los acetales, el anhídrido carbónico, los hidroperóxidos, los peróxidos orgánicos e inorgánicos y los derivados de nitrobenzeno. Ejemplos preferidos de estos compuestos son el oxígeno molecular, el agua, el etanol, el beta-cloroetanol, el óxido de etileno, el óxido de propileno, la epoclorohidrina, el hidroperóxido de cumilo, el hidroperóxido de ciclopenteno, el peróxido de benzoílo, el peróxido de cumilo, el peróxido de butilo terciario y el anhídrido carbónico.
- 5.
10. Ejemplos de compuestos metaloorgánicos, hidruros metálicos, amidas metálicas o haluros de metales pertenecientes a cualquiera de los grupos I a IV del Sistema Periódico (componente catalítico C) son en particular los compuestos de los metales siguientes: aluminio, magnesio,
15. litio, berilio, zinc, mercurio, calcio, boro, estaño y plomo. Ejemplos de ellos son triaril-aluminio, trialquil-aluminio, monohaluros de dialquil-aluminio, dihaluros de alquil-aluminio, trihaluros de aluminio, complejos de trihaluros de aluminio con una base de Lewis (como, por ejemplo,
20. el anisol), monohidruros de dialquil-aluminio, trihidruro de aluminio, triamida de aluminio, diaril-magnesio, dialquil-magnesio, haluros de alquil-magnesio, diamidas de magnesio, dihaluros de magnesio, alquil-litio, aril-litio, dialquil-berilio, dialquil-zinc, diaril-zinc, dialquil-cal-
25. cio, trihaluros de boro, tetraalquil-estaño, dihidruros de dialquil-estaño, tetrahaluros de estaño y tetraalquil-plomo.

Ejemplos preferidos de dichos compuestos son trietil-aluminio, triisobutil-aluminio, cloruro de dietil-

4054061



5. aluminio, cloruro de diisobutil-aluminio, dicloruro de etil-aluminio, tricoloruro de aluminio, tribromuro de aluminio, dietil-magnesio, difenil-magnesio, bromuro de butil-magnesio, butil-litio, dibutil-zinc y dicloruro de dibutil-estaño. El componente catalítico B se añade preferentemente al componente A antes de mezclar el componente C. La adición de B a A se realiza preferentemente en cualquiera de los disolventes que se han detallado antes.

10. La relación entre el componente A y el componente B se elige de ordinario en un intervalo de relaciones molares que abarca de 1:0,1 a 1:10 y preferentemente de 1:0,2 a 1:2. La relación entre el componente A y el componente C se elige de ordinario en un intervalo de relaciones molares comprendido entre 1:0,3 y 1:50 y preferentemente entre 1:0,5 y 1:20.

15. La preparación de la mezcla catalítica y la reacción sucesiva de copolimerización se efectúa preferentemente en atmósfera de gas inerte, como, por ejemplo, nitrógeno o argón.

20. La preparación de la mezcla catalítica y la reacción sucesiva de copolimerización se efectúa preferentemente en presencia de un disolvente capaz de disolver el polialquénmero. Disolventes idóneos son los hidrocarburos o los hidrocarburos halogenados. Ejemplos preferidos de ellos son el benceno, el tolueno, el ciclohexano, el n-heptano y el clorobenceno. La cantidad de disolvente que se ha de emplearse puede elegirse en un intervalo de relaciones ponderales de polialquénmero/disolvente comprendido entre 1:1 y 1:100, y preferentemente entre 1:10 y 1:50.

25.

405406



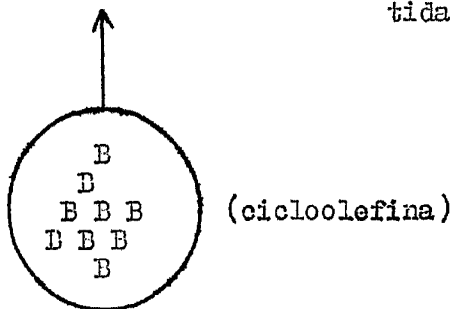
Para la reacción con nueva cicloolefina, en lugar de utilizar cualquiera de los disolventes que se han detallado antes es posible utilizar también como disolvente la propia cicloolefina. En este caso, se hace disolver

5. el polialquenámico de partida en la cicloolefina elegida para la reacción y se añaden los componentes catalíticos. Las reacciones para obtener copolialquenámicos secuenciales se realizan de ordinario a temperaturas comprendidas entre -50 y +80°C, y preferentemente entre -30 y +50°C.

10. La reacción que lleva a los copolialquenámicos conformes a este invento puede ilustrarse así (A son las unidades monoméricas del homopolialquenámico de partida y B son las moléculas cicloolefínicas):

A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A (homopolialquenámico de partida)

15.



A-A-A-A-A-A-B-B-B-B-B-B-A-A-A-A-A-A-A-A (copolialquenámico secuencial resultante)

20. En calidad de homopolialquenámico de partida se utilizan preferentemente 1,4-polibutadieno (polibutenámico) polipentenámico, polioctenámico, polidecenámico o polidodecenámico. Dichos polímeros pueden ser lineales con grupos terminales debidos a reguladores del peso molecular, o bien pueden tener la estructura de macrociclos, en los

- 10
405406



que no existen grupos terminales.

- Las cicloolefinas para introducir en la cadena polimérica se eligen normalmente entre el ciclopenteno, el ciclohepteno, el cicloocteno, el ciclónoneno, el ciclodeceno, el cicloundeceno y el ciclododeceno, el 1,5-ciclooctadieno, el 1,5-ciclodecadieno y el 1,5,9-ciclododecatrieno. Las olefinas preferidas son el ciclopenteno, el ciclohepteno, el cicloocteno, el ciclododeceno, y el 1,5-ciclooctadieno.
- 5.
10. La relación entre el polialquénmero de partida y la cicloolefina (o las cicloolefinas) para introducir en la cadena se elige generalmente entre 1:0,2 y 1:100, y de preferencia entre 1:0,5 y 1:20 (partes en peso).
- El peso molecular del polialquénmero de partida se elige apropiadamente en el intervalo comprendido entre 10.000 y 2.000.000, y de preferencia entre 20.000 y 1.000.000. Para regular el peso molecular del copolialquénmero secuencial, pueden añadirse a la mezcla de reacción pequeñas cantidades de una olefina acíclica o de un dieno acíclico, en la proporción de 0,001 al 1% molar, y preferentemente de 0,005 a 0,5% molar, respecto a los moles de base de polialquénmero.
- 15.
- 20.
- Los ejemplos que siguen tienen por objeto ilustrar el invento, sin limitarlo.
25. Ejemplo 1
- En un matraz de tres cuellos provisto de agitador, admisión de nitrógeno y admisión para reactivos se introducen, en atmósfera de nitrógeno seco:
- 10 g de trans-polipentenámero (con grupos terminales

405406



572

- vinílicos y propenílicos, originados de la modificación del peso molecular con 1-buteno), cuyos enlaces dobles son en el 55% del tipo trans y en el 15% del tipo cis y cuya viscosidad intrínseca en tolueno a 30°C es de 1,8 dl/g
5. y
300 cc de ciclohexano anhidro.
Se agita todo hasta la disolución del polímero y, con agitación intensa, se añaden:
10. 0,5 milimoles (10 cc de una solución 0,05 molar en benceno) de hexacloruro de tungsteno y
0,5 milimoles de etanol anhidro.
Después de enfriar hasta 0°C, se añaden:
2,5 milimoles de cloruro de dietil-aluminio y
15. 80 cc de cicloocteno anhidro.
Se lleva todo despacio hasta 20°C y se le mantiene en agitación intensa por 10 horas.
Se interrumpe la reacción por adición de 10 cc de una mezcla de benceno:metanol:N-fenil-beta-naftilamina en la relación de 50:10:1 (en peso). Se precipita el polímero vertiendo la mezcla en 1500 cc de metano, se separa el polímero y se seca. Se lo vuelve a disolver en 200 cc de benceno y se precipita una vez más con un litro de metanol. El polímero purificado se seca en vacío a la
20. temperatura del ambiente.
Se obtienen así 15 g de un copolialquénamero secuencial sólido y elástico, cuya composición (determinada por análisis radioquímico) corresponde a 61% en peso de unidades pentanaméricas y 39% en peso de unidades octenám-
- 25.

405406



5. mericas. Los enlaces dobles son en el 80% del tipo trans y en el 20% del tipo cis. La viscosidad intrínseca en tolueno a 30°C es de 1,5 dl/g. El análisis por rayos X muestra la ausencia de homopolímero. La ozonización parcial y la demolición reductiva subsiguiente de los ozoniuros muestra que el copolímero está constituido por secuencias de octenámico y pentenámico que tienen una longitud media de unas 20 unidades monoméricas.

10. El polímero demuestra tener dos transiciones del primer orden en 10°C aproximadamente y 45°C aproximadamente.

Ejemplo 2

15. La prueba se efectúa como en el Ejemplo 1, pero utilizando únicamente 40 cc de cicloocteno, en lugar de 80 cc.

20. Se obtienen 12 g de un copolialquenámico secuencial blanco, sólido y elástico, constituido en el 78% en peso por unidades pentenámicas y en el 22% en peso por unidades octenámicas. Los enlaces dobles son en el 80% del tipo trans y en el 20% del tipo cis. La viscosidad intrínseca en tolueno a 30°C es de 1,7 dl/g.

25. La estructura del copolialquenámico secuencial se determina tal como está descrito en el Ejemplo 1. La longitud media de las secuencias pentenámicas es de unas 40 unidades monoméricas, mientras que la longitud media de las secuencias octenámicas es de unas 10 unidades monoméricas.

Ejemplo 3

En una instalación igual a la del Ejemplo 1 y



con el mismo método, se introducen:

- 20 g de poliheptenámico (de estructura semejante a la del polipentenámico del Ejemplo 1),
- 120 cc de ciclododeceno anhidro,
- 5. 1 milimol de WCl_6 ,
- 0,6 milimoles de peróxido de benzoílo y
- 4,8 milimoles de dicloruro de etil-aluminio.

La reacción se efectúa a 40°C, en 12 horas, y el polímero se purifica como en el Ejemplo 1.

- 10. Se obtienen 14 g de copolímero secuencial blanco, sólido y fibroso, constituido en el 45% en peso por unidades dodecenaméricas y en el 55% en peso por unidades heptenáméricas. Los enlaces dobles son en el 80% del tipo trans y en el 20% del tipo cis. La viscosidad intrínseca en tolueno a 30°C es de 1,2 dl/g. La estructura secuencial se determina como en el Ejemplo 1. La longitud media de las secuencias es de unas 30 unidades monoméricas.
- 15.

Ejemplo 4

Se vulcaniza el copolímero secuencial del Ejemplo

- 20. 2 con la receta siguiente:

(pcp = partes por 100 partes en peso de copolímero)

	copolímero del Ejemplo 2	100 pcp
	fenil-beta-naftilamina	1 "
	ácido esteárico	2 "
25.	óxido de zinc	5 "
	negro de humo HAF	50 "
	azufre	1,5 "
	disulfuro de mercaptobenzotiazol	1 "

La vulcanización se efectúa a 150°C en 40 minu-



tos.

Se obtiene así un caucho elástico de las características siguientes (a 23°C):

	resistencia a la tracción	295 kg/cm ²
5.	alargamiento en la rotura	430%
	módulo elástico a 300%	170 kg/cm ²
	resistencia a la laceración	46 kg/cm

Este caucho puede emplearse apropiadamente para la preparación de artículos técnicos, en particular para guarniciones,

REIVINDICACIONES

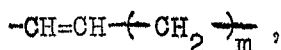
Descrito el objeto del presente invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patente italiana nº 27061 A/71 del 2 de Agosto de 1.971

15.

1. Procedimiento para preparar copolialquienámeros

de peso molecular alto y estructura secuencial constituidos por cadenas poliméricas en cuya extensión se alternan dos o más tipos de unidades alquienaméricas monoméricas, dispuestas en secuencias, una a la vez de cuyas unidades se halla en forma de homosecuencias largas, que generalmente comprenden de 5 a 1000 unidades monoméricas de la estructura general:

20.



25.

en la que

m es un número entero elegido entre 2, 3, 5, 6, 7, 8, 9 y 10,

las cuales cadenas están constituidas en el 85% en peso a



- lo menos por homosecuencias o bien por homosecuencias y heterosecuencias (secuencias formadas por unidades monoméricas distribuidas estadísticamente), caracterizado por hacerse reaccionar a temperatura comprendida entre -50°C y $+80^{\circ}\text{C}$ un homopolialquénamero o un copolialquénamero de estructura estadística o secuencial, de preferencia disuelto en un disolvente apropiado, con una o más cicloolefinas distintas de la cicloolefina o las cicloolefinas que constituyen el homopolialquénamero o el copolialquénamero, en presencia de un sistema catalítico obtenido por mezcla de:
5. A) una sal de un metal de transición elegido entre el tungsteno, el molibdeno, el renio, el tantalio, el niobio, el titanio y el zirconio;
 10. B) de preferencia, pero no necesariamente, un compuesto oxigenado que contenga a lo menos un enlace de O-O, O-H, C=O, C-O-C o N=O;
 15. C) un compuesto metaloorgánico, un hidruro metálico, una amida metálica o un haluro de un metal perteneciente a cualquiera de los grupos I, II, III o IV del Sistema Periódico de los Elementos,
 20. estando la relación molar entre el componente A y el componente B comprendida entre 1:0,1 y 1:10 y estando la relación molar entre el componente A y el componente C comprendida entre 1:0,3 y 1:50.
 25. 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por actuarse en presencia de un sistema catalítico constituido por hexacloruro de tungsteno, etanol anhidro y cloruro de dietil-aluminio.
 3. Procedimiento según la reivindicación 1, carac-

A



terizado por actuarse en presencia de un sistema catalítico constituido por hexacloruro de tungsteno, peróxido de benzoílo y dicloruro de etil-aluminio.

5. 4. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que los copolialquenámeros de estructura secuencial formados, están constituidos fundamentalmente por homosecuencias de polipentonámero alternadas con homosecuencias de polioctenámero.

10. 5. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que los copolialquenámeros de estructura secuencial formados, están constituidos fundamentalmente por homosecuencias de poliheptenámero alternadas con homosecuencias de polidodecenámero.

15. 6. Procedimiento para preparar copolialquename-
ros de peso molecular alto y estructura secuencial.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva, que consta de 16 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid a 1 de Agosto de 1.972

p.a.

JAIMÉ BERN

Firmado: JOSE L. MORA

A