

427.703



PATENTE DE INVENCION

Ref: Le A 15 138-Sp.

8085 // 108F

*Memoria Descriptiva*

sobre:

Procedimiento para la obtención de composiciones catalíticas.

=====

*Solicitante:* BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente en  
Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.

=====

La polimerización por apertura de anillo de ciclolefinas, empleando catalizadores que contienen compuestos de tungsteno o molibdeno, para la obtención de polímeros insaturados de cadena abierta, ya es conocido. Así, en la patente US 3.492.245 se propone para este objeto el catalizador compues



inter alia, de

- a) sales de molibdeno o tungsteno
- b) alcoholes y
- c) compuestos de órgano aluminio.

5. Según la publicación alemana DOS 1.770.491 los 2-halóalcoholes se emplean en combinación con sales de tungsteno y compuestos de órgano aluminio para obtener un inesperado aumento de la actividad del catalizador y mejoras considerables en la realización industrial del procedimiento. Por ejemplo, cuando  $WCl_6$  se hace reaccionar con 2 - clo
10. roetanol en tolueno, se obtienen compuestos de tungsteno fácilmente solubles que son indefinidamente estables en esta solución a pesar de que el  $WCl_6$ , por sí mismo, solo se disuelve difícilmente en tolueno y los productos de reacción de  $WCl_6$  con alcoholes insustituídos, por ejemplo, etanol, se descomponen en solución de tolueno ya después de pocas horas bajo disociación de oxiclورو de tungsteno.
- 15.

Las sales de molibdeno, por ejemplo  $MoCl_5$ , no se pueden reaccionar con 2-cloroalcoholes, por ejemplo, 2-cloroetanol, en tolueno. No se obtienen soluciones homogéneas y estables. En combinación con los compuestos de alquilaluminio, estas soluciones forman catalizadores con una actividad moderada para la polimerización por apertura de anillo de cicloolefinas. El empleo de compuestos de molibdeno en lugar de compuestos de tungsteno, sin embargo, suponiendo que tenga la misma actividad catalítica, aportan considerable ventajas industriales.

- 20.
- Un objeto de la presente invención es hallar compuestos de
25. molibdeno que sean totalmente solubles en disolventes inertes, orgáni-



5. eos, e indefinidamente estables a temperatura ambiente y que, después de activar con compuestos de organo aluminio proporcionen catalizadores de alta actividad para la polimerización por abertura de anillo de cicloolefinas. Este problema se ha resuelto ahora mediante reacción de haluros u oxihaluros de molibdeno con 2 - haloalcoholes bajo exclusión de disolventes o disolventes clorados que sean inertes con respecto a los compuestos de molibdeno y en los cuales los compuestos de molibdeno sean solubles en como mínimo 0,01, preferentemente 0,02 m.

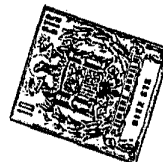
10. La presente invención se refiere, por lo tanto, a un procedimiento para la obtención de un catalizador para la polimerización y copolimerización de cicloolefinas que contengan 4, 5, 7 o más átomos de carbono de anillo y que tengan como mínimo un doble enlace olefinico - en el anillo, a partir de

15. a) como mínimo un haluro u oxihaluro de molibdeno, preferentemente molibdeno en el estado de oxidación más 5,

b) como mínimo un 2-haloalcohol y

20. c) como mínimo un compuesto de alquilaluminio, en una proporción molar entre a:b = 1 : 1 a 1 : 10 y a : c = 1 : 0,5 a 1 : 30, caracterizado - porque el haluro u oxihaluro de molibdeno y el 2-haloalcohol se hacen reaccionar, bajo exclusión de disolventes, o en presencia de disolventes clorados, que sean inertes con respecto a la sal de molibdeno y en los cuales la sal de molibdeno sea soluble para formar una solución como mínimo 0,01 molar, y se agrega el compuesto de alquilaluminio, en caso dado en presencia de monómeros.

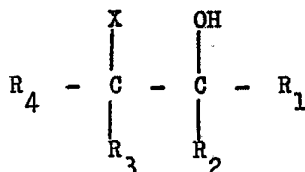
25. La invención se refiere asimismo a un procedimiento para la



5. polimerización de cicloolefinas con 4, 5, 7 o más miembros de anillo - con catalizadores de a), b) y c) que hayan sido preparados por reacción de haluro o oxihaluro de molibdeno o 2-halo-alcoholes, bajo exclusión de disolventes o en presencia de disolventes clorados, que sean inertes con respecto a la sal de molibdeno y en los cuales la sal de molibdeno sea soluble para formar una solución como mínimo 0,01 molar, seguido de la adición de alquilaluminio.

A continuación se indican ejemplos de componentes catalíticos que pueden ser empleados:

10. a) haluros u oxihaluros de molibdeno, tales como  $\text{MoCl}_5$ ,  $\text{MoOCl}_3$   
b) 2-haloalcoholes de fórmula general



15. en la que X significa cloro, bromo o yodo;  $\text{R}_1$  y  $\text{R}_2$  que son iguales o diferentes, significa hidrógeno, alquilo, arilo o alquilarilo;  $\text{R}_3$  y  $\text{R}_4$  que son iguales o diferentes, significan cloro, bromo, yodo, hidrógeno o alquilo, arilo o alquilarilo; y  $\text{R}_1$  y  $\text{R}_3$  o  $\text{R}_2$  y  $\text{R}_4$  pueden estar enlazados entre sí formando un anillo hidrocarburo de 5 miembros o más. Los
20. grupos alquilo son particularmente aquellos con 1 a 6 átomos de carbono, los grupos arilo aquellos con 6 - 10 átomos de carbono y los grupos alquilarilo una combinación de los dos. Cuando  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$ ,  $\text{R}_3$  y  $\text{R}_4$  significan grupos hidrocarburo, pueden estar parcial o totalmente halogenados. Ejemplos son: 2-cloroetanol, 2-bromoetanol, 2-yodoetanol, 1,3-
25. dicloropropanol-2, 2, 3-dibromopropanol-1, 2,2,2-tricloroetanol, 2-clo



rociclohexanol, y 2-clorociclopentanol.

Por razones de economía se da preferencia al 2-cloretanol.

c) compuestos de alquilaluminio, tales como

5. 1) trialquilaluminio (preferentemente con 1 - 6 átomos de carbono por grupo alquilo, por ejemplo,  $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ ,  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  o  $\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$ ,
- 2) haluros de dialquilaluminio (preferentemente cloruros y bromuros, - preferentemente con grupos alquilo  $\text{C}_1-\text{C}_6$ ), por ejemplo,  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$  o  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Br}$ .
10. 3) dihaluros de alquilaluminio (preferentemente cloruros y bromuros, - preferentemente con grupos alquilo  $\text{C}_1-\text{C}_6$ ), por ejemplo  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2$ .
- 4) los así llamados sesquihaluros de aluminio, esto es, mezclas equimolares de productos de (2) y (3), por ejemplo,  $(\text{CH}_3)_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$  o  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ .
- 0 los eteratos de los compuestos de aluminio arriba mencionados.

15. Según la invención, los componentes a) y b) de los catalizadores de polimerización se reaccionan entre sí, preferentemente a -30 hasta  $20^\circ\text{C}$ , hasta que haya cesado el desarrollo de haluro de hidrógeno. Esta reacción se efectúa preferentemente bajo exclusión de disolventes, aunque se pueden emplear disolventes que sean inertes con respecto a las sales de molibdeno y en las cuales las sales sean suficientemente
20. solubles. Didolventes adecuados para esta finalidad, son, por ejemplo, clorobenceno, 1,2-diclorobenceno, cloruro metilénico y cloroformo.

25. Los disolventes no halogenados y no polares, tales como benceno, tolueno o tetracloruro de carbono, son inadecuados para la reacción, bien porque los compuestos de molibdeno son insuficientemente solubles en estos disolventes o porque la reacción no toma el curso deseado.



Después de terminar la reacción entre los componentes a) y b) se pueden emplear los disolventes usuales para la polimerización -- por abertura de anillo, por ejemplo, también tolueno o benceno, bien -- para diluir las soluciones o bien para la polimerización.

5. La polimerización por abertura de anillo se efectúa generalmente en solución, si bien se puede efectuar también sin disolventes -- de manera que solamente pequeñas cantidades de disolventes sean introducidas en el sistema con los componentes a) y b). Los componentes empleados para el proceso de polimerización pueden ser disolventes alifáticos tales como pentaño, hexano, heptano o isooctano, disolventes cicloalifáticos, tales como ciclopentano o ciclohexano, disolventes aromáticos, tales como benceno, tolueno o xileno, disolventes clorados, -- tales como cloruro metilénico, cloroformo o clorobenceno.

10. Los monómeros se pueden usar como soluciones al 5 - 50% en dichos disolventes. Se da preferencia al empleo de una concentración -- del monómero de un 15 al 30%.

15. El procedimiento se realiza generalmente mediante adición del compuesto de alquilaluminio c) y el compuesto de molibdeno de a) y b) a una solución del monómero o de los monómeros en un disolvente adecuado y dejando que se desarrolle la polimerización. No es necesario preparar el catalizador por separado. La polimerización se efectúa bajo -- una atmósfera de gas inerte, por ejemplo, nitrógeno, tal y como es usual cuando se emplea catalizadores mixtos organometálicos.

20. La secuencia bajo la cual se agregan los componentes catalíticos no es crítica, si bien el compuesto de aluminio se agregará pre-

25.



ferentemente antes que el compuesto del molibdeno. La temperatura bajo la cual se prepara el catalizador puede ser de  $-80$  a  $50^{\circ}\text{C}$  y será preferentemente de  $-20$  a  $30^{\circ}\text{C}$ . La temperatura de polimerización puede ser de  $-40$  a  $40^{\circ}\text{C}$  y es preferentemente de  $\pm 0^{\circ}\text{C}$  a  $20^{\circ}\text{C}$ . El tiempo de polimerización depende de las condiciones seleccionadas y es generalmente de 1 a 5 horas. De esta manera, se obtienen grados de conversión de hasta un 70% y más. Tampoco con rendimientos más elevados, se presenta una formación de gel.

Los pesos moleculares se pueden variar mediante la elección adecuada de los componentes catalíticos o composición de los catalizadores. Tiene sin embargo preferencia el regular los pesos moleculares en forma conocida mediante adición de olefinas copolimerizables. Así, los pesos moleculares de los polímeros se reducen mediante la adición de pequeñas cantidades de olefina de cadena abierta, por ejemplo, buteno-1, mientras la adición de diolefinas bicíclicas, por ejemplo, norbornadieno, causa un aumento del peso molecular acompañado de ramificación de cadena. Cuando se haya alcanzado el grado de conversión deseado se puede parar la polimerización, por ejemplo, mediante la adición de alcoholes, ácidos carboxílicos y/o aminas. Los polímeros se pueden estabilizar contra el oxígeno mediante adición de antioxidantes conocidos, por ejemplo, fenil- $\beta$ -naftilamina, 2,6-di-terc.-butil-4-metilfenol, 2,2'-dihidroxi-3,3'-di-terc.-butil-5-5'-difenil-dimetilmetano en cantidades de un 0,1 a 3%.

Los polímeros se pueden aislar en forma conocida, por ejemplo, por precipitación con un alcohol o destilación de vapor.



El proceso de polimerización aquí descrito tiene considerables ventajas sobre el arte previo.

5. Como el molibdeno tiene solo aproximadamente la mitad del peso atómico del tungsteno, los polímeros obtenidos según la presente invención se caracterizan por su reducido contenido en ceniza. Además, - debido a la menor cantidad de metal de transición empleado, se disminuye considerablemente la contaminación de las aguas residuales, o bien su purificación.

10. Los polímeros obtenidos según la invención son principalmente polímeros similares a caucho que se pueden procesar en forma conocida, pudiéndose obtener, por ejemplo, vulcanizados que tienen excelentes propiedades, con ayuda de los sistemas de vulcanización que contienen azufre. Se debe destacar especialmente la alta elasticidad y la elevada resistencia a la abrasión.

15. Ejemplo 1

a) Reacción de  $\text{MoCl}_5$  con 29 cloroetanol

Proporción molas 1 : 5

20. 5,47 g (20 mmol) de  $\text{MoCl}_5$  se hacen reaccionar con 8,05 g (100 nmoles) de 2-cloroetanol, a  $0^\circ\text{C}$ , en un recipiente dotado de agitador, bajo exclusión de oxígeno y humedad y la temperatura se aumenta a  $20^\circ\text{C}$  en el transcurso de 1 hora. El cloruro de hidrógeno formado en la reacción, se retira mediante una corriente de nitrógeno.

25. El  $\text{MoCl}_5$  se disuelve completamente formando una solución intensamente coloreada de verde. Después de 6 horas a  $20^\circ\text{C}$ , se diluye la solución a 0,1 molar.



b) Polimerización

5. 600 g de tolueno y 200 g de ciclopenteno se introducen en un recipiente provisto de agitador y, bajo exclusión de oxígeno y humedad, se agrega a 25°C, bajo nitrógeno, una mezcla de 1,2 mmoles de cloruro de dietilaluminio y 1,8 mmoles de  $\delta, \delta'$ -diclorodibutiléter.

Al agregar 6 cc de la solución preparada bajo a) (0,6 mmoles de Mo) se inicia la polimerización inmediatamente, según se puede apreciar por el aumento de la viscosidad de la solución. La temperatura de polimerización se mantiene mediante enfriamiento a 25°C. La polimerización se para después de 3 horas mediante adición de una mezcla de 1,5 g de tri-n-butilamina, 0,5 g de 2,2'-dihidroxi-3,3'-di-terc.-butil-5,5'-dimetil-difenilmetano, 3 g de etanol y 50 cc de tolueno. El polímero se aísla mediante precipitación con etanol y se seca en vacío a 50°C. La conversión después de 3 horas es de 131 g, es decir 65,5% de la teoría.  $[M]$  en tolueno a 25°C : 2,6.

10.

15.

% de dobles enlaces trans. (espectroscopia infrarroja): 79,3%.

Ejemplo 2

6.000 g de tolueno y 2.000 g de ciclopenteno se introducen en un autoclave de acero inoxidable a 25°C, en forma análoga al ejemplo 1). a esta mezcla se agregan primeramente 18 mmoles de monocloruro de dietilaluminio y después 60 cc de la solución preparada según 1 a). La conversión después de 3 horas es de 1.340 g, es decir 67% de la teoría.  $[M]$  en tolueno a 25°C : 2,8. % de dobles enlaces trans (espectros copia infrarroja) : 77,2%.

20.

25. Ejemplo 3 (ejemplo comparativo)



5. a) Reacción de MoCl<sub>5</sub> con etanol

Proporción molar: 1 : 5.

20 mmoles de MoCl<sub>5</sub> y 100 mmoles de etanol se hacen reaccionar como se ha descrito bajo 1 a). El compuesto de molibdeno se disuelve en forma de una solución intensamente verde pero contrario a 1 a) después de 24 horas, a 20°C, se inicia una deposición progresiva de cristales de manera que la solución no se puede emplear durante más de 12 horas.

10. b) Polimerización

1,5 mmoles de cloruro de dietilaluminio y 6 cc de la solución preparada según 3 a) (0,6 mmoles de Mo), se agregan, a 25°C, a 800 g de tolueno y 800 g de ciclopenteno en forma análoga al ejemplo 1 b). La conversión después de 3 horas es de solo 80 g, es decir 40% de la teoría.

[M] en tolueno a 25°C: 2,6.

% de dobles enlaces trans (espectroscopia infrarroja) : 79,5%

15. Ejemplo 4

a) Reacción de MoCl<sub>5</sub> con 2-cloroetanol

Proporción molar 1 : 3

20 mmoles de MoCl<sub>5</sub> y 60 mmoles de 2-cloroetanol se reaccionan como se ha descrito en el ejemplo 1. Después de 24 horas a 20°C se diluye la solución a una concentración 0,5 molar con tolueno.

20. b) Polimerización

Una mezcla de 260 cc de tolueno, 100 cc de ciclopenteno y 7,5 mg de buteno-1, se introduce en un recipiente de vidrio dotado de agitador. Se agregan 0,46 mmoles de dibutyleterato de cloruro de dietilaluminio seguido de 0,46 cc de la solución preparada bajo 4 a) (0,23 mmoles de

25.



Mo). La polimerización ha terminado después de 3 horas a 20°C, según se ha descrito en el ejemplo 1 b). La conversión después de 3 horas es de 50,7 g, es decir, 66,4% de la teoría.

[M] en tolueno a 25°C : 2,8.

5. % de dobles enlaces trans (espectroscopia infrarroja) : 80,1.

c) Polimerización

La solución de catalizador obtenido según 4 a) se pueden emplear para la polimerización durante más de 4 semanas. Los resultados obtenidos de la polimerización después de 4 semanas son idénticos a aquellos obtenidos bajo 4 b).

10.

Ejemplo 5

a) Reacción de MoCl<sub>5</sub> con 2-cloroetanol en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

Proporción molar : 1 : 3.

20 cc de MoCl<sub>5</sub> se suspenden en 10 cc de cloruro metilénico en un recipiente dotado de agitador como en el ejemplo 1 a) y, gota a gota, a 20°C, se agregan 60 mmoles de 2-cloroetanol en 5 cc de cloruro metilénico. Después de 6 horas a 20°C, la solución se ha diluido a 1-molar.

15.

b) Polimerización

La polimerización se efectúa como se ha descrito en el ejemplo 4 b) pero el componente de molibdeno empleado es 0,23 cc de la solución preparada bajo 5 a). La conversión, después de 3 horas, es de 50,2 g, es decir 65,9% de la teoría.

20.

[M] en tolueno a 25°C : 2,5.

% dobles enlaces trans (espectroscopia infrarroja) : 79,3.

25.

c) Polimerización



Se repite el ejemplo 5 b) pero empleando  $\delta$ ,  $\delta$  -diclorodibutyleterato de cloruro de dietilaluminio. La conversación, después de 3 horas, es de 53,3 g, es decir 69,8% de la teoría.

d) Polimerización

5. El ejemplo 5 b) se repite pero sin el buteno-1 y empleando el dibutyleterato de tricloruro de trietildialuminio. La conversión, después de 3 horas, es de 50,8 g, es decir 66,8% de la teoría.

[M] en tolueno a 25°C: 3,6.

% de dobles enlaces trans (espectroscopia infrarroja) : 80,3.

10. Ejemplo 6 (ejemplo comparativo)

Reacción de  $\text{MoCl}_5$  con terc.-butanol

20 mmoles de  $\text{MoCl}_5$  se hacen reaccionar con 60 mmoles de terc.-butanol como se ha descrito bajo 5 a). No se obtiene ninguna solución homogénea.

- 15.

- N O T A -

- 20.

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 Alemania, con fecha 27 de junio de 1.973, bajo el número P 23 32 563.5, 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 Inven

- 25.



ción por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COMPOSICIONES CATALITICAS; caracterizandose por lo siguiente:

5. 1º. Procedimiento para la obtención de composiciones catalíticas, caracterizado porque se hace reaccionar como mínimo un haluro o oxihaluro de molibdeno con al menos un 2-haloalcohol, bien bajo ausencia de disolvente o bien en presencia de como mínimo un disolvente clorado que sea inerte con respecto al compuesto de molibdeno y en el cual el compuesto de molibdeno sea soluble como mínimo para par una solución 0,01 molar; y después se agrega como mínimo un compuesto de órgano alu-  
10. minio.
- 2º. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que la proporción molar entre compuesto de molibdeno y haloalcohol es de 1 : 1 a 1 : 10 y la proporción molar entre el compuesto de molibdeno y el compuesto de órgano aluminio es de 1 : 0,5 a 1 : 30.
15. 3º. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque el compuesto de molibdeno se encuentra en su estado de oxidación + 5.
20. 4º. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el disolvente y/o monómero para la polimerización que se ha de realizar con el compuesto catalítico se agrega al producto de reacción del compuesto de molibdeno y el 2-haloalcohol antes que el compuesto de órgano aluminio.
- 5º. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el compuesto de molibdeno es  $MoCl_5$  ó  $MoOCl_3$ .
25. 6º. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1





a 5, caracterizado porque el 2-haloalcohol es 2-cloroetanol.

7<sup>a</sup>. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque el compuesto de órgano aluminio es un alquilo haloalquil-aluminio.

5. 8<sup>a</sup>. Procedimiento para la obtención de composiciones catalíticas, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta memoria consta de 14 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

20 SET. 1974

Madrid,

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT,

A. GOMEZ ACEGO Y RODEF

Firmado: L. Genta Fernández

10.

