

42952 1

PATENTE DE INVENCION

Lc A 15 234-Sp.

W 1500 3

Int. Cl.²: C 08 F

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA POLIMERIZACION CON ABERTURA DE
ANILLO DE OLEFINAS CICLICAS.-

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

Ya se conoce el polimerizar las olefinas cíclicas con catalizadores abridores de anillo de

- a) haluros de metales de los grupos VB o VIB del sistema periódico,
5. b) compuestos organometálicos de los metales de los grupos

IIA, IIIA y IVA del sistema periódico, y
c) en caso dado, co-catalizadores.

(Publicaciones alemanas DOS 1.770.491; 1.770.844 y
patente británica 1.010.860).

5. Por lo general, esta reacción de polimerización se efectúa con o sin un disolvente orgánico. El catalizador empleado puede estar "preformado", si bien estos se preparan preferentemente de sus constituyentes en presencia de los monómeros. En todos los procedimientos de polimerización conocidos de esta clase de las olefinas cíclicas se obtienen polímeros en forma de goma de estructura de polialquenamero que tienen una estrecha distribución del peso molecular. Desgraciadamente, las gomas que tienen una distribución de peso molecular estrecha son generalmente de difícil elaboración, mientras las gomas con distribución de peso molecular amplia son por lo general de fácil elaboración.
- 10.
- 15.

20. Existe, por lo tanto, la necesidad de polialquenameros con una ancha distribución del peso molecular que sean relativamente fáciles de elaborar.

- El objeto de la presente invención es, por lo tanto, un procedimiento para polimerización con abertura de anillo de olefinas cíclicas con catalizadores de
25. a) un haluro de metal de los grupos VB ó VIB del sistema periódico,
- b) un compuesto organometálico de un metal del grupo IIA, IIIA y IVA del sistema periódico y, en caso dado,
- c) un co-catalizador, en caso dado, en un disolvente orgánico inerte a una temperatura desde -70 a +60°C, que se caracteriza porque, durante o después de la polimerización,
- 30.

se agrega un compuesto conteniendo un enlace doble C=C en conjugación con un enlace doble C=O en presencia de un catalizador activo.

Los polialquenos obtenidos de esta manera tienen una mayor no-uniformidad

5.

(1) No-uniformidad
$$U = \frac{M_w}{M_n} - 1$$

$$M_w$$
 peso medio del peso molecular
$$M_n$$
 número medio del peso molecular

10.

y, por lo tanto, una mayor distribución del peso molecular que los productos obtenidos sin la adición. Su elasticidad Defo está por lo tanto ampliamente incrementada.

15.

Olefinas cíclicas especialmente adecuadas para el procedimiento son, en particular, las olefinas monocíclicas o dicitclicas con 1, 2 o más enlaces dobles C=C insustituídos, preferentemente en disposición no-conjugada. Tiene especial preferencia el empleo de ciclomonoolefinas con 5 ó de 7 a 12 átomos de carbono en el anillo, tales como ciclopentenos, cicloheptenos, ciclooctenos, ciclo-dodecenos, dienos monocíclicos, especialmente sin conjugar con 5 a 12 átomos de carbono en el anillo, tales como ciclopentadienos, ciclooctadienos o los correspondientes trienos cíclicos, tales como ciclo-dodecatrienos. También son adecuadas las olefinas policíclicas, tales como ciclo-dodecatrienos. También son adecuadas las olefinas policíclicas, tales como dicitclopentadieno, norborneno, norbornadieno, alquilidennorbornenos. También se pueden copolimerizar varios monómeros de la clase antes mencionada. Tiene especial preferencia el ciclopenteno.

20.

25.

30.

Los compuestos que tienen enlaces C=C en conjugación con enlaces CO, empleados según la presente invención

para ampliar la distribución del peso molecular y aumentar la elasticidad Defo son, en particular, los ácidos mono- y policarboxílicos alifáticos α, β -insaturados, los anhídridos alifáticos α, β -insaturados y las cetonas alifáticas α, β -insaturadas y los derivados de estos compuestos. Los siguientes compuestos, por ejemplo, son adecuados: ácido acrílico y ácido metacrílico, sus ésteres de alquilo C_1-C_6 y sus nitrilos (por ejemplo, acrilato de metilo, acrilato de butilo, metacrilato de metilo o acrilonitrilo), ácido maléico, ésteres de ácido maléico (por ejemplo, maleinato de dietilo) y los anhídridos del ácido maléico, acroleína, metacroleína, vinilcetonas, divinilcetonas y ciclopentanonas.

La cantidad en que se agregan estos compuestos es generalmente de 0,1 a 10 % en peso, referido al monómero. En la mayoría de los casos, sin embargo, es suficiente un 0,1 a 1 % en peso. Así, un 0,1 % en peso de acroleína es suficiente para aumentar la no-uniformidad U de 11 a 15. En el contacto de la presente invención la no-uniformidad es el cociente del peso medio del peso molecular y el número medio reducido en 1.

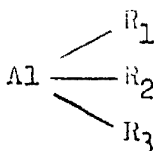
El efecto de estos aditivos es sorprendente ya que es sabido que la presencia de compuestos polares inhibe o hasta evita totalmente la polimerización de catalizadores mixtos organometálicos de la clase bajo consideración. Sorprendentemente no se presenta ninguna reducción significativa en la conversión cuando compuesto conteniendo un enlace doble C=C en conjugación con un grupo CO se agrega a la mezcla de polimerización después de la formación, pero antes de la desactivación, del catalizador organometálico. El compuesto se puede agregar durante este periodo, es decir,

prácticamente en cualquier estado del proceso de polimerización y, preferentemente, al final de la polimerización. El verdadero momento en el cual se agrega el compuesto es arbitrariamente seleccionable y generalmente está determinado por el tipo y la cantidad del compuesto agregado.

El procedimiento de polimerización mismo es conocido en principio. Por lo general el monómero se disuelve en un disolvente adecuado y los componentes del catalizador se agregan gradualmente. El monómero se emplea generalmente en forma de soluciones al 5 al 50 %, preferentemente en forma de soluciones del 10 a 30 %, en el disolvente orgánico. Ejemplos de disolventes adecuados comprenden los hidrocarburos alifáticos, tales como butano, pentano, hexano, isooctano o hidrocarburos cicloalifáticos tales como ciclohexano, así como también hidrocarburos aromáticos, tales como benceno, tolueno o xileno.

El componente (a) del catalizador, por ejemplo, el haluro del metal pesado, deberá estar presente en una cantidad de 0,1 a 10 mmoles por 100 g de monómero, preferentemente de 0,5 a 2 mmoles por 100 g de monómero. La proporción molar del componente catalizador (a) : (b) : (c) es generalmente de 1:0,5-15:0-10. La polimerización se efectúa generalmente a temperaturas de -70° a $+60^{\circ}\text{C}$, preferentemente a una temperatura de -20 a $+20^{\circ}\text{C}$.

Los catalizadores especialmente preferentes son las combinaciones de a) haluros de tungsteno o de tantalio, o los oxihaluros tales como WCl_6 , WBr_5 , WCl_4O , TaCl_5 , b) compuestos orgánicos del aluminio o del estaño, preferentemente los correspondientes a la fórmula general

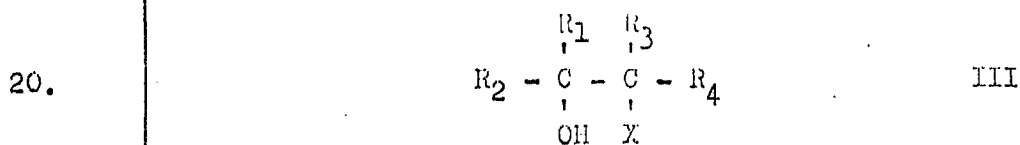


II

5. en la que R_1 significa un grupo alquilo con 1 a 12 átomos de carbono, R_2 significa un grupo alquilo con 1 a 12 átomos de carbono o halógeno (por ejemplo, fluor, cloro, bromo, iodo) y R_3 significa un grupo alquilo con 1 a 12 átomos de carbono, un grupo alcoxi con 1 a 12 átomos de carbono o halógeno (por ejemplo, fluor, cloro, bromo, iodo), o bien de fórmula
10. $\text{Sn}(\text{R})_4$, donde R significa un resto alquilo preferentemente con 1 a 6 átomos de carbono. Tienen especial preferencia el aluminio trietilico, aluminio trioctílico, aluminio triisobutílico, cloruro dietílico de aluminio, bromuro dietílico de aluminio, dicloruro etílico de aluminio, dietilo de etoxialuminio, tetractilo de estaño o tetrabutilo de
15. estaño.

Compuestos c) preferentes son:

1) los alcoholes halogenados correspondientes a la fórmula



20. en la que X significa cloro, bromo o iodo, R_1 y R_2 significan hidrógeno, cloro, bromo, iodo, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_6$, arilo $\text{C}_6\text{-C}_{12}$ o alquilarilo, R_3 y R_4 significan cloro, bromo, iodo, hidrógeno, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_6$, arilo $\text{C}_6\text{-C}_{12}$ o alquilarilo y donde
25. R_1 y R_3 junto con los átomos de carbono donde están situados pueden formar un anillo hidrocarburo con 5 o más miembros.

30. Tienen especial preferencia el 2-cloroctanol, 2-bromoetanol, 2-iodoetanol, 1,3-dicloro-2-propanol, 2-cloroci-

dole el isopropanol (Ensayo A). El resto se diluyó mediante adición de 150 cc de tolueno, se agitó durante 15 minutos y después se elaboró en la misma forma como descrito más arriba (Ensayo B).

5. El ensayo se repitió en igual forma, después se evacuó la mitad de la solución y se elaboró en la misma forma arriba descrita (Ensayo C). Al resto se agregaron 150 cc de una solución al 1% en peso de acroleína en tolueno y se agitó durante 15 minutos (1,0% de acroleína, referido al ciclopenteno) y se elaboró (Ensayo D).

10.

Los resultados figuran en la tabla 1:

Tabla 1

	Tolueno [M]	Elasticidad Defo	Dureza Defo	Conteni- do (%)	Acroleína	Conver- sion (%)
15.	Ensayo A	2.35	625	17	nada	85.0
	Ensayo B	2.30	625	18	"	85.5
	Ensayo C	2.20	550	18	79.3	"
	Ensayo D	2.29	850	26	80.3	0.1% 87.0

15.

En el ensayo B no se presenta ningún cambio de las propiedades del producto en relación con los ensayos A y C a pesar de diluir con tolueno y aumentar el periodo de polimerización en 15 minutos.

20.

La adición de acroleína (Ensayo D) mejora claramente los valores Defo al mismo tiempo que se aumenta muy ligeramente la viscosidad.

25.

Ejemplo 2

El ciclopenteno se polimeriza en la misma forma como descrito en el ejemplo 1 excepto que se agrega un 1% en peso de acroleína, basado en el ciclopentano (en solución en tolueno) 30 minutos después de comenzar la polimerización.

30.

5. La conversión de ciclopentano ascendió a un 71,0 %. La polimerización se realizó durante un periodo de tiempo total de 3 horas, y el polímero se elaboró a continuación en igual forma como descrito en el ejemplo 1. La transformación final ascendió a un 76,3 %, esto es, la adición de la acroleína durante la reacción de polimerización no la afecta en absoluto.

Ejemplo 3

10. 0,1 % de acroleína, basada en ciclopentano, se agrega a una mezcla de polimerización de la clase descrita en el ejemplo 1 antes de agregar los componentes del catalizador. La solución se tñó de rojizo. No se presentó polimerización.

Ejemplo 4

15. Una solución de polímero preparada según el ejemplo 1 se dividió, antes de desactivar el catalizador. Una mitad se elaboró directamente mientras un 0,1 % en peso de anhídrido maléico, basado en ciclopentano, se agregó en forma de una solución en tolueno a la otra mitad, seguido de
20. agitación durante 15 minutos y después se elaboró.

Transformación final: 85,7 %

Valores de la goma en bruto: *ML* Dureza Defo Viscosidad Defo

25. Sin anhídrido maléico	2,61	725	17
Con 0,1 % de anhídrido maléico	2,59	825	21

Ejemplo 5

30. El procedimiento es como en el ejemplo 4, excepto que se empleó acrilato de butilo (0,1 % basado en el ciclopentano) en lugar del anhídrido maléico.

Transformación final: 82 %

Valores de la goma en bruto	Dureza Defo	Elasticidad Defo
Sin acrilato de butilo	675	15
Con 0,2 % de acrilato de butilo	625	18

Ejemplo 6

5. 1450 cc de una solución al 20 % de ciclopenteno (CPE) en tolueno seco se introducen en un autoclave de 2 litros. Se agregaron sucesivamente el catalizador de tungsteno mencionado en el ejemplo (0,2 mmoles de W por 100 g de CPE), 0,1 mmoles de iodo por 100 g de CPE y 0,4 mmoles de cloruro dietílico de aluminio por 100 g de CPE, a temperatura ambiente. Después de un periodo de reacción de 3 horas se agregan 0,1 % de acroleína (referido al tolueno), disueltos en tolueno, seguido de agitación durante 15 minutos y después se elabora en igual forma como descrito más arriba (A). Como comparación, el ensayo se efectúa bajo ausencia de acroleína (B).

Adición de acroleína	ML-4/100°C	Dureza Defo	Elasticidad Defo
(A) 0,1 %	97	900	14
(B) nada	95	575	7

20.

Ejemplo 7

25. Una solución al 5 % en peso de acroleína en tolueno se agrega en forma continua a una solución de polímero obtenida de una instalación de polimerización de ciclopenteno continua en una cantidad de manera que estén presentes un 0,1 % en peso y 0,25 % en peso de acroleína respectivamente, basado en el ciclopenteno empleado. Después de haber estado en contacto con la acroleína durante un periodo de 30 minutos, la solución se desactiva en forma continua con una solución de etilendiamina acuosa. El polímero se aísla
- 30.

por coagulación en agua caliente y se seca en vacío a 70°C. Como comparación se efectúa un ensayo paralelo pero bajo ausencia de acroleína. Los resultados se muestran en la tabla 2.

5.

Tabla 2

Adición de acroleína	ML-4'	Defo	Mn ₅ 10 ⁵	Mw g/mol	U (Mw/Mn)-1
A) nada	100	600/6	0.189	2.33	11
B) 0.1 %	120	900/12	0.155	2.51	15
C) 0.25 %	136	1650/27	0.153	2.97	18

10.

N O T A

15.

Descrita suficientemente la naturaleza del invento así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteron su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a unas Solicitudes de Patente, presentadas en Alemania, bajo los números y fechas siguientes:

20.

P 23 43 093.5, de 25 de Agosto de 1.973 y P 23 43 680.8 de 27 de Septiembre de 1.973; 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 Invencción por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA POLIMERIZACION CON ABERTURA DE ANILLO DE OLEFINAS CICLICAS; caracterizándose por lo siguiente:

25.

1.- Procedimiento para la polimerización con abertura de anillo de olefinas cíclicas, caracterizado porque comprende: 1) la polimerización de la olefina cíclica en presencia de un catalizador que comprende: a) un haluro de

30.

5.

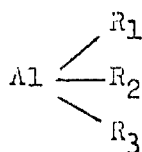
metal del grupo VB ó VIB del sistema periódico, b) un compuesto organometálico de un metal de los grupos IIA, IIIA y IVA del sistema periódico y c) en caso dado, un disolvente orgánico inerte a temperaturas de 970 a +6°C; y 2) agregar de un 0,01 a 10 % en peso, basado en el monómero empleado, de un compuesto conteniendo un enlace doble C=C en conjugación con un enlace doble C=O bien durante o después de la polimerización.

10.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el haluro de metal es un haluro u oxihaluro de tungsteno o tantalio.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque el compuesto organometálico corresponde a la fórmula general:

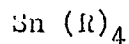
15.



20.

en la que R_1 significa un grupo alquilo con 1 a 12 átomos de carbono, R_2 significa un grupo alquilo con 1 a 12 átomos de carbono o halógeno, y R_3 significa un grupo alquilo con 1 a 12 átomos de carbono, un grupo alcoxi con 1 a 12 átomos de carbono o halógeno o bien corresponde a la fórmula:

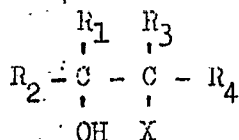
25.



en la que R significa un grupo alquilo con 1 a 6 átomos de carbono.

30.

4.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el co-catalizador es o bien 1) un alcohol conteniendo halógeno correspondiente a la fórmula:



5. en la que X significa cloro, bromo o iodo, R₁ y R₂ que pueden ser iguales o diferentes significan halógeno, cloro, bromo, iodo, un grupo alquilo con 1 a 6 átomos de carbono, un grupo arilo con 6 a 12 átomos de carbono o un grupo alquilarilo, y R₃ y R₄, que pueden ser iguales o diferentes, significan cloro, bromo, iodo, hidrógeno, un grupo alquilo con 1 a 6 átomos de carbono, un grupo arilo con 6 a 12 átomos de carbono o un grupo alquilarilo, y además R₁ y R₃ junto con el átomo de carbono a 1 cual están enlazados pueden formar un anillo hidrocarburo con 5 o más miembros o bien 2) un epóxido correspondiente a la fórmula general:
- 10.



- en la que R y R', que pueden ser iguales o diferentes, significan hidrógeno, un grupo alquilo con 1 a 6 átomos de carbono, un grupo alcoxi con 1 a 6 átomos de carbono o un grupo hidroxialquilo.
- 20.

5.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque la proporción molar de los componentes del catalizador a) : b) : c) es de 1:0,5 a 15: 0 a 10.

25. 6.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque la olefina cíclica es una olefina monocíclica o dicíclica en la cual el doble enlace C=C está en una disposición no conjugada.

30. 7.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque el compuesto conte-

niendo un enlace doble C=C en conjugación con un enlace doble C=O es un ácido alifático monocarboxílico o policarboxílicos α, β -insaturado, un aldehído alifático α, β -insaturado, una cetona alifática α, β -insaturada o un derivado de los mismos.

5.

8.- Procedimiento para la polimerización con apertura de anillo de olefinas cíclicas, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

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

10.

Madrid, 26 AGO. 1974

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.-

I. GÓMEZ ACEDO Y MODEJ

En su Firma: L. Gómez Fernández

