

349

Int. Cl.²: C08F

PATENTE DE INVENCION

Le A 15 609-Sp.

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE POLIMEROS CONTENIEN-
DO SILICIO.

Solicitante: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, re-
sidente en Leverkusen-Bayerwerk, República Fe-
deral Alemana.

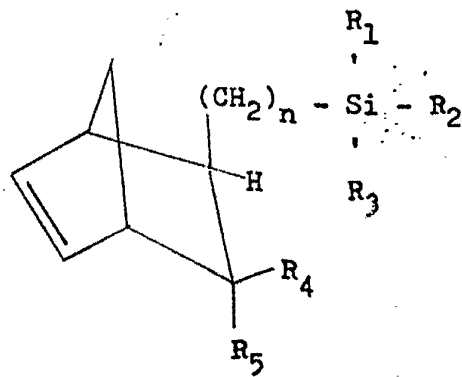
El objeto de la invención es un procedimiento pa-
ra preparar nuevos polímeros, que contienen agrupacio-
nes silano reactivas en la cadena polímera. Los nuevos
polímeros se obtienen por polimerización abridora de ani-
5 llo de norbornenos o derivados de norborneno, que están

sustituídos por grupos sililo. La copolimerización con otras cicloolefinas, tales como por ejemplo ciclopenteno, cicloocteno, norborneno y ciclooctadieno, conduce asimismo a polímeros, que contienen silicio.

5 Los monómeros se pueden obtener por reacción de ciclopentadieno con silanos insaturados.

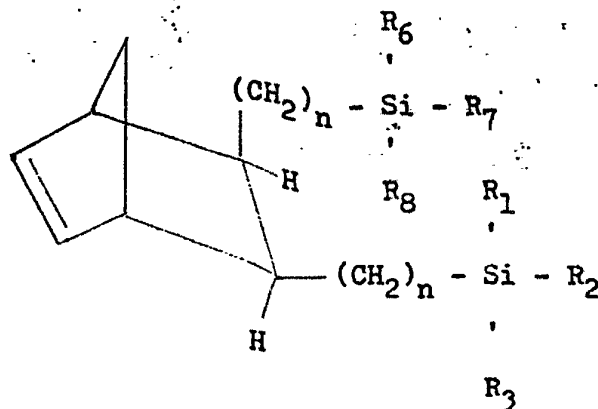
Monómeros adecuados para el procedimiento son los compuestos de fórmula

10



15

20



25

30

5 donde n es 0 a 10; R₁, R₂, R₃, R₆, R₇, R₈ significan alquilo C₁ - C₂₀, halógeno, tal como F, Cl, Br ó I, ó grupos alquilo, sustituidos una o varias veces por halógeno, tal como F, Cl, Br ó I, con 1 - 20 átomos de carbono y R₄ y R₅ significan hidrógeno ó alquilo C₁ - C₆. Todos los grupos alquilo son, con especial preferencia, grupos metilo o etilo; n es preferentemente 0.

10 Estos compuestos son conocidos. Ejemplos son: 5-triclorosililnorborneno-2; 5-diclorometilsililnorborneno-2; 5-trimetilsililnorborneno-2; 5-triclorosilil-6,6-dimetilnorborneno-2; 5-triclorosililmetilnorborneno-2; 5,6-bis-triclorosililnorborneno-2; 5,6-bis-trimetilsililnorborneno-2; 5,6-bis-diclorometilsililnorborneno-2; 5,6-bis-tribromosililnorborneno-2; 5,6-bis-dibromometilsililnorborneno-2.

15 El procedimiento de la presente invención para la obtención de polímeros que contienen agrupaciones silano reactivas en la cadena (lateral) se caracteriza porque una monocolefina bicíclica, de fórmula I ó II, sola ó en mezcla con otras cicloolefinas, se hace reaccionar, en un disolvente orgánico inerte, a - 60 hasta + 60°C, con un catalizador de a) un compuesto de renio, tantaló, molibdeno o tungsteno; b) un compuesto organometálico de un metal de los grupos Ia a IVa del sistema periódico (Handbook of
20 Chemistry and Physics edición 47* (1966), página B-3 Chemical Rubber Comp. Cleveland, Ohio) y c) en caso dado un co-catalizador.

25 Otras cicloolefinas adecuadas para la copolimerización son preferentemente aquellas con 5 ó 7 - 12 átomos de carbono, con uno o con varios anillos, que contienen
30

5 como mínimo en un anillo un enlace doble C=C, por ejemplo, ciclopenteno, cicloocteno, ciclooctadieno o norborneno. La proporción de monómeros, que contienen silicio, según la fórmula I y II puede ser de 0, 01 a 99 % en peso, preferen-
10 temente 0,01 a 5 % en peso, referido a la mezcla de monó-
meros total.

Catalizadores adecuados para el procedimiento se ob-
tienen de a) compuestos de los metales de transición re-
nio, tantaló, molibdeno y tungsteno; b) de compuestos or-
ganometálicos de los metales de los grupos Ia a IVa del
sistema periódico; c) y, en caso dado, cocatalizadores.

a) Es preferentemente: $TaBr_5$, $TaCl_5$, $ReCl_5$, $MoOCl_3$, $MoCl_5$,
15 WCl_5 , $WOCl_4$, dándose especial preferencia a los haluros de
tungsteno.

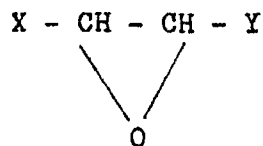
b) Es preferentemente un trialquilaluminio, dialquilhalu-
ro de aluminio, alquildihaluro de aluminio, alquilhaluro
de magnesio, alquillitio o tetraalquilestaño, conteniendo
los grupos alquilo preferentemente 1 - 8 átomos de carbo-
no y dándose preferencia como halógeno al cloro y bromo.

20 Ejemplos son: $Li(C_4H_9)$, $Mg(C_2H_5)_2$, $Al(C_2H_5)_3$, $Al(C_2H_5)_2Cl$,
 $Al(C_2H_5)Cl_2$, $Sn(C_2H_5)_4$, $Sn(C_4H_9)_4$.

Tienen preferencia los compuestos orgánicos del alu-
minio y del estaño.

25 La eficacia de los catalizadores mixtos organometá-
licos se puede aumentar aún mediante adición de cocataliza-
dores (c).

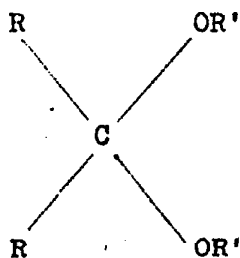
Como catalizadores entran en consideración: los epó-
xidos de fórmula general



5

donde X significa H, alquilo, arilo, aralquilo, Y significa hidrógeno, arilo, aralquilo, $-CH_2-Hal$ (Hal = F, Br, Cl, I) X e Y pueden estar también sustituidos, por ejemplo, por alquilo (CH_3-) y/o halógeno (Cl) o los acetales de fórmula general

10

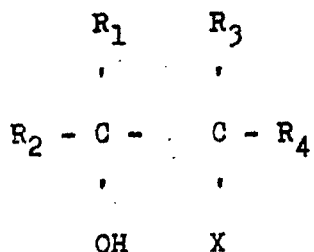


15

donde R significa hidrógeno, un resto alquilo, arilo o alquilarilo, en caso dado conteniendo halógeno (F, Cl, Br, I) y R' significa un resto alquilarilo, que en caso dado está sustituido por halógeno (F, Cl, Br, I) o los halógenoalcoholes de fórmula general

20

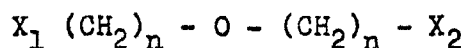
25



30

donde X significa F, Cl, Br o I, donde R_1 y R_2 pueden ser iguales o diferentes y significan hidrógeno, un resto alquilo, arilo o aralquilo, R_3 y R_4 pueden ser iguales o diferentes, y significan fluor, cloro, bromo, yodo, hidrógeno, alquilo, arilo, o aralquilo y donde R_1 y R_3 junto con los átomos de carbono, con los que están, pueden formar un anillo de carbono de 5 o de más miembros o los éteres de fórmula general

10



donde X significa H, F, Cl, Br, I y n puede ser de 0 a 10.

15

En los catalizadores, los grupos alquilo son preferentemente aquellos con 1 - 6 átomos de carbono, los restos arilo aquellos con 6 - 10 átomos de carbono y los restos aralquilo una combinación de ambos.

Ejemplos de estos catalizadores son:

20

óxido de etileno, óxido de propileno, epiclorohidrina, 2-cloroetanol, 2-bromoetanol, 2-fluoretanol, 2-yodoetanol, 2-clorociclohexanol, 2-clorociclopentanol, o-, m-, p-clorofenol, di-2-cloroetil-formal, dietilformal, dietiléter, dibutiléter, di(cloroetil)-éter.

25

La proporción molar preferente de los componentes catalizadores a : b, ó bien a : c, asciende de 1:0,5 a 1:15 ó bien de 1:0,3 a 1:10.

La cantidad de componente catalizador (a), es preferentemente de 0,05 a 2 mmoles, preferentemente 0,1 a 0,5 mmoles por 100 g de monómero.

30

En una forma de ejecución preferente del procedimiento de polimerización se hace reaccionar primeramente el com

ponente catalizador (a), preferentemente un haluro, con el cocatalizador (c) en solución 0,05 a 0,5 - molar en hidrocarburos, preferentemente en el mismo disolvente en el que se realiza la polimerización. Se obtienen entonces productos de reacción estables y fácilmente solubles en disolventes orgánicos.

Como disolventes para el procedimiento entran en consideración los hidrocarburos alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos, tales como por ejemplo, tolueno, cloruro metilénico, hexano y ciclohexano. Se da preferencia al ciclohexano.

El procedimiento de la presente invención se realiza en general como sigue:

los monómeros se disuelven generalmente en un disolvente inerte bajo exclusión de agua, compuestos H ——— acídicos y oxígeno. La concentración de los monómeros puede ser desde un 5 a 50 % y es preferentemente de un 5 a 20 %.

La proporción entre los norbornenos de sililo y la cicloolefina empleados puede variar entre amplios límites. Se pueden agregar un 1 a 99 % de cicloolefina no conteniendo Si. Se da preferencia a un 90 - 99 %. La temperatura de reacción es desde -60 a + 60°C, preferentemente de -30 a + 30°C.

Si el procedimiento se realiza en forma discontinua se agregará preferentemente primero el compuesto del elemento de transición (a) ó bien el producto de reacción de (a) y (c), y después el compuesto organometálico (b). La secuencia sin embargo no es crítica.

El procedimiento se puede realizar también en forma continua, por ejemplo en una serie de caldera de agitación

o en un tornillo sin-fín de reacción. La reacción se desarrolla sin evolución sustancial de calor. El tiempo de reacción puede ascender desde pocos minutos hasta algunas horas.

5 Los grupos silano, introducidos en el polímero por el procedimiento de la presente invención, se pueden seguir reaccionando según métodos conocidos. Así, la reacción de los enlaces Si-Cl con alcoholes conduce a los correspondientes grupos Si-OR.

10 La reacción con agua, por ejemplo, conduce bajo disociación de HCl a grupos -Si-O-Si y con ello al enlace de macromoléculas.

15 Esta reacción se puede dirigir también de manera que se formen productos sin reticular con alto peso molecular o también de manera que conduzca a una reticulación tridimensional.

20 La elaboración y el aislamiento de la polimerización se efectúa según métodos conocidos, por ejemplo, por precipitación con alcoholes alifáticos de la solución polimérica o por introducción de la solución polimérica en agua caliente.

25 Los polímeros de la presente invención se protegen contra el envejecimiento mediante adición de antioxidantes, por ejemplo, de fenoles estéricamente impedidos.

30 Los productos son cauchos que se pueden vulcanizar a través de los enlaces dobles C=C, en ellos contenidos, en la forma usual con sistemas sulfurados, pero además o en lugar de ello, también a través de las funciones reactivas en los átomos de Si.

 A través de estas funciones también es posible, por

ejemplo, un enlace químico de materiales de carga de silicato con el caucho, con lo que se mejoran decisivamente las propiedades de las así llamadas mezclas de caucho claras. Además se puede aumentar la adhesión del caucho a las fibras de vidrio o a los metales a través de estos grupos de silano reactivos.

Los polímeros de la presente invención se pueden elaborar a artículos conformados altamente elásticos.

Ejemplo 1

Se disuelven 10 g de 5-diclorometilsililnorborneno-(2) en 100 cc de tolueno y se mezcla con 0,1 mmoles del producto de reacción de WCl_6 con 2-cloroetanol en proporción 1:2 (denominado como $WCl_4(OC_2H_4Cl)_2$) y 0,2 mmoles de trietilaluminio. Se polimeriza durante 10 minutos a $-30^\circ C$. Después se para con una mezcla de amina y alcohol y el polímero se precipita en alcohol. Después de secar en vacío a $40^\circ C$, el rendimiento asciende a un 76 %.

Ejemplo 2

Se emplean 10 g de 5-triclorosililnorborneno-2. Por lo demás se procede como en el ejemplo 1.

El rendimiento asciende a un 86 %.

Ejemplo 3

Se disuelven 20 g de ciclopenteno en 20 mg de 5-diclorometilsililnorborneno-(2) en 150 cc de tolueno y se mezcla con 0,1 mmoles de $WCl_4(OC_2H_4Cl)_2$ y 0,2 mmoles de cloruro de dietilaluminio. Se polimeriza durante 1 hora a $-20^\circ C$. Después de la elaboración como en el ejemplo 1,

asciende el rendimiento a un 72 %. El valor η (medido en 25°C en tolueno) asciende a 3,58 (dl/g).

Ejemplo 4

5 Se disuelven 20 g de ciclopenteno con 20 mg de 5-triclorosililnorborneno-(2) en 150 cc de tolueno. Por lo demás se procede como en el ejemplo 3.

El rendimiento asciende a un 75 %

$$\eta = 3,92 \text{ (dl/g)}.$$

10 Ejemplo 5

Se disuelven 23 g de ciclopenteno y 5 g de 5-triclorosililnorborneno-2 en 60 cc de tolueno y se agregan, a -10°C, 0,1 mmoles de $WCl_4(OC_2H_4Cl)_2$ y 0,25 mmoles de Et_2AlCl . Se polimeriza durante 3 horas a -10°C. Después de parar con alcohol se precipita el polímero. El rendimiento asciende a un 79 %.

Ejemplo 6

20 Se mezclan 23 g de ciclopenteno y 5 g de 5-diclorometilsililnorborneno-2 en 60 cc de tolueno. Por lo demás se procede como en el ejemplo 5.

El rendimiento asciende a un 75 %.

25 Ejemplo 7

Se disuelven 10 g de 5-triclorosililnorborneno-2 en 100 cc de ciclohexano y se mezcla con 0,1 mmoles de WCl_6 , 0,2 mmoles de $(C_2H_5)_2O$ y 0,2 mmoles de $Sn(C_2H_5)_4$. Se polimeriza durante 4 horas a 0°C. Después se para con alcohol y se precipita el polímero. Después de secar as-

30

ciende el rendimiento a un 58 %.

Ejemplo 8

5 10 g de 5-diclorometilsililnorborneno-(2) se disuelven en 100 cc de ciclohexano. Por lo demás se procede como en el ejemplo 5.

El rendimiento asciende a un 76 %.

Ejemplo 9

10 Se disuelven 10 g de 5-diclorometilsililnorborneno-(2) en 100 cc de ciclohexano. Después se agregan 0,1 mmoles de una solución 0,05 molar de WF_6 en ciclohexano y 0,1 mmoles de tricloroetanol así como 0,2 mmoles de $Et_3Al_2Cl_3$.
15 Se polimeriza durante 3 horas a 25°C. Después de la elaboración (véase el ejemplo 1), el rendimiento asciende a un 82,5 %.

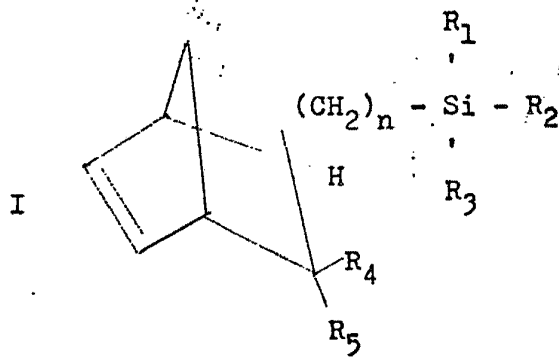
N O T A

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
25 constar que el invento corresponde a una solicitud de Patente presentada en la República Federal Alemana con el número P 24 10 912.4 de 7 de marzo de 1974 y con el número P 24 60 911.8 de 21 de diciembre de 1974, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios
30 Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esen

cia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre : PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE POLIMEROS CONTENIENDO SILICIO ; caracterizándose por lo siguiente:

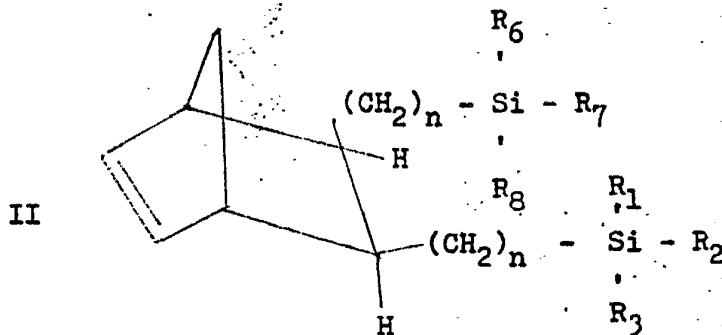
5. 1.- Procedimiento para la obtención de polímeros conteniendo silicio, caracterizado porque una monoolefina bicíclica de fórmula I ó II

10



15

20



25

30

donde n significa 0 a 10, R₁, R₂, R₃, R₆, R₇ y R₈ significan alquilo C₁-C₂₀, halógeno, tal como F, Cl, Br o I, ó grupos alquilo, una o varias veces sustituidos por halóge-

no, tal como F, Cl, Br, I, con 1 a 20 átomos de carbono y R_4 y R_5 significan hidrógeno o alquilo C_1-C_6 , sola o en mezcla con otras cicloolefinas, se polimeriza, en un disolvente orgánico inerte, a -60 hasta $+60^\circ C$, en presencia de

5

- a) un compuesto de renio, tantalio, molibdeno o tungsteno;
- b) un compuesto organometálico de un metal de los grupos Ia a IVa del sistema periódico y
- c) en caso dado un cocatalizador.

10

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la cicloolefina copolimerizable empleada tiene 5, 6 de 7 a 12 átomos de carbono y uno o varios anillos, como mínimo uno de los cuales contiene un doble enlace $C=C$.

15

3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque las cicloolefinas se seleccionan entre ciclopenteno, cicloocteno, ciclooctadieno y norborneno.

20

4.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque se emplea de un 0,01 a 99 % en peso, basado en la mezcla de monómeros, de compuestos correspondientes a las fórmulas (I) y (II).

5.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque se emplea de un 0,01 a un 5 % en peso.

25

6.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el componente (a) del catalizador se selecciona entre $TaBr_5$, $TaCl_5$, $ReCl_5$, $MoOCl_3$, $MoCl_5$, WCl_5 , WCl_6 y $WOCl_4$.

30

7.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque el componente (b) del catalizador se selecciona entre $Li(C_4H_9)$, $Mg(C_2H_5)_2$,

$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$, $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2$, $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ y $\text{Sn}(\text{C}_4\text{H}_9)_4$.

5 8.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque el componente (c) del catalizador se selecciona entre óxido de etileno, óxido de propileno, epiclorhidrina, 2-cloro-etanol, 2-bromo-etanol, 2-fluor-etanol, 2-yodo-etanol, 2-clorociclohexanol, 2-clorociclopentanol o-, m-, y p-clorofenol, di-2-cloroetilformal, dietilformal, dietiléter, dibutiléter, y di-(cloroetil)-éter.

10 9.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque la proporción molar entre los componentes del catalizador (a) : (b) es de 1:0,5 a 1:15 y la de (a) : (c) es de 1:0,3 a 1:10.

15 10.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque la cantidad del componente (a) del catalizador es de 0,05 a 2 mmoles por 100 g de monómero.

20 11.- Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque se emplean 0,1 a 0,5 mmoles del componente (a).

25 12.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque la polimerización se efectúa a una temperatura de -30 a +30°C.

13.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado porque el disolvente es ciclohexano.

30 14.- Procedimiento para la obtención de polímeros conteniendo silicio, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 15 hojas escritas a máquina
por una sola cara.

Madrid,

- 6 MAR. 1975

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

I. GOMEZ ACEBO Y MOJER
p. p. Firmador: L. Gasta Fernández

