



In. 008F

436084

PATENTE DE INVENCION

SCC 552

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE POLIMEROS FINAMENTE
DIVIDIDOS DEL BICICLO [2.2.1]HEPTENO-2 Y DE SUS DERI-
VADOS DE SUSTITUCION.

Solicitante: SOCIETE CHIMIQUE DES CHARBONNAGES, entidad francesa,
residente en, Tour Aurore, Paris-Défense, COURBEVOIE,
Hauts-de-Seine, Francia.

La presente invención se refiere a un procedimien-
to para la obtención de poli(biciclo [2.2.1]hepteno-2)
igualmente denominado polinorborno y sus derivados de
sustitución.

5

Se sabe que el biciclo [2.2.1]hepteno-2 (norbor-



5 neno) y sus derivados de sustitución con cadenas laterales cortas pueden polimerizarse por abertura del ciclo en presencia, como catalizadores, de compuestos de metales nobles y de un cuerpo reductor tal como un alcohol o incluso en presencia de un compuesto de tungsteno con un compuesto que
10 tenga al menos un enlace metal-hidrocarburo. Tal polímero puede servir de constituyente principal macromolecular para la obtención de composiciones elastómeras por combinación con un compuesto poco volátil con punto de congelación inferior a -30°C tal como un éster o una mezcla de hidrocarburo. Este tipo de composición se ha descrito en la patente francesa n^o 1.536.305, su certificado de adición n^o 94.571 y en la patente francesa n^o 1.599.185. Sin embargo, cuando se polimeriza el biciclo [2.2.1] hepteno-2 o sus
15 derivados de sustitución según los métodos conocidos o los descritos en las patentes citadas anteriormente, se obtiene una masa compacta más o menos difícil de moler y secar y más o menos difícil de mezclar con compuestos tales como ésteres o hidrocarburos.

20 Ahora bien, la presente invención se refiere a un procedimiento que permite obtener, de forma simple y económica, directamente polinorborenos suficientemente divididos como para poder mezclarse ulteriormente, sin dificultad, con los constituyentes necesarios para obtener composiciones elastómeras.
25

El procedimiento según la invención se caracteriza porque se polimeriza, de forma incompleta, biciclo [2.2.1] -hepteno-2- por la técnica de polimerización por abertura del ciclo, en presencia de un catalizador apropiado, trabajando bajo presión y, eventualmente, en presencia de una
30



cantidad de disolvente superior a la que entra en la fórmula del propio catalizador y porque se disminuye brutalmente la presión a una temperatura superior al punto de evaporación de los constituyentes de la mezcla reaccional bajo la nueva presión elegida, lo que provoca una expansión y un secado al menos parcial del polímero.

Según una realización preferente, la polimerización y el secado se efectúa en una extructura, preferentemente una extrusora de doble husillo que posea zonas de polimerización, de expansión y de secado.

Según una variante preferida, se ajusta, para una gama de temperaturas y de presiones y para una cantidad de catalizador dadas, los caudales de monómeros y eventualmente de disolvente de modo que la cantidad de materias volátiles (monómeros y disolvente) que abandonan la zona de polimerización, represente entre el 50 y el 100 % de la masa de polímero obtenido. De este modo se puede regular, para un dispositivo dado, la finura de la granulometría y la densidad aparente del polímero jugando con la cantidad de monómero residual y de disolvente de partida.

El procedimiento de la invención puede ponerse en práctica por cargas separadas o en continuo.

Los ejemplos siguientes podrán mejor de manifiesto el alcance y el interés de la invención. En todos estos ejemplos, se ha utilizado una extrusora de doble husillo que comprende al menos una zona de polimerización en la que se ha mantenido la presión entre 3 y 7 bares y la temperatura entre 100 y 160°C y al menos dos zonas de expansión y de secado a 140-180°C. En el caso de dos zonas de expansión y de secado, la primera se mantuvo a la presión



atmosférica, la segunda a 350-400 TOR, estando aislada cada zona por un tapón polímero. El catalizador al cloruro de rutenio en solución en n-butanol era un catalizador comercial ($\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$).

5

Ejemplo 1

Una extrusora doble husillo, de diámetro 53 mm, se separa en varias zonas de la forma siguiente:

10 - 2/5 de la longitud en zona de polimerización terminada por tres elementos con peso invertido, provisto cada uno de dos ranuras, decaladas de un elemento al otro, y seguidos de elementos trituradores,

15 - 1/5 de la longitud en zona de desgasificación a presión atmosférica, estando terminada esta zona por un elemento de compresión constituido por trituradores,

- 2/5 de la longitud en zona de desgasificación bajo vacío.

20 Las zonas 2 y 3 están provistas de pozos de desgasificación dirigidos hacia condensadores. Estas zonas se mantienen a 160-170°C aproximadamente.

25 Se inyecta en la primera zona por una parte 23 Kg/h de una mezcla de 100 partes de norborneno y de 15 partes de n-butanol y, por otra parte, 1200 cm^3/h de solución de $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ comercial en n-butanol a una concentración de 1 mg/cm^3 .

30 Tras polimerización y secado, se obtienen 14 Kg/h de polinorborneno que contiene menos de 0,5 % de materias volátiles de densidad aparente 0,3 con relación al polinorborneno mazizo. El grado de conversión es del 70 % para un consumo de 60 mg de catalizador por Kg de monómero.



Ejemplo 2

5 Sobre una extrusora doble husillo de diámetro 87 mm, dividida en tres zonas de igual longitud, se inyectan 35 Kg/h de monómero en las mismas condiciones de dilución que en el ejemplo 1. Por otra parte, se inyecta una cantidad de catalizador (RuCl_3) en solución en butanol tal que la concentración en catalizador sea de 58 mg/Kg de monómero. Se obtienen así 28 Kg/h de polímero de densidad 0,35 es decir con un rendimiento del 80 %.

10

Ejemplo 3

15 En la extrusora de doble husilla descrita en el ejemplo 2, se inyectan 35 Kg/h de norborneno que contienen por cada 100 partes de norborneno, 25 partes de n-butanol. Por otra parte, se inyecta el catalizador en las mismas condiciones que en el ejemplo 2. Se obtienen así 28,4 Kg/h de polímero de densidad 0,39.

Ejemplo 4

20 En la extrusora de doble husillo descrita en el ejemplo 2, se inyectan 35 Kg/h de norborneno puro. Por otra parte, se inyecta una solución de catalizador en las condiciones siguientes:

- concentración de RuCl_3 en butanol 2 mg/cm³
- 25 - cantidad de catalizador por Kg de monómero: 60 mg/Kg

En condiciones idénticas, se obtienen grados de conversión del 67,2 %. El polímero tiene una densidad de 0,41.

30 El procedimiento ilustrado en los ejemplos presentes no utilizan un tercer disolvente y es posible reciclar directamente el biciclo-hepteno no polimerizado desde los con



5 densadores tomando simplemente cuidado de eliminar la cantidad de butanol utilizada para vehicular el catalizador con el fin de evitar un enriquecimiento en butanol. Esto puede obtenerse fácilmente por destilación a la presión atmosférica que da un azeótropo al 87 % de biciclohepteno y 13 % de butanol. Se puede, evidentemente, llegar al mismo resultado añadiendo una parte de biciclohepteno fresco que no contenga butanol.

10 Ejemplo 5

En las condiciones del ejemplo 1, se inyectan:

- 70 partes de norborneno procedente de síntesis o fresco o que no contenga n-butanol,
- 30 partes de norborneno procedente del reciclo,
- 15 - 15 partes de n-butanol procedente del reciclo,
- partes de n-butanol puro que contiene 1 mg por cm³ de RuCl₃.

20 Se obtiene un grado de conversión del 67 % para un caudal de polímero de 13 Kg/h, el polímero tiene una densidad aparente de 0,25.

Ejemplo 6

Una extrusora de doble husillo de diámetro 53 mm se separa en tres zonas de la forma siguiente:

- 25 - 1/3 de la longitud en zona de polimerización terminada por un elemento de paso invertido;
- 1/3 de la longitud en zona de desgasificación a presión atmosférica. El tapón de polímero se mantiene por un elemento triturador con paso invertido;
- 30 - 1/3 de la longitud en zona de desgasificación bajo



vacío, esta zona está terminada por elementos que aseguran una compresión del polímero.

5 Se inyecta en esta extrusora, 100 partes de norborneno procedente de la unidad de síntesis, 15 partes de n-butanol fresco y 5 partes de n-butanol que contiene 1 mg de $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ por cm^3 de n-butanol.

La producción de polímero es de 11,8 Kg/h.

10 En estas condiciones, se obtienen un grado de conversión del 64,5 % teniendo el polímero una densidad aparente de 0,240 y conteniendo menos de 0,5 % de materias volátiles.

Ejemplo 7

15 Las condiciones del ejemplo 6 se reproducen excepto en que un intercambiador de calor permite inyectar en la extrusora una mezcla norborneno-n-butanol a una temperatura superior a su punto de ebullición bajo presión atmosférica. La solución de catalizador se inyecta a temperatura ambiente. La presión de inyección es función de la presión en el interior de la zona de polimerización, se ha mantenido esta a 3-3,5 bares adoptando un perfil de temperaturas apropiado.

20 En estas condiciones, se ha obtenido un grado de conversión del 69 %, para una producción de 14 Kg/h de polinorborneno. El polímero contenía menos de 0,5 % de materias volátiles y tenía una densidad aparente de 0,28.

Ejemplo 8

30 Una extrusora de doble husillo de 53 mm de diámetro y separada de la forma siguiente:



- 3/5 de la longitud en zona de polimerización terminada por un paso invertido,

- 1/5 de la longitud en zona de secado expansión, a la presión atmosférica; zona terminada por trituradores en compresión,

- 1/5 de la longitud en zona de secado-expansión bajo vacío terminada por trituradores.

En estas condiciones, se inyectan 25,3 Kg/h de norborneno que contienen 100 partes de monómero por cada 20 partes de n-butanol y por cada Kg de monómero 60 mg de $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. En estas condiciones se obtiene un grado de conversión del 71 % y un polímero que tiene las características siguientes:

Grado de materias volátiles 1 %

Densidad aparente: 0,238

Ejemplo 9

Una extrusora de doble husillo de 87 mm de diámetro separada en dos zonas:

- 1/3 de la longitud en zona de polimerización, terminada en un elemento con paso invertido,

- 2/3 de la longitud en zona de secado y de expansión. La evacuación de las materias volátiles se efectúa sobre los dos pozos instalados sobre esta zona. La zona está terminada por elementos que actúan únicamente en compresión.

En las condiciones del ejemplo 8, se ha obtenido una producción de 27 Kg/h de polímero de densidad 0,33 es decir con un grado de conversión del 77 %. El grado de materias volátiles en el polímero era inferior al 0,8 %.

El procedimiento según la invención es aplicable igual



5 mente para la polimerización del norborneno por catalizadores tipo Ziegler (en particular los catalizadores a base de hexacloruro de tungsteno y de aluminio alquilo). Este procedimiento implica tener la alimentación de la extrusora en monómero y una catalizador al abrigo del oxígeno y de la humedad.

Tecnológicamente, el procedimiento queda igual si no es porque es preciso inyectar los dos constituyentes del catalizador por dos bombas dosificadores independientes.

10 Ejemplo 10

15 Se inyecta en la extrusora del ejemplo 1, 10 Kg/h de norborneno. Por otra parte, se inyecta un catalizador compuesto de Cl_6W y de aluminio triisobutilo, todo en solución en tolueno. La relación Al/W es de 7,5 y la concentración de tungsteno es de $2 \cdot 10^{-3}$ moles por mol de norborneno. Se tiene así una producción de polinorborneno de densidad aparente 0,8.

20 Debe entenderse que la presente invención no ha sido descrita más que a título puramente explicativo y de ningún modo limitativo y que cualquier modificación útil podrá aportarse a la misma sin salirse de su alcance, el cual está definido en las reivindicaciones siguientes.

25 N O T A

30 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 cuan-



to no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de Patente presentada en Francia con el número 74.10.368 de 26 de marzo de 1974, 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 Invención por 20 años en España, sobre : PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE POLIMEROS FINAMENTE DIVIDIDOS DEL BICICLO [2.2.1] HEPTENO-2 Y DE SUS DERIVADOS DE SUSTITUCION; caracterizándose por lo siguiente:

1.- Procedimiento para la obtención de polímeros finamente divididos del biciclo [2.2.1] hepteno-2 y de sus derivados de sustitución, caracterizado porque se polimeriza, de forma incompleta biciclo [2.2.1] hepteno-2 por una técnica conocida de polimerización por abertura del ciclo en presencia de un sistema catalizador apropiado, trabajando bajo presión y, eventualmente, en presencia de una cantidad de disolvente superior a la que entra en la fórmula del propio sistema catalizador y porque se disminuye brutalmente la presión a una temperatura superior al punto de vaporación de los constituyentes de la mezcla reaccional bajo la nueva presión elegida, lo que provoca una expansión y un secado al menos parcial del polímero.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se efectúa la reacción en una extrusora de doble husillo que posee al menos una zona de polimerización y al menos una zona de expansión y de secado.

3.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque se ajusta, para una gama



5 de temperaturas y de presiones y para una cantidad de catalizador dadas, los caudales de monómero y eventualmente de disolvente, de forma que la cantidad de materias volátiles (monómero y disolvente) que abandonan la zona de polimerización, represente entre el 50 y el 100 % de la masa del polímero obtenido.

10 4.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 caracterizado porque la polimerización se efectúa en presencia de un compuesto de metal noble de la familia del platino y de un cuerpo reductor.

5.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque el compuesto del metal de la familia del platino es el cloruro de rutenio.

15 6.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 4 ó 5, caracterizado porque el cuerpo reductor es un alcohol primario.

7.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque el alcohol primario es el n-butanol.

20 8.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque se efectúa la polimerización en presencia del hexacloruro de tungsteno, de un aluminio alquilo y de un disolvente aromático.

25 9.- Procedimiento para la obtención de polímeros finamente divididos del biciclo [2.2.1]hepteno-2 y sus derivados de sustitución, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 11 hojas escritas a máquina por una sola cara.



Madrid 3 OCT. 1975
SOCIETE CHIMIQUE DES CHARBONNAGES
& GOMEZ ACERO Y MODET
[Handwritten signature]