



17

201474

201474

P A T E N T E
D E
I N T R O D U C C I O N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE CAUCHO SINTETICO (ELASTOMER)", a favor de la firma española FURFURAL Y DERIVADOS, S.A., domiciliada en Barcelona, Via Layetana, 37.

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de un elastomer, o sea de un caucho sintético.

La invención, mas particularmente, se refiere a un material polimerizado formando un caucho sintético y poseyendo características similares a aquellas del caucho natural.

De acuerdo con la presente invención, un elastomer o caucho sintético es fácil y prontamente preparado desde furfural, el cual a su vez es obtenido por digestión con ácido de materias agrícolas de desperdicios. Con este procedimiento, el producto natural es prontamente convertido por sucesivos escalones de tratamiento en caucho sintético.

La invención estudia la hidrogenación de furfural para reducir el radical aldehído del mismo, y también para saturar el no saturado doble enlace del furfural, y la subsiguiente deshidratación del producto para formar piperileno. El piperileno es entonces polimerizado

201474



para formar el elastomer o caucho sintético.

Los amplios escalones de la invención incluyen la hidrogenación catalítica de furfural para reducir el radical aldehído y formar silvano. El producto de esta hidrogenación es sometido a otra hidrogenación catalítica para saturar los no saturados dobles enlaces del producto y producir tetrahidrosilvano. Subsiguientemente, el producto hidrogenado es sometido a deshidratación catalítica para formar un producto que tenga un sistema de enlace doble conjugado, consistiendo predominantemente ese producto en piperileno. El elastomer o caucho sintético es obtenido desde el piperileno por adecuada polimerización catalítica del mismo.

El furfural, que es el ingrediente con el cual es iniciado el procedimiento, es un producto que se obtiene en el comercio por digestión ácida de cáscara de avena y es un líquido cuyo punto de ebullición es de 160° C., aproximadamente. Dado que el furfural puede ser producido desde una gran cantidad de materiales agrícolas de desecho, incluyendo cáscara de avena, el manantial es casi ilimitado.

En la primer fase de la reacción, furfural en la fase vapor es mezclado con un exceso de hidrógeno a una temperatura por encima del punto de ebullición del furfural, siendo preferiblemente empleada la vecina de los 200 a 225° C. La reacción es llevada a cabo en presencia de un catalizador adecuado, tal como cobre metálico finamente dividido el cual há sido reducido desde el hidróxido cúprico en un lecho de carbón de leña o en un soporte de rejilla de cobre. Preferiblemente, la reacción es llevada a cabo por paso de hidrógeno a través de un baño de furfural líquido, de suerte que el furfural será arrastrado por el hidrógeno, y la mezcla en fase vapor de furfural e hidrógeno pasa a través de un adecuado horno que contiene el catalizador, estando el horno mantenido a la temperatura deseada. Dado que es preferiblemente usado un gran exceso de hidrógeno, el hidrógeno

201474



5 en exceso puede ser vuelto a circular y pasar de nuevo a través del baño de furfural y del horno de reacción. En el funcionamiento de este escalón, se há encontrado que aproximadamente pasa tres veces tanto hidrógeno a través del horno como el que reacciona con el furfural.

10 Aunque puede ser usado cualquier catalizador adecuado para la reacción, será particularmente deseable un catalizador que consista en cobre metálico finamente dividido sobre un lecho de carbón de madera. Este catalizador puede ser preparado precipitando químicamente hidróxido cúprico sobre carbón de madera y calentando entonces el carbón de madera en una atmósfera de nitrógeno a una temperatura de 210°C., aproximadamente, para reducir el hidróxido cúprico a cobre metálico. El producto resultante, incluyendo el lecho catalizador de carbón de madera, puede ser dispuesto en el horno donde actuará como un catalizador para la reacción.

15 La reacción entre el furfural y el hidrógeno dá como resultado un producto consistente predominantemente en silvano. En este producto, el radical aldenido del furfural há sido reducido a un radical metil. El silvano puede ser obtenido por paso del producto gaseoso desde el horno de reacción a través de un adecuado baño de condensación. Cuando el producto está condensado, se le encontrará separado en dos capas, de las que la mas baja contendrá el agua formada en la reacción y el furfural nó reaccionado, mientras que el silvano se encuentra en la capa superior. El silvano puede ser retirado por cualquier procedimiento adecuado, tal como, por ejemplo, por destilación.

20 En la reacción, es teóricamente posible obtener alcohol furfuril, pero bajo las condiciones de reacción se pone de manifiesto que la cantidad de alcohol furfuril producida es muy pequeña.

25 El producto de este primer escalón de la reacción, que consiste predominantemente en silvano, es entonces sometido a ulterior hidro-

30

201474



7
15
10
genación catalítica. En esta fase de la reacción, es mezclado silvano en la fase vapor con un exceso de hidrógeno a una elevada temperatura en presencia de un catalizador adecuado, tal como, por ejemplo, un catalizador de níquel parcialmente activado. El silvano puede estar mezclado con hidrógeno por paso de hidrógeno gaseoso a través de un baño de silvano líquido para arrastrar al silvano, y la mezcla puede ser entonces pasada a través de un horno de reacción que puede estar mantenido a una temperatura de 112 a 135° C. y que está preferiblemente mantenido a una temperatura de 115 a 120° C. El exceso de hidrógeno es vuelto a circular para la reacción.

15
20
Un catalizador adecuado para este escalón de la reacción puede ser preparado sometiendo una aleación níquel-aluminio pulverizada, del tipo conocido como "Raney nickel", a una activación parcial con un álcali, tal como hidróxido de sodio. La aleación níquel-aluminio puede ser colocada en una solución diluida de hidróxido de sodio en la cual está solamente presente el suficiente hidróxido de sodio para disolver una parte del aluminio. Por ejemplo, 40 gr. de aleación níquel-aluminio pueden ser colocados en una solución conteniendo, aproximadamente, 5 gr. de hidróxido de sodio. La activación parcial del catalizador es importante en este escalón de la reacción dado que si el catalizador es sometido a tratamiento con una solución concentrada de hidróxido de sodio, la reacción producirá una descomposición del silvano y resultará la formación de metano que, cuando se mezcla con el hidrógeno, evitará cualquier reacción ulterior.

25
30
Puede ser posible usar otros catalizadores para la hidrogenación del silvano. Por ejemplo, un catalizador consistente en níquel pulverizado preparado por la reducción de óxido de níquel precipitado sobre carbón de madera por carbonato de amonio, puede ser usado. No obstante, se ha encontrado que el catalizador de níquel Raney parcialmente activado es particularmente adecuado para este proceso.



201474¹⁷

En el escalón siguiente de la reacción, el tetrahidrosilvano o el producto hidrogenado es sometido a deshidratación catalítica para formar un producto que tiene un sistema conjugado de doble enlace. Este producto es formado mediante calentamiento del tetrahidrosilvano en presencia de un catalizador deshidratante, tal como una sal fosfato que tenga una débil reacción ácida. Un catalizador adecuado a este propósito es fosfato mercurico precipitado sobre un lecho de óxido de aluminio granular. La reacción es preferiblemente llevada a cabo a una temperatura cercana a los 325° C. Un gas inerte, tal como el nitrógeno, puede ser pasado a través de un baño de tetrahidrosilvano líquido, y por arrastre llevará al tetrahidrosilvano a través de la cámara de reacción que puede estar calentada a la deseada temperatura. El catalizador está colocado en la cámara de reacción, y el tetrahidrosilvano es convertido en piperileno, que también es conocido como 1-metil-butadieno o como 1,3-pentadieno. Al mismo tiempo es producida una cierta cantidad de 1,4-pentadieno. Esta substancia, que tiene un punto de ebullición de 25° C., puede ser separada desde el 1,3-pentadieno hirviendo a 42° C. por destilación fraccionada. La cantidad de 1,4-pentadieno formada comparada con la cantidad de 1,3-pentadieno formada en una reacción dada se há encontrado que depende algo de las condiciones de la reacción.

Un catalizador adecuado para esta reacción puede ser preparado reaccionando cloruro mercurico con fosfato trisódico en una solución acuosa para precipitar fosfato mercurico. Preferiblemente, el precipitado es recogido en un lecho de óxido de aluminio granular activado.

El piperileno puede ser polimerizado en presencia de cualquier catalizador adecuado para formar un caucho artificial o sintético (elastomer). Por ejemplo, el piperileno, que es un líquido que hierve a 42° C., puede ser emulsionado en una solución acuosa de un agente e-

201474



5 mulsionante de reacción alcalina media, tal como un oleato de sodio o amonio o con estireno o acrilonitrilo o cualquier substancia adecuada como un copolimer. Puede ser usado como un catalizador en la reacción un peróxido adecuado. Por ejemplo, un catalizador tal como
10 persulfato de amonio o perborato de sodio puede ser añadido y después agitar y calentar a 75° C., aproximadamente, durante un período de tiempo alrededor de las 48 horas obteniéndose una emulsión similar al latex. Ácido acético diluido produce la coagulación de la emulsión. La masa blanda, después de lavada, posee características similares a
15 aquellas del caucho natural; posee propiedades elásticas reolande-ciéndose por el calor y endureciéndose con el frío. Puede ser vulcanizada satisfactoriamente para formar una substancia verdaderamente similar al caucho. El piperileno, en el estado líquido, ná sido también polimerizado directamente por medio de cloruro de aluminio an-
hidro.

La presente solicitud constituye una parte de otra pendiente del mismo solicitante Serial Nº 468,691 depositada en 11 de Diciembre de 1942 para Elastomer y procedimiento de prepararlo, anora abandonada.

20 Aunque el procedimiento y producto nán sido descritos en relación con una determinada forma de realización de la invención, se sobreentiende que ello es con fines ilustrativos solamente y que pueden ser hechos cambios y modificaciones sin salirse del espíritu y alcance de la invención.

N O T A

25 Descrito el objeto de la invención, lo que se declara como nó practicado ni puesto en ejecución en España, comprende las siguientes reivindicaciones:

201474



1.- Procedimiento para la preparación de caucho sintético (elastomer), caracterizado por comprender; el paso de hidrógeno a través de un baño de furfural líquido para saturar substancialmente el hidrógeno con furfural y el paso del hidrógeno cargado de furfural, a una temperatura superior a 160° C., sobre un catalizador de hidróxido de cobre reducido, cuya reducción tiene lugar a una temperatura de 210° C., aproximadamente.

2.- Procedimiento, según se reivindica en la 1, caracterizado por comprender; el paso de hidrógeno cargado de furfural, a una temperatura superior a 160° C., sobre un catalizador de hidróxido de cobre reducido depositado sobre un portador, siendo reducido dicho hidróxido de cobre a una temperatura de 210° C., aproximadamente.

3.- Procedimiento, según se reivindica en la 1, caracterizado por comprender; el paso de hidrógeno cargado de furfural, a una temperatura de 160° C., sobre un catalizador de hidróxido de cobre reducido depositado sobre carbón de madera, siendo reducido dicho hidróxido de cobre a una temperatura de 210° C., aproximadamente.

4.- Procedimiento, según se reivindica en la 1, caracterizado por comprender; el paso de hidrógeno a través de un baño de furfural líquido para saturar substancialmente el hidrógeno con furfural y el paso del hidrógeno cargado de furfural, a una temperatura de 200 a 225° C. sobre un catalizador de hidróxido de cobre reducido, siendo reducido dicho hidróxido de cobre a una temperatura de 210° C., aproximadamente.

5.- Procedimiento, según se reivindica en la 1, caracterizado por comprender; el paso de hidrógeno cargado de furfural, a una temperatura de 200 a 225° C., sobre un catalizador de hidróxido de cobre reducido depositado sobre un soporte, siendo reducido el hidróxido de cobre a una temperatura de 210° C., aproximadamente.

6.- Procedimiento, según las anteriores reivindicaciones, caracterizado porque, el producto de la anterior hidrogenación catalítica,

201474



5 constituido predominantemente por silvano, es sometido a otra hidrogenación catalítica para saturar los no saturados dobles enlaces del producto, y así se produce el tetrahidrosilvano, que subsiguientemente es objeto de deshidratación catalítica para formar un producto consistente predominantemente en piperileno del cual se obtiene el caucho sintético por una adecuada polimerización catalítica.

7.- Procedimiento para la preparación de caucho sintético (elastomer).

Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de ocho hojas foliadas y mecanografiadas por una sola cara.

Madrid, a diecisiete de Enero de mil novecientos cincuenta y dos.

FURFURAL Y DERIVADOS, S. A.

p.a.

[Handwritten signature]