



nº 347.072

P A T E N T E     D E     I N V E N C I O N

por VEINTE años

cuyo privilegio se solicita para España,  
sus territorios y plazas de soberanía, a  
favor de:

BRIDGESTONE TIRE COMPANY LIMITED

entidad japonesa, domiciliada en No. 1-1, 1-  
Chome, Kyobashi, Chuo-Ku, Tokyo, Japón, re-  
lativa a :

"PROCEDIMIENTO PARA LA HIDROGENACION CATA-  
LITICA DE POLIMEROS"

=====

Inventores: Toshio Yoshimoto, Seiya Kaneko,  
Tsuneaki Narumiya e Hiroshi Yoshii

Prioridades: Solicitudes de patente en Japón  
nos. 71,349/66 y 46,302/67 de fechas  
31 octubre 1966 y 20 julio 1967,  
respectivamente.



347072

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a un procedimiento para hidrogenar polímeros por medio de la utilización de un nuevo catalizador de hidrogenación compuesto por tres componentes catalíticos. - - - - -

5.

A fin de hidrogenar eficientemente enlaces no saturados de polímeros por medio de la utilización de unos catalizadores de metales reducidos heterogéneos ordinarios, tales como níquel Raney y kieselguhr níquel, es necesario utilizar una gran cantidad de catalizadores, una alta temperatura de reacción desde 150 a 200°C o superior y una alta presión de hidrógeno, debido a que una solución de polímeros es muy viscosa comparada con la de monómeros de bajo peso molecular. Tal proceso tiene además la desventaja de que estas condiciones de hidrogenación a alta temperatura provocan la degradación de los polímeros. Además, estos catalizadores heterogéneos no son adecuados para la hidrogenación de polímeros, debido a que son fácilmente contaminados por impurezas que son difíciles de eliminar de los mismos y además es muy difícil eliminar el residuo de catalizador heterogéneo de los polímeros hidrogenados después de la hidrogenación. - - - - -

10.

15.

20.

Es un propósito de esta invención, por ello, proporcionar



nar un catalizador nuevo y estable que tenga una inusitada alta actividad adecuada para la hidrogenación de polímeros en forma de solución viscosa. - - - - -

5. Otro propósito de la invención es proporcionar un nuevo procedimiento para la hidrogenación de polímeros en forma de solución viscosa. - - - - -

Otro propósito de la invención es proporcionar nuevos polímeros hidrogenados adecuados para la fabricación de artículos de caucho. - - - - -

10. Otros propósitos de la invención se harán evidentes para los entendidos en la materia al considerar la exposición siguiente. - - - - -

15. Los inventores han hallado que una cantidad extremadamente pequeña de catalizador soluble, compuesto por (1) un hidrocarburo olefínicamente o acetilénicamente no saturado, (2) un compuesto orgánico de níquel, cobalto o hierro y (3) un agente reductor del compuesto metálico puede efectuar la hidrogenación de polímeros en una solución viscosa parcial o completamente bajo unas condiciones benignas, por ejemplo, a temperatura aproximadamente ambiente y bajo presión atmosférica de hidrógeno, y que el catalizador de tres componentes de la presente invención es estable durante un largo tiempo y se elimina fácilmente de los polímeros hidrogenados. - - - - -

25. La presente invención proporciona un procedimiento para la hidrogenación catalítica de polímeros, que comprende

30



hacer reaccionar los enlaces hidrogenables no saturados de los polímeros en forma de solución viscosa con hidrógeno utilizando un catalizador de tres componentes compuesto por (1) un hidrocarburo no saturado elegido del grupo compuesto por un hidrocarburo olefínicamente no saturado y un hidrocarburo acetilénicamente no saturado, (2) un compuesto orgánico de un metal elegido del grupo compuesto por níquel, cobalto y hierro, y (3) un agente reductor del compuesto metálico. - - - - -

10. El catalizador utilizado en el procedimiento de la presente invención es soluble en una solución viscosa de los polímeros a hidrogenar y es estable durante un largo período de tiempo a una temperatura tan alta que la viscosidad de la solución del polímero disminuye y además no tiene lugar substancialmente la degradación térmica del polímero.

15. Además el catalizador puede efectuar una hidrogenación selectiva de no saturaciones olefínicas bajo unas condiciones benignas. El procedimiento de la presente invención es por ello adecuado para la hidrogenación selectiva de los enlaces olefínicamente no saturados de los polímeros y además se utiliza preferentemente en un proceso continuo de hidrogenación. - - - - -

20. El primer componente del catalizador es un hidrocarburo no saturado que tiene por lo menos un enlace olefínicamente o acetilénicamente no saturado. Los hidrocarburos no saturados incluyen monoolefinas, diolefinas, poliolefinas, cicloolefinas, acetilenos, hidrocarburos no saturados que tienen más de un tipo de los enlaces no saturados descritos an



- teriormente y sus mezclas. Se utilizan preferentemente los hidrocarburos no saturados que tienen menos de 20 átomos de carbono. La relación del número de los átomos de carbono respecto a los enlaces olefínicamente o acetilénicamente no saturados del hidrocarburo no saturado es preferentemente menor de 10. Los hidrocarburos que tienen sólo núcleos aromáticos y que no tienen enlace olefínicamente o acetilénicamente no saturado no se incluyen en el componente catalítico de la presente invención. - - - - -
- 5.
10. Los ejemplos de monoolefinas incluyen etileno, propileno, cis-2-buteno, trans-2-buteno, 2-metilbuteno-1, 2-metilbuteno-2, 1-penteno, 2-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, isoocteno, estireno, viniltoleno y similares. Las monoolefinas que tienen más de 10 átomos de carbono tienden a formar un catalizador de hidrogenación menos activo. Los
15. ejemplos de diolefinas incluyen 1, 3-butadieno, isopreno, 1,3-pentadieno, 1-7-octadieno y similares. Los ejemplos de cicloolefinas incluyen ciclohexeno, 4-metilciclohexeno, cicloocteno, 1,5-ciclooctadieno, ciclopentadieno, diciclopentadieno, ciclododecatrieno y similares. - - - - -
20. Los ejemplos de acetilenos incluyen acetileno, metilacetileno, etilacetileno, fenilacetileno y similares. - - -
- Los ejemplos de hidrocarburos no saturados que tienen más de un tipo de enlaces no saturados incluyen 4-vinilciclohexeno-1, vinilacetileno, divinilacetileno y similares. -
25. Pueden utilizarse mezclas de cualesquiera de los hidrocarburos olefínicamente o acetilénicamente no saturados des



critos anteriormente. - - - - -

El hidrocarburo no saturado gaseoso se utiliza como solución en un solvente inerte y la solución se deshidrata preferentemente antes del uso. - - - - -

5. El segundo componente del catalizador es un compuesto orgánico de metal de transición, tal como níquel, cobalto o hierro. Se utilizan preferentemente los compuestos orgánicos cuyos radicales orgánicos se fijan al metal a través de oxígeno. Entre éstos, uno de los compuestos preferibles es
10. un carboxilato metálico que tiene la fórmula  $(R'COO)_n M'$ , en la cual  $M'$  es un metal elegido del grupo compuesto por níquel, cobalto y hierro,  $R'$  es un radical de hidrocarburo que tiene de 1 a 50 átomos de carbono, preferentemente de 5 a 30 átomos de carbono, y  $n'$  es el número de valencia de
15.  $M'$ . Estos carboxilatos metálicos incluyen sales de níquel, cobalto y hierro de ácido alifático hidrocarburo, ácido aromático hidrocarburo y ácido cicloalifático hidrocarburo. Los ejemplos de ácidos alifático hidrocarburo incluyen un ácido hexanoico, un ácido heptanoico, un ácido octanoico,
20. un ácido nonanoico, un ácido decanoico, un ácido dodecanoico, un ácido mirístico, un ácido palmítico, un ácido esteárico, un ácido dodecenoico, un ácido oleico, un ácido linoleico, un ácido rodínico y similares. Los ejemplos de ácido aromático hidrocarburo incluyen ácido benzoico y ácidos aromáticos alquilsustituídos en los que el alquilo tiene de 1
25. a 20 átomos de carbono. Estos incluyen ácidos t-butilo, 2-etilhexil-, dodecil- y nonilbenzoico y similares. Los ejemplos de ácidos cicloalifáticos incluyen ácido nafténico, á-



- cido cicloxilcarboxílico, ácido abiético tipo resina y similares. Pueden utilizarse jabones metálicos que se hallan en el comercio tales como sales de ácido nafténico, sales de ácido rosínico o colofónico, sales de ácido linoleico, sales de ácido oleico, sales de ácido esteárico y sales de aceite de resina. - - - - -
- 5.

- Otros compuestos orgánicos preferibles son los compuestos quelato de metal. Como grupos quelatantes que pueden quelatar con metal tal como el níquel, cobalto o hierro, pueden utilizarse compuestos del tipo beta-cetonas, ácidos alfa-hidroxicarboxílicos, ácidos beta-hidroxicarboxílicos y compuestos beta-hidroxicarbonilo. Los ejemplos de las beta-cetonas incluyen acetilacetona, 1,3-hexanodiona, 3,5-nonandiona, acetoacetato de metilo, acetoacetato de etilo y similares. Los ejemplos de los ácidos alfa-hidroxicarboxílicos incluyen ácido láctico, ácido glicólico, ácido alfa-hidroxifenilacético, ácido alfa-hidroxi-alfa-fenilacético, ácido alfa-hidroxiciclohexilacético y similares. Los ejemplos de los ácidos beta-hidroxicarboxílicos, incluyen ácido salicílico, ácido salicílico alquilsustituído y similares. Los ejemplos de los compuestos beta-hidroxicarbonilo incluyen salicilaldehído, o-hidroxiacetofenona y similares. Los ejemplos de los compuestos quelato de metales que tienen grupos quelatantes anteriormente descritos incluyen bis(acetilacetona)níquel, tris(acetilacetona)cobalto, bis(etilacetoacetato)níquel, bis(etilacetoacetato)cobalto, bis(ácido 3,5-diisopropilsalicílico)níquel, bis(salicilaldehído)níquel, bis(salicilaldehído)cobalto y similares. - - - - -
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.



Además de los compuestos orgánicos anteriormente descritos pueden utilizarse sulfonatos metálicos. Se utilizan preferentemente sales de níquel, cobalto y hierro de ácido bencensulfónico, ácido p-toluensulfónico y ácidos alquilbencensulfónicos, tales como ácido dodecibencensulfónico. - -

5.

Para obtener el catalizador con la inusitadamente alta actividad que caracteriza la presente invención, se utilizan preferentemente compuestos de metales de transición deshidratados y solubles en un solvente inerte. Puede utilizarse un gran número de compuestos de metales de transición que tienen radicales orgánicos diferentes, como se ha descrito anteriormente, con una eficacia casi similar a la del componente catalítico de la invención, cuando el tipo y la cantidad de metal utilizado son los mismos. - - - - -

10.

El tercer componente del catalizador es un agente reductor del compuesto metálico. Puede utilizarse un compuesto organometálico o un hidruro de metal del Grupo 1, 2 ó 3. Se utilizan preferentemente los compuestos organometálicos que tienen la fórmula  $MR_n$ , en la que M es un metal elegido del grupo compuesto por litio, magnesio y aluminio, R se elige del grupo compuesto por radicales hidrocarburo que tienen de 1 a 12 átomos de carbono, hidrógeno y un radical alcoxi que tiene de 1 a 12 átomos de carbono y n es el número de valencia de M. - - - - -

15.

20.

El radical hidrocarburo incluye un grupo alquilo, arilo, alcarilo, aralquilo y cicloalifático. Los ejemplos de tales radicales incluyen los radicales metilo, etilo, n-pro

25.



pilo, i-propilo, n-butilo, i-butilo, sec-butilo, t-butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, dodecilo, fenilo, bencilo, tolilo, ciclopentilo, ciclohexilo, ciclohexenilo y naftilo. Anteriormente, se han dado también ejemplos del grupo combinado al oxígeno del radical alcoxi. - -

5. Los ejemplos de tales compuestos organometálicos incluyen etil-litio, n-propil-litio, n-butil-litio, i-butil-litio, sec-butil-litio, t-butil-litio, n-pentil-litio, fenil-litio, dietilmagnesio, di-n-propilmagnesio, di-n-butilmagnesio, difenilmagnesio, trietilaluminio, tri-n-propilaluminio, triisopropilaluminio, tri-n-butilaluminio, triisobutilaluminio, triamilaluminio, trihexilaluminio, trioctilaluminio, tridodecilaluminio, dietilisobutilaluminio, dietilobutilaluminio, triciclohexilaluminio, trifenilaluminio, hidruro de didodecilaluminio, hidruro de diisobutilaluminio, metóxido de dietilaluminio, butóxido de dibutilaluminio y sus mezclas. Además de los compuestos mencionados anteriormente, pueden utilizarse los compuestos organometálicos y los hidruros metálicos que tienen dos tipos de metales tales como
10. litioaluminotetrabutilo, hidruro de litioaluminio e hidruro de sodioboro. - - - - -
- 15.
- 20.

25. El catalizador de la presente invención puede obtenerse mezclando tres componentes catalíticos como se ha mencionado anteriormente bajo una atmósfera inerte que no contenga hidrógeno. Cuando el catalizador se prepara en una atmósfera que contiene hidrógeno, el catalizador obtenido es inestable. Se utiliza preferentemente la atmósfera de nitrógeno, argón o helio. Cuando los tres componentes del cata-



lizador se mezclan en un solvente inerte, el color del compuesto orgánico de níquel, cobalto o hierro vira a pardo o negro y se obtiene un nuevo complejo de reacción, y se ha hallado que este complejo es un catalizador de hidrogenación excelente. El complejo de reacción es soluble en una solución viscosa de polímeros y puede hacer el contacto más homogéneo con los polímeros y el hidrógeno y por ello tiene lugar rápidamente la hidrogenación bajo unas condiciones benignas, por ejemplo, a temperatura aproximadamente ambiente y bajo presión atmosférica de hidrógeno. Según ello, el catalizador de la presente invención no se deposita de la solución del polímero a hidrogenar que contiene el catalizador obtenido por el procedimiento de la invención por medio de ultracentrifugación. Es preferible diluir los componentes catalíticos en la preparación del catalizador para evitar una inusitada elevación de temperatura. - - - - -

El orden de mezcla de los tres componentes catalíticos de la presente invención es muy importante para obtener el catalizador con la actividad más alta. Cuando el catalizador se prepara en un solvente inerte a una temperatura desde 0° a 100°C, se mezcla preferentemente un compuesto orgánico de níquel, cobalto o hierro con un agente reductor del compuesto metálico en presencia de un hidrocarburo que tiene enlaces olefínicamente o acetilénicamente no saturados. El catalizador obtenido por medio de tal orden de mezcla tiene tanto una alta actividad como una alta estabilidad durante un largo período de tiempo, incluso cuando el catalizador se prepara a una temperatura tan alta como aproximadamente



80°C. Por el contrario, el catalizador que tiene la actividad más alta no puede obtenerse por adición del hidrocarburo olefínicamente o acetilénicamente no saturado al producto obtenido por reacción del compuesto de metal de transición con el agente reductor del compuesto metálico a una alta temperatura. En este caso, la actividad catalítica disminuye rápidamente a medida que aumenta la temperatura de mezcla. - - - - -

10. Cuando el catalizador se prepara en un solvente inerte a una temperatura desde -100° a 0°C, el compuesto de metal de transición se mezcla preferentemente con el agente reductor del compuesto metálico a una temperatura desde -100° a 0°C y entonces la mezcla obtenida se mezcla con un hidrocarburo olefínicamente o acetilénicamente no saturado a una temperatura no superior a la temperatura en la que se mezcla el metal de transición con el agente reductor del compuesto metálico. Cuando los tres componentes catalíticos son mezclados al mismo tiempo se requiere un largo tiempo para la formación del catalizador aunque la actividad obtenida del catalizador es casi la misma. - - - - -

25. El solicitante ha propuesto que el producto de reacción obtenido mezclando el compuesto metálico de transición y el agente reductor del compuesto metálico en ausencia del hidrocarburo no saturado puede utilizarse también como catalizador de hidrogenación, si las condiciones de reacción de la preparación del catalizador están limitadas. Pero la actividad y la estabilidad son considerablemente inferiores a las del catalizador obtenido con los tres componen-



- tes catalíticos de la presente invención. Es decir, si el compuesto metálico de transición se hace reaccionar con el agente reductor del compuesto metálico en ausencia del hidrocarburo no saturado en un solvente inerte a una temperatura por encima de 0°C, el producto de reacción es muy inestable y debe utilizarse como catalizador tan pronto como sea posible. De otra forma, la actividad como catalizador de hidrogenación disminuye rápidamente. Esta tendencia se hace más y más acentuada a medida que la temperatura de
5. mezclado se hace más alta y es más notable cuando se utiliza agente reductor que contiene aluminio y compuesto orgánico cuyos radicales orgánicos están fijados al metal por medio de oxígeno. Por ejemplo, el producto de reacción obtenido mezclando naftenato de níquel con trietilaluminio
10. en tolueno a 80°C tenía una actividad demasiado baja para utilizarlo como catalizador de hidrogenación después de 1 horas. Por el contrario, el catalizador de tres componentes de la presente invención mantiene una actividad inusitadamente alta durante un largo tiempo (más de 1 hora). - -
15. Cuando la temperatura es más alta, la viscosidad de la solución del polímero disminuye notablemente y el hidrógeno puede entrar en contacto con la solución del polímero más fácilmente, y entonces la velocidad de reacción de la hidrogenación se hace más rápida. Por ello, en el caso de
20. la hidrogenación de polímeros en forma de solución viscosa, se prefiere efectuar la hidrogenación a una temperatura más alta de 0°C, de modo que la degradación de la cadena polimérica no tenga lugar de forma substancial. Sin em-
- 25.



bargo, cuando el compuesto metálico de transición se mezcla con el agente reductor del compuesto metálico en un solvente inerte sin adición del hidrocarburo no saturado a una temperatura por debajo de 0°C, el producto de reacción obtenido tiene actividad como catalizador de hidrogenación, pero la actividad disminuye si el producto de reacción se calienta a una alta temperatura por encima de 0°C antes de que se mezcle con la solución de polímeros. - - - - -

5.

Por el contrario, el catalizador de tres componentes de la presente invención mantiene una actividad inusualmente alta incluso cuando se calienta a una alta temperatura adecuada para la hidrogenación de polímeros. Este catalizador estable a alta temperatura es especialmente adecuado para la hidrogenación de polímeros en forma de solución viscosa. Estos méritos hacen a la presente invención más valiosa en aplicaciones industriales, especialmente en procesos de hidrogenación continuos. - - - - -

10.

15.

Las relaciones molares del compuesto metálico de transición respecto al agente reductor del compuesto metálico o al enlace olefínicamente o acetilénicamente no saturado del hidrocarburo no saturado pueden variar ampliamente. Pueden utilizarse preferentemente las relaciones molares del compuesto de metal de transición respecto al agente reductor del compuesto metálico de 1:0,2 a 1:10. Cuando la relación molar es inferior a 1:10 o por encima de 1:0,2, se observa la disminución de la actividad como catalizador de hidrogenación. Se utilizan más preferentemente relaciones desde 1:0,2 a 1:8. Pueden emplearse preferentemente las relaciones molares del compuesto de metal de transición respecto al

20.

25.



transición respecto al enlace olefínicamente o acetilénicamente no saturados del hidrocarburo no saturado desde 1:0,1 a 1:100. La utilización de una cantidad en exceso del hidrocarburo no saturado causa un período de inducción indeseable debido a la reacción secundaria en la formación del catalizador y causa también un consumo innecesario de hidrógeno en la hidrogenación de polímeros. Para evitar tales fenómenos, se utilizan preferentemente más las relaciones molares desde 1:0,1 a 1:50. Usualmente puede obtenerse el catalizador estable con una actividad inusitadamente alta utilizando la misma cantidad molar del hidrocarburo no saturado respecto al compuesto de metal de transición. Según la presente invención, la concentración de níquel, cobalto o hierro del catalizador puede ser de 0,1 mmol o más por litro de solución de polímeros a hidrogenar. - - - - -

- 5.
- 10.
- 15.

Como solvente inerte utilizado para la preparación del catalizador o la disolución de los polímeros a hidrogenar, pueden utilizarse hidrocarburos saturados, hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos hidroaromáticos, hidrocarburos aromáticos clorados y éter. Los ejemplos de tales solventes inertes incluyen hexano, heptano, octano, benceno, tolueno, xileno, ciclohexano, metilciclohexano, decalin, tetralin, clorobenceno, tetrahidrofurano, anisol, dioxano, y sus mezclas. Entre ellos se utilizan preferentemente los hidrocarburos saturados, hidrocarburos aromáticos e hidrocarburos hidroaromáticos. - - - - -

- 20.
- 25.

El catalizador de la presente invención se utiliza para la hidrogenación de los enlaces no saturados de políme-



- ros en forma de solución viscosa. Los enlaces no saturados hidrogenables según la presente invención incluyen doble en lace carbono-carbono, triple enlace carbono-carbono y triple enlace carbono-nitrógeno. En la presente invención se
5. emplean preferentemente los polímeros dieno que tienen tales enlaces no saturados hidrogenables. Tales polímeros die no incluyen homopolímero y copolímero dieno conjugados y co polímero dieno conjugado y compuestos no saturados que pueden copolimerizar con dieno conjugado tal como hidrocarburo
10. aromático vinilsustituído. Los ejemplos de tales polímeros incluyen polibutadieno, poliisopreno, copolímero de butadino-estireno, copolímero de butadieno-alfa-metilestireno, copolímero de butadino-isopreno, butadieno injertado con una pequeña cantidad de estireno, copolímero de butadieno-acrilonitrilo, copolímero de butadieno-vinilpiridina y otros.
15. Estos polímeros pueden prepararse por polimerización en masa, polimerización en solución o polimerización en emulsión utilizando un iniciador del tipo radical, un iniciador del tipo iónico o un iniciador del tipo Ziegler. Los polímeros
20. que tienen una viscosidad Monney a 100°C de más de 20 pueden hidrogenarse fácilmente según la presente invención. Los polímeros hidrogenados obtenidos de polímeros que tienen dicha alta viscosidad Mooney se utilizan para la fabricación de artículos de caucho. - - - - -
25. El catalizador de la presente invención tiene una actividad tan alta para la hidrogenación de enlaces olefínicamente no saturados de polímeros que la hidrogenación completa puede realizarse bajo condiciones benignas, por ejem-



plo, bajo presión atmosférica de hidrógeno y aproximadamente a la temperatura ambiente, en un corto tiempo. Además, los núcleos aromáticos pueden hidrogenarse bajo condiciones más severas. La presión de hidrógeno utilizada en la

- 5. hidrogenación puede variar ampliamente, pero la hidrogenación selectiva de enlaces olefínicamente no saturados puede realizarse a una temperatura desde 0° a 120°C y a una presión de hidrógeno de menos de 10 atms. Es uno de los méritos de la presente invención el que la hidrogenación selectiva de los enlaces no saturados de los polímeros tenga lugar fácilmente en una solución viscosa con alta actividad. - - - - -

Según la invención, la concentración de polímeros en una solución a hidrogenar puede variar desde 1 a 30 por

- 15. ciento y preferentemente desde 1 a 25 por ciento. La viscosidad de la solución de polímeros puede variar ampliamente. Pueden emplearse desde 0,05 a 5.000 poises y preferentemente desde 1 a 2.000 poises. Como se ilustra en los ejemplos siguientes, es sorprendente que la hidrogenación de la
- 20. solución de polímeros que tienen una viscosidad de aproximadamente 200 poises tenga lugar a temperatura ambiente y bajo presión atmosférica de hidrógeno. Este hecho muestra que la eficacia de hidrogenación del catalizador obtenido según esta invención es excelente. Este es uno de los méritos de la presente invención. - - - - -
- 25.

Después de la hidrogenación, el solvente y los catalizadores pueden eliminarse fácilmente de los polímeros hidrogenados añadiendo un solvente polar, tal como acetona y al-



- cohol a las mezclas de reacción, y precipitando los polímeros, o vertiendo los productos de reacción en vapor o agua caliente y eliminando el solvente por destilación azeotrópica. En este proceso, los catalizadores se descomponen y
5. la mayor parte de ellos se elimina de los polímeros, pero la eliminación más eficaz de los catalizadores se alcanza haciendo entrar en contacto las mezclas de reacción con solvente polar o con agua que contiene una pequeña cantidad de ácido. - - - - -
10. Según la presente invención, pueden hidrogenarse fácilmente polímeros de alta viscosidad Mooney, incluso superior a 40, bajo unas condiciones benignas tales que no tienen lugar reacciones secundarias tales como degradación térmica o gelación, de modo que los polímeros obtenidos no tienen las indeseadas propiedades resultantes de la disminución del peso molecular o del gel. Por ello, los polímeros hidrogenados de la presente invención tienen propiedades mejoradas y no pierden varias buenas propiedades de los polímeros de partida. - - - - -
15. Por ejemplo, el copolímero al azar de estireno-butadieno no hidrogenado tiene una resistencia en crudo, una elasticidad, una extensibilidad en aceite y una resistencia térmica superiores a las del copolímero de estireno-butadieno de partida. Este polímero hidrogenado tiene también la propiedad de poderse tratar con cilindros y extrusionar, así
20. como una alta carga "fillar". El polibutadieno hidrogenado obtenido por medio del procedimiento de la invención tiene una resistencia en crudo mejorada, menos fluencia en frío
- 25.



y otras propiedades. - - - - -

Estos polímeros hidrogenados de la presente invención son fácilmente vulcanizables por medio del proceso clásico y pueden aplicarse a la fabricación de artículos de caucho.-

5. La invención se ilustra con mayor detalle en los ejemplos siguientes que no deben entenderse, sin embargo, como indebidamente limitativos de la invención. - - - - -

EJEMPLO 1

10. En un reactor agitable de vidrio, de 300 mililitros de capacidad, se dispusieron 100 mililitros de solución en tolueno al 5 por ciento en peso de un copolímero alazar de estireno-butadieno polimerizado en solución (estireno/butadieno = 21/79, ML-4 a 100°C = 45). Después de desplazar la atmósfera del reactor por medio de hidrógeno, se añadió
15. un catalizador previamente preparado a la solución polimérica y luego la presión atmosférica de hidrógeno se hizo entrar en contacto con la solución, bajo agitación a 30°C y se midió continuamente, por medio de una bureta de gases, la cantidad de hidrógeno absorbido. - - - - -

20. El catalizador se preparó en tolueno mezclando 0,8 milimoles de naftenato de níquel con 2,4 milimoles de trietilaluminio a 30°C bajo nitrógeno o hidrógeno en presencia de 0,8 milimoles de estireno, 1,7-octadieno o ciclohexeno. Después de 5 minutos, se pesó la solución del catalizador
25. que contenía 0,4 milimoles de níquel partiendo de la solución de catalizador obtenida por medio del proceso descri-

30 0



5. to anteriormente y luego se mezcló con la solución polimérica. Además, se repitió la misma hidrogenación utilizando el catalizador de dos componentes obtenido haciendo reaccionar naftenato de níquel con trietilaluminio bajo las mismas condiciones utilizadas para preparar el catalizador de tres componentes. - - - - -

10. La viscosidad de la solución polimérica que contenía el catalizador de tres componentes era de aproximadamente 1,2 poises a la temperatura en que se realizó la hidrogenación. - - - - -

15. Cuando se utilizaba el catalizador de tres componentes, se observó que el hidrógeno era absorbido rápidamente tan pronto como el catalizador se mezclaba con la solución polimérica. Después de 1 horas se paró la introducción de hidrógeno y, bajo agitación, se añadió una pequeña cantidad de acetona que contenía ácido clorhídrico a la solución de polímeros y luego la solución se mezcló con una gran cantidad de acetona para precipitar el polímero. Se obtuvo un polímero hidrogenado gomoso blanco que tenía una alta resistencia a la tracción después de secar bajo presión reducida. - - - - -

20.

25. El espectro de infrarrojos de los polímeros hidrogenados obtenidos presentaba puntas a  $721\text{ cm}^{-1}$  y a  $1.380\text{ cm}^{-1}$  atribuidas al  $-(\text{CH}_2)_4-$  y al  $-\text{CH}_3$  de la unidad butadiénica saturada con hidrógeno, respectivamente, puntas a  $967\text{ cm}^{-1}$  y a  $910\text{ cm}^{-1}$  atribuidas a la configuración trans-1,4 y al radical vinilo de la unidad butadiénica, respectivamente, y puntas a  $699\text{ cm}^{-1}$  y  $757\text{ cm}^{-1}$  atribuidas al radical fenilo



de la unidad estirénica, y no presentaba puntas en la zona de 820 a 900  $\text{cm}^{-1}$  atribuidas al radical ciclohexilo. Estos hechos muestran que se realizó la hidrogenación selectiva de enlaces olefinicamente no saturados del polímero. - - -

5. La cantidad de hidrógeno absorbido en 10, 30 y 60 minutos y el tiempo requerido para absorber la misma cantidad de hidrógeno absorbido en 1 hora cuando se utilizó el catalizador de dos componentes se indican en la tabla 1. - - -

Tabla 1

10.	Hidrocarburo olefinicamente no saturado	Cantidad de hidrógeno absorbido (ml)			Tiempo requerido (min)
		10 min	30 min	60 min	
	ninguno	252	536	695	-
15.	estireno	575	1.014	1.219	13
	ciclohexeno	715	1.258	1.445	9,5
	1,7-octadieno	766	1.235	1.389	9
	1,7-octadieno (1)	53	155	280	-

20. (1) El catalizador se preparó en una atmósfera de hidrógeno.

En este ejemplo y en los siguientes ejemplos de 2 a 10 (excepto en el ejemplo 5), las unidades butadiénicas del copolímero al azar de estireno-butadieno se hidrogenan completamente con aproximadamente 1.670 mililitros de hidrógeno.

25. La tabla 1 muestra, por ejemplo, que se hidrogenó el 86,6 por ciento de las unidades butadiénicas del polímero en 1 horas por medio del catalizador de tres componentes prepa-



rados en presencia de ciclohexeno. - - - - -

5. Estos resultados muestran que los catalizadores de tres componentes preparados bajo una atmósfera de nitrógeno son de 4 a 6 veces más eficaces en comparación con el catalizador de dos componentes para la hidrogenación del polímero en forma de solución viscosa. - - - - -

### EJEMPLO 2

10. Se realizó la misma hidrogenación indicada en el ejemplo 1 a 29°C, utilizando el catalizador obtenido del compuesto de cobalto. - - - - -

15. El catalizador se preparó en tolueno mezclando 0,21 gramos de acetilacetonato de cobalto con 2,4 milimoles de trietilaluminio a 29°C bajo nitrógeno en presencia o ausencia de 0,8 milimoles de estireno o ciclohexeno. Después de 5 minutos, se pesó la solución de catalizador que contenía 0,4 milimoles de cobalto y se mezcló con la solución polimérica. - - - - -

20. La cantidad de hidrógeno absorbido en 10, 30 y 60 minutos y el tiempo requerido para absorber la cantidad de hidrógeno que era absorbida en 1 hora cuando se usaba el catalizador de dos componentes, se indican en la tabla 2. - -



Tabla 2

Hidrocarburo ole- fínicamente no saturado	Cantidad de hidrógeno absorbido (ml)			Tiempo reque- rido (min)
	10 min	30 min	60 min	
5. ninguno	268	357	396	-
estireno	334	441	497	19
ciclohexeno	438	583	639	8

EJEMPLO 3

10. Se realizó la misma hidrogenación que la indicada en el ejemplo 1 a 30°C, utilizando el catalizador obtenido del compuesto de hierro. - - - - -

15. El catalizador se preparó en tolueno mezclando 0,8 milimoles de naftenato de hierro con 2,4 milimoles de trietil aluminio a 30°C bajo nitrógeno en presencia o ausencia de 0,8 milimoles de 1-hepteno, 2-metilbuteno-1, 1,7-octadieno o ciclohexeno. Después de 5 minutos, se pesó la solución de catalizador que contenía 0,4 milimoles de hierro y se mezcló con la solución polimérica.

20. La cantidad de hidrógeno absorbido en 10, 30 y 60 minutos se indica en la tabla 3. - - - - -

30 00



Tabla 3

Hidrocarburo olefínicamente no saturado	Cantidad de hidrógeno absorbido (ml)		
	10 min	30 min	60 min
ninguno	7	27	-
5. 1-hepteno	58	116	138
2-metilbuteno-1	142	240	286
1,7-octadieno	163	280	337
ciclohexeno	484	965	1.096

10. Estos resultados muestran que el catalizador de hierro, que no se utilizaba como catalizador de hidrogenación debido a su actividad inferior, puede activarse de forma inusitada por medio del procedimiento de la presente invención. - - - - -

15. EJEMPLO 4

20. En un reactor agitable de vidrio, de 300 ml de capacidad, provisto de una camisa, a través de la cual se hacía circular agua, se hidrogenaron 100 ml de una solución al 5% en peso de copolímero de estireno-butadieno polimerizado en solución (estireno/butadieno = 18/82, ML-4 a 100°C = 45) en tolueno, a 80°C de la misma manera que se indica en el ejemplo 1. El catalizador se preparó en tolueno mezclando sulfonato de benceno o sulfonato de p-tolueno de níquel con trietilaluminio en presencia de dicitlopentadieno a 80°C y manteniendo las mezclas de reacción a 80°C durante 30

25.



minutos bajo una atmósfera de nitrógeno. Los resultados se indican en la tabla 4. - - - - -

Tabla 4

5.	Sal de níquel	AlEt <sub>3</sub> /enlaces no saturados de dicitopentadieno/sales Ni (relación molar)	Conc. Catalizador (mmol /1)	Cantidad de hidrógeno absorbido (ml)		
				10 min	30 min	60 min
10.	sulfonato de benceno	4/2/1	4	582	786	897
	sulfonato de p-tolueno	3/2/1	3	440	622	686

EJEMPLO 5

15. En el mismo reactor que se indica en el ejemplo 4, se dispusieron 100 mililitros de una solución en tolueno al 5 por ciento en peso de polibutadieno polimerizado en solución (configuración cis-1,4 = 35%, trans-1,4 = 55%, 1,2 = 10% ML-4 a 100°C = 35). La hidrogenación se realizó a 50°C de
20. la misma manera que se indica en el ejemplo 1. - - - - -

El catalizador se preparó en tolueno mezclando 0,4 milimoles de naftenato de níquel con 1,6 milimoles de dietil magnesio a una temperatura constante bajo nitrógeno en presencia de 0,4 milimoles de dicitopentadieno o estireno.

25. Después de mantener las mezclas de reacción a temperatura constante durante 5 minutos, se pesó la solución de catalizador que contenía 0,3 milimoles de níquel y se mezcló con



la solución polimérica. - - - - -

La cantidad de hidrógeno absorbido en 10, 30 y 60 minutos se indica en la tabla 5. - - - - -

Tabla 5

5.	Hidrocarburo olefínicamente no saturado	Temperatura de preparación del catalizador (°C)	Cantidad de hidrógeno absorbido (ml)		
			10 min	30 min	60 min
	diciclopentadieno	60	736	1.574	1.972
10.	id.	40	480	1.586	1.988
	id.	25	205	1.314	1.897
	estireno	25	401	1.422	1.840

Después de 1 horas se paró la introducción de hidrógeno y se recuperó el polibutadieno hidrogenado. El espectro de infrarrojos del polibutadieno hidrogenado obtenido utilizando el catalizador de tres componentes presenta puntas a 721  $\text{cm}^{-1}$  y 1.380  $\text{cm}^{-1}$  atribuidas a  $-(\text{CH}_2)_4-$  y  $-\text{CH}_3$  de unidades butadiénicas saturadas con hidrógeno, respectivamente.-

En este ejemplo, las unidades butadiénicas del butadieno son completamente hidrogenadas por aproximadamente 2.100 mililitros de hidrógeno. - - - - -

EJEMPLO 6

Se realizó la misma hidrogenación que se indica en el ejemplo 1 a 30°C utilizando catalizador obtenido de n-butillitio. - - - - -

30



5. El catalizador se preparó en tolueno mezclando 0,6 milimoles de naftenato de níquel con 2,3 mililitros de solución en hexano que contenía 1,8 milimoles de n-butil-litio a 50°C bajo nitrógeno en presencia de 0,6 milimoles de estireno ó 1,7-octadieno. Después de mantener las mezclas de reacción a 50°C durante 5 minutos, se pesó la solución del catalizador que contenía 0,4 milimoles de níquel y se mezcló con la solución polimérica. - - - - -

10. La cantidad de hidrógeno absorbido en 10, 30 y 60 minutos se indica en la tabla 6. - - - - -

Tabla 6

Hidrocarburo olefínicamente no saturado	Cantidad de hidrógeno absorbido (ml)		
	10 min	30 min	60 min
15. estireno	212	530	709
1,7-octadieno	484	903	1.010

EJEMPLO 7

20. Se realizó la misma hidrogenación que la indicada en el ejemplo 1 a 30°C, utilizando el catalizador obtenido de hidruro de litioaluminio. - - - - -

El catalizador se preparó en tolueno mezclando 0,8 milimoles de naftenato de níquel con 10 mililitros de solución en tetrahidrofurano que contenía 0,122 gramos de hidruro de litioaluminio a 50°C bajo nitrógeno en presencia



de 0,8 milimoles de 1,7-octadieno, 1-hepteno o ciclohexeno. Después de mantener las mezclas de reacción a 50°C durante 5 minutos, se pesó la solución de catalizador que contenía 0,4 milimoles de níquel y se mezcló con la solución polimérica. - - - - -

La cantidad de hidrógeno absorbido en 10, 30 y 60 minutos se indica en la tabla 7. - - - - -

Tabla 7

10. Hidrocarburo olefínicamente no saturado	Cantidad de hidrógeno absorbido (ml)		
	10 min	30 min	60 min
1,7-octadieno	760	1.369	1.552
1-hepteno	748	1.456	1.659
ciclohexeno	754	1.489	1.697

15. EJEMPLO 8

Se realizó la misma hidrogenación que la indicada en el ejemplo 1 a 24°C. - - - - -

20. El catalizador se preparó en tolueno mezclando 1,2 milimoles de naftenato de níquel con 3,6 milimoles de trietil aluminio a 80°C bajo nitrógeno en presencia o ausencia de 1,2 milimoles de dicitlopentadieno o etilacetileno. Después de mantener las mezclas de reacción a 80°C durante 5 y 60 minutos, se pesó la solución de catalizador que contenía 0,4 milimoles de níquel y se mezcló con las soluciones poli-



méricas. Se preparó también otro catalizador en el que se utilizó etilacetileno y en el que la relación molar de naf-  
tenato de níquel respecto al etilacetileno era de 1:2. - - -

La cantidad de hidrógeno absorbido en 10, 30 y 60 mi-  
5. nutos se indica en la tabla 8. - - - - -

Tabla 8

	Hidrocarburo ole- fínicamente o ace- tilénicamente no saturado	Enlace ole- fínicamente o acetiléni- camente no saturado del hidro- carburo no saturado/Ni (relación molar)	Tiempo de man- tenie- miento del ca- taliza- dor a 80°C (min)	Cantidad de hidrógeno absorbido (ml)		
				10 min	30 min	60 min
10.						
15.	ninguno	-	0	16	43	75
	ninguno	-	60	0	3	9
	diciclopentadieno	2	5	320	661	838
	id.	2	60	256	673	877
20.	etilacetileno	1	5	412	894	1.083
	id.	1	60	213	670	906
	id.	2	5	476	1.128	1.330

Estos resultados muestran que el catalizador según la  
presente invención mantiene una alta actividad durante lar-  
25. go tiempo, e incluso cuando la temperatura de preparación  
del catalizador es alta. - - - - -



EJEMPLO 9

Se realizó la misma hidrogenación que se ha indicado en el ejemplo 1 a 28°C utilizando el catalizador que contenía varias cantidades de dicitlopentadieno. - - - - -

5. El catalizador se preparó en tolueno mezclando 0,6 milimoles de naftenato de níquel con 1,8 milimoles de trietil aluminio a 28°C bajo nitrógeno en presencia o ausencia de dicitlopentadieno. Después de 5 minutos, se pesó la solución de catalizador que contenía 0,4 milimoles de níquel y se mezcló con la solución polimérica. - - - - -
- 10.

La cantidad de hidrógeno absorbido en 10, 30 y 60 minutos se indica en la tabla 9. - - - - -

Tabla 9

15.	Hidrocarburo olefínicamente no saturado	Enlace olefínicamente no saturado de hidrocarburo no saturado/Ni (relación molar)	Cantidad de hidrógeno absorbido (ml)		
			10 min	30 min	60 min
20.	ninguno	-	155	333	469
	dicitlopentadieno	1	794	1.372	1.554
	id.	2	929	1.527	1.671
	id.	4	891	1.486	1.643
	id.	10	838	1.465	1.616
25.	id.	20	272	1.454	1.639
	id.	200	181	1.134	2.320



Estos resultados muestran que las cantidades del hidrocarburo olefínicamente no saturado a utilizar pueden variar ampliamente. Pero, en el caso de que la relación molar era de 200 se observaron un período de inducción o admisión indeseable de formación del catalizador y un innecesario consumo de hidrógeno. - - - - -

EJEMPLO 10

Se realizó la misma hidrogenación que se ha indicado en el ejemplo 1 a 30°C, utilizando el catalizador preparado con diferente orden de mezclado de los componentes catalíticos como se indica en la siguiente tabla. - - - - -

El catalizador se preparó mezclando 0,8 milimoles de naftenato de níquel, 2,4 milimoles de trietilaluminio y 0,8 milimoles de estireno en tolueno a 30°C bajo nitrógeno. Después de 5 minutos, se pesó la solución de catalizador que contenía 0,4 milimoles de níquel y se mezcló con la solución polimérica. - - - - -

La cantidad de hidrógeno absorbido en 10, 30 y 60 minutos se indica en la tabla 10. - - - - -

Tabla 10

Orden de mezclado	Enlace olefínicamente no saturado de estireno/Ni (relación molar)	Cantidad de hidrógeno absorbido (ml)		
		10 min	30 min	60 min
Naftenato de Ni-AlEt <sub>3</sub>	-	237	366	448
Naftenato de Ni-AlEt <sub>3</sub> - estireno	1	117	231	350
Estireno-naftenato de Ni-AlEt <sub>3</sub>	1	472	914	1.113



Estos resultados muestran que puede obtenerse el catalizador con alta actividad mezclando naftenato de níquel con dietilaluminio en presencia de estireno cuando la temperatura de la preparación del catalizador es de 30°C. - -

5. EJEMPLO 11

En el mismo reactor que el utilizado en el ejemplo 4, se dispusieron 100 mililitros de una solución en n-hexano a dos volúmenes por ciento de cis-1,4-poliisopreno (configuración cis-1,4=92%, trans-1,4=3%, 3,4=5%, ML-4 a 100°C = 58). La hidrogenación se realizó a 50°C de la misma manera que se indica en el ejemplo 1. - - - - -

El catalizador se preparó en n-hexano mezclando 0,4 milimoles de naftenato de níquel con 0,8, 1,2, 1,6 ó 2,0 milimoles de trietilaluminio a 40°C bajo nitrógeno en presencia de 0,4 milimoles de díciclopentadieno. Después de 5 minutos, se pesó la solución de catalizador que contenía 0,3 milimoles de níquel y se mezcló con la solución polimérica. Además, se preparó el catalizador compuesto por los dos componentes sin que contuviera díciclopentadieno por medio del mismo proceso que se ha descrito anteriormente, y en este caso se utilizaron 1,2 milimoles de trietilaluminio. - - -

La cantidad de hidrógeno absorbido en 60 minutos se indica en la tabla 11. En este ejemplo los enlaces no saturados de cis-1,4-poliisopreno se hidrogenan completamente por medio de aproximadamente 658 mililitros de hidrógeno. -



Tabla 11

AlEt <sub>3</sub> naftenato de Ni (relación molar)	Cantidad de hidrógeno absorbido (ml)
2	315
3	473
5. 3 (1)	56
4	348
5	282

(1) Sin contener díciclopentadieno.

EJEMPLO 12

10. En un reactor de vidrio provisto de un agitador potente adecuado para la hidrogenación de solución muy viscosa, se colocó una solución altamente concentrada de copolímero al azar de estirenobutadieno polimerizado en solución (estireno-butadieno=25/75, ML-4 a 100°C = 45) en tolueno. La hidrogenación se realizó a temperatura ambiente y bajo presión atmosférica. - - - - -

20. El catalizador se preparó en tolueno bajo una atmósfera de nitrógeno mezclando naftenato de níquel con trietilaluminio en presencia de díciclopentadieno a 25°C durante 5 minutos, siendo las relaciones molares de naftenato de níquel respecto a trietilaluminio y a enlaces no saturados de díciclopentadieno de 1:1,5 ó 1:3 y 1:2, respectivamente. La concentración del catalizador fué de 3 mmol de níquel por



litro de la solución polimérica. Los resultados se indican en la tabla 12. -----

Tabla 12

5.	Concentración de polímeros (porcentaje en volumen)	Viscosidad (poises)	AlEt <sub>3</sub> /naf tenato de Ni (relación molar)	Tiempo de reacción (horas)	Grado de hidrogenación (1) (por ciento)
	10	6,7	1,5	1	52
	15	47	3	1,5	43
10.	20	214	3	1,5	12

(1) El grado de hidrogenación se basa en el valor teórico de 100 por ciento para el polímero completamente hidrogenado.

EJEMPLO 13

15. En el mismo reactor que el utilizado en el ejemplo 1, se dispusieron 100 mililitros de solución en tolueno al 3,5 volúmenes por ciento de copolímero al azar de estireno-butadieno polimerizado en solución (estireno/butadieno = 18/82, ML-4 a 100°C=45). La hidrogenación se realizó a temperatura ambiente de la misma manera que se indica en el ejemplo 1. -----

El catalizador se preparó en tolueno bajo hidrógeno mezclando 0,6 milimoles del compuesto de níquel o cobalto siguiente con 1,8 milimoles de trietilaluminio a -78°C du-



5. rante 5 minutos, añadiendo 0,6 milimoles de dicitlopentadie no al producto de reacci3n obtenido a -78°C y elevando la temperatura hasta 40°C. Despu3s de mantenerla a 40°C duran te 60 minutos se pes3 la soluci3n del catalizador que con tena 0,4 milimoles de niquel o cobalto y se mezcl3 con la soluci3n polim3rica. Adem3s, se prepar3 el catalizador com puesto por los dos componentes sin la adici3n de dicitlopen tadieno por medio del mismo proceso que en el caso del naf tenato de cobalto. - - - - -
10. La cantidad de hidr3geno absorbido en 10, 30 y 60 mi nutos se indica en la tabla 13. - - - - -

Tabla 13

	Compuesto de niquel o cobalto	Cantidad de hidr3geno absorbido (ml)		
		10 min	30 min	60 min
15.	bis(salicilaldehido)niquel	137	541	783
	ciclohexilcarboxilato de niquel	592	815	940
	octanoato de cobalto	518	644	696
	naftenato de cobalto	486	605	667
	naftenato de cobalto (1)	0	0	3

20. (1) Sin adici3n de dicitlopentadieno.

EJEMPLO 14

En el mismo reactor que el utilizado en el ejemplo 4, se dispusieron 100 mililitros de soluci3n en tolueno al 5



por ciento en peso de copolímero al azar de estireno-butadieno polimerizado en solución (estireno/butadieno=24/76, MI-4 a 100°C=45). Se realizó la hidrogenación a 80°C de la misma manera que se ha indicado en el ejemplo 1. - - - - -

- 5. El catalizador se preparó en tolueno bajo nitrógeno mezclando 0,8 milimoles de naftenato de níquel con 2,4 milimoles de trietilaluminio a -78°C durante 5 minutos, añadiendo 0,8 milimoles de hidrocarburo olefinicamente no saturado al producto de reacción obtenido a -78°C y luego elevando la temperatura hasta 40°C. Después de mantenerla a 40°C durante 30 minutos, se pesó la solución de catalizador que contenía 0,2 milimoles de níquel y se mezcló con la solución polimérica. Además, se preparó el catalizador compuesto por los dos componentes sin la adición del hidrocarburo olefinicamente no saturado, por medio del mismo proceso que el descrito anteriormente. - - - - -
- 10.
- 15.

La cantidad de hidrógeno absorbido en 10, 30 y 60 minutos se indica en la tabla 14. - - - - -

Tabla 14

20.	Hidrocarburo olefinicamente no saturado	Cantidad de hidrógeno absorbido (ml)		
		10 min	30 min	60 min
	1,7-octadieno	874	1.088	1.182
	1,3-ciclooctadieno	845	1.040	1.131
	diciclopentadieno	810	1.015	1.109
25.	estireno	1.001	1.229	1.371
	isopreno	952	1.151	1.234
	1,3-pentadieno	933	1.095	1.185
	2-metilbuteno-1	760	948	1.029
	ninguno	249	468	589



Estos resultados muestran que el catalizador de tres componentes de la presente invención mantiene una alta actividad catalítica incluso si se calienta a 40°C durante un largo período de tiempo. - - - - -

5. EJEMPLO 15

Se realizó la misma hidrogenación que se indica en el ejemplo 14 a 80°C utilizando el catalizador diferente. - -

El catalizador se preparó en tolueno bajo nitrógeno mezclando 0,8 milimoles de naftenato de níquel con 2,4 milimoles de trietilaluminio a -78°C durante 5 minutos. Después del proceso descrito en la siguiente tabla, se pesó la solución de catalizador que contenía 0,2 milimoles de níquel y se mezcló con la solución polimérica. En la Exp. No. 4, el catalizador, que se había preparado mezclando el naftenato de níquel con el trietilaluminio a -78°C durante 5 minutos se mantuvo a -78°C hasta que se mezcló con la solución de polímeros. En la Exp. No. 5, se utilizó el catalizador preparado mezclando el naftenato de níquel con el trietilaluminio a 40°C durante 5 minutos. - - - - -

20. La cantidad de hidrógeno absorbido en 10, 30 y 60 minutos se indica en la tabla 15. - - - - -



Tabla 15

Exp. No.	Proceso	Cantidad de hidrógeno absorbido (ml)		
		10 min	30 min	60 min
5.	1 Mezclado con 0,8 mmol de etilacetileno a $-78^{\circ}\text{C}$	929	1.098	1.211
	2 Después de mezclado con 0,8 mmol de etilacetileno, mantenido a $-78^{\circ}\text{C}$ durante 30 minutos	1.001	1.172	1.260
10.	3 Después de mezclado con 0,8 mmol de etilacetileno, mantenido a $40^{\circ}\text{C}$ durante 30 minutos	1.025	1.181	1.289
	4 -	930	1.108	1.215
	5 -	129	278	355

15. Estos resultados muestran que puede obtenerse un catalizador que tiene una alta actividad mezclando el naftenato de níquel con trietilaluminio a una baja temperatura y manteniendo el producto de reacción a la baja temperatura hasta que se mezcla con la solución de polímeros, y puede mantenerse la alta actividad a alta temperatura añadiendo hidrocarburo acetilénicamente no saturado al producto de reacción de naftenato de níquel con trietilaluminio. - - - - -

20.

EJEMPLO 16

Se realizó la misma hidrogenación que se ha indicado en el ejemplo 14 a  $80^{\circ}\text{C}$  utilizando el catalizador diferente.

25. El catalizador se preparó en tolueno bajo nitrógeno mezclando 0,8 milimoles de un compuesto de níquel con 2,4 milimoles de un compuesto organometálico a  $-78^{\circ}\text{C}$  durante 5



5. minutos, añadiendo 0,8 milimoles de estireno al producto de reacción obtenido a  $-78^{\circ}\text{C}$  y luego elevando la temperatura hasta  $40^{\circ}\text{C}$ . Después de mantener a  $40^{\circ}\text{C}$  durante 30 minutos, se pasó la solución de catalizador que contenía 0,2 milimoles de níquel y se mezcló con la solución polimérica. - - -

La cantidad de hidrógeno absorbido en 10, 30 y 60 minutos se indica en la tabla 16. - - - - -

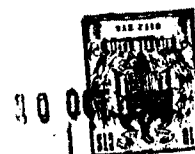
Tabla 16

	Compuesto de níquel	Compuesto organometálico	Cantidad de hidrógeno absorbido (ml)		
			10 min	30 min	60 min
10.	naftenato de níquel	n-butil-litio	802	1.069	1.182
	bis(acetilaceto na) níquel	id.	651	981	1.038
15.	naftenato de níquel	diethylmagnesio	936	1.281	1.425
	bis(acetilaceto na) níquel	id.	-	1.024	1.209

EJEMPLO 17

20. En el mismo reactor que el utilizado en el ejemplo 4, se dispusieron 100 mililitros de solución de tolueno que contenía 5 gramos de polibutadieno (configuración cis-1,4=35%, trans-1,4=55%, 1,2=10%, MI-4 a  $100^{\circ}\text{C}$ =35). La hidrogenación se realizó a  $80^{\circ}\text{C}$  de la misma manera que se ha indicado en el ejemplo 1. - - - - -

El catalizador se preparó en tolueno bajo nitrógeno



mezclando 0,8 milimoles de naftenato de níquel con 2,4 milimoles de trietilaluminio a  $-78^{\circ}\text{C}$  durante 5 minutos, añadiendo 0,8 milimoles de hidrocarburo olefínicamente no saturado al producto de reacción obtenido a  $-78^{\circ}\text{C}$  y luego elevando la temperatura hasta  $40^{\circ}\text{C}$ . Después de mantenerla a  $40^{\circ}\text{C}$  durante 30 minutos, se pesó la solución de catalizador que contenía 0,2 milimoles de níquel y se mezcló con la solución polimérica. - - - - -

La cantidad de hidrógeno absorbido en 10, 30 y 60 minutos se indica en la tabla 17. - - - - -

Tabla 17

Hidrocarburo olefínicamente no saturado	Cantidad de hidrógeno absorbido (ml)		
	10 min	30 min	60 min
1,3-pentadieno	921	1.320	1.521
isopreno	872	1.269	1.442
1,7-octadieno	784	1.200	1.390
1,3-ciclooctadieno	759	1.181	1.346

15.

EJEMPLO 18

En un autoclave agitado mecánicamente, se hidrogenó catalíticamente una solución al 8 por ciento en peso de copolímero al azar de estireno-butadieno polimerizado en emulsión y purificado (estireno/butadieno=23/77, ML-4 a  $100^{\circ}\text{C}$ =52), en tolueno. El catalizador se preparó mezclando naftenato de níquel con trietilaluminio en presencia de 1,7-oc

20.



5. tadieno a 40°C durante 5 minutos, siendo las relaciones mo-  
lares de naftenato de níquel respecto a trietilaluminio y a  
los enlaces no saturados de 1,7-octadieno de 1:3 y 1:2, res-  
pectivamente. La concentración del catalizador era de 3 mi-  
limoles de níquel por litro de solución polimérica a hidro-  
genar. - - - - -

10. El polímero hidrogenado se recuperó y el grado de hi-  
drogenación basado en el valor teórico del 100 por ciento  
para el polímero hidrogenado completamente fue del 85. La  
composición y las propiedades físicas del polímero hidroge-  
nado y del original se resumen en la tabla 18. - - - - -

15. Estos resultados muestran que la resistencia en crudo  
del polímero hidrogenado obtenido era aproximadamente diez  
veces la del polímero original incluso cuando se mezclaron  
100 PHR de aceite y 100 PHR de negro de carbono y la resisten-  
cia a la tracción después del vulcanizado era casi la mis-  
ma, y además no se observó disminución de la resistencia a  
la tracción después de un envejecimiento a 110°C durante  
24 horas. - - - - -

20.

Tabla 18

25.

	Copolímero ori- ginal al azar de estireno-bu- tadieno	Copolímero al azar de estire- no-butadieno hidrogenados
grado de hidrogenación	-	85
polímero	100	100
negro de carbono ISAF (3)	50	100
óxido de zinc	5	5



	ácido esteárico	1	1
	hitanol 1501 (1)	5	5
	antioxidante D	1	1
	aceite aromático	10	100
5.	nocceler MSA (2)	1	1
	azufre	2	2
	resistencia en crudo (kg/cm <sup>2</sup> )	3	30
	después de vulcanizado a 150°C durante 45 minutos		
10.	dureza	59	55
	alargamiento (%)	460	600
	módulo al 300% (kg/cm <sup>2</sup> )	117	75
	resistencia a la tracción (kg/cm <sup>2</sup> )	210	200
15.	después de envejecido por aire calentado a 110°C durante 24 horas		
	alargamiento	250	510
	módulo al 300% (kg/cm <sup>2</sup> )	-	102
20.	resistencia a la tracción (kg/cm <sup>2</sup> )	180	200

(1) Nombre comercial de resina de fenolformaldehído alquilo del tipo novolac.

(2) Nombre comercial de N-oxidietilen-2-benzotiazolsulfenamida.

25. (3) Abreviación de Intermediate Super Abrasion Furnace (Horno intermedio de superabrasión). - - - - -



EJEMPLO 19

En un autoclave agitado mecánicamente, se hidrogenó catalíticamente una solución a 7 volúmenes por ciento de copolímero al azar de estireno-butadieno polimerizado en solución (estireno/butadieno=25/75, ML-4 a 100°C=45) en tolueno. El catalizador se preparó mezclando naftenato de níquel con trietilaluminio en presencia de 1,7-octadieno a 40°C durante 5 minutos, siendo las relaciones molares de naftenato de níquel respecto a trietilaluminio y a los enlaces no saturados de 1,7-octadieno de 1:3 y 1:2, respectivamente. La concentración de níquel del catalizador era de 3 milimoles por litro de la solución polimérica a hidrogenar. - - - - -

Así, se prepararon copolímeros al azar de estireno-butadieno hidrogenados que tenían varios grados de hidrogenación. La composición y las propiedades físicas del polímero hidrogenado y del original se resumen en la tabla 19. -

Tabla 19

20.	Copolímero original al azar de estireno/butadieno	Copolímero al azar de estireno/butadieno hidrogenado		
		38,0	61,1	77,0
grado de hidrogenación polímero	-	38,0	61,1	77,0
negro de carbono ISAF		100		
aceite aromático		45		
25. óxido de zinc		10		
ácido esteárico		5		
		2		



	antioxidante D		1		
	nooceler MSA (1)		1		
	azufre		2		
5.	resistencia en crudo (kg/cm <sup>2</sup> )	4	17	88	190
	después de vulcanizado a 145°C durante 1,5 veces el tiempo de vulcanizado óptimo				
	módulo al 300% (kg/cm <sup>2</sup> )	102	125	185	216
10.	resistencia a la tracción (kg/cm <sup>2</sup> )	123	201	222	279
	elasticidad (%) (2)	48,6	56,2	58,0	54,3

(1) Nombre comercial de N-oxidietilen-2-benzotiazolsulfenamida.

15. (2) Medida por el método Dunlop a 26°C.

Estos resultados muestran que la resistencia a la tracción y la elasticidad del copolímero al azar de estireno-butadieno se mejoraron por medio de la hidrogenación de sus unidades butadiénicas. - - - - -

20. EJEMPLO 20

En un reactor de vidrio de 4 litros agitado a alta velocidad y conectado a una bureta de gases, se hidrogenó catalíticamente una solución que contenía 100 gramos de cis-1,4-polibutadieno (configuración cis-1,4=96,2%, trans-1,4=2,8%, 1,2=1%, ML-4 a 100°C=52) en tolueno, a un grado de hidrogenación de menos del 10 por ciento. El catalizador se preparó mezclando naftenato de níquel con trietilaluminio en presencia de dicitlopentadieno a 40°C durante 5 mi-



5. mutos, siendo las relaciones molares de naftenato de níquel respecto a trietilaluminio y a los enlaces no saturados de dicitlopentadieno de 1:3 y 1:2, respectivamente. La concentración de níquel del catalizador fue de 1 milimoles por litro de la solución polimérica a hidrogenar. El grado de hidrogenación se controló midiendo la cantidad de hidrógeno absorbido a través de la bureta de gases y parando la hidrogenación cuando se absorbió una cantidad predeterminada de hidrógeno. Los polímeros hidrogenados que tenían diferente grado de hidrogenación se compararon con el polímero original en sus propiedades físicas. La composición y las propiedades físicas se resumen en la tabla 20. - - - - -

15. Estos resultados muestran que la resistencia en crudo de los polímeros hidrogenados fue extremadamente superior a la del polímero original a pesar del pequeño grado de hidrogenación. Estos polímeros hidrogenados no presentaron fluencia en frío. - - - - -

Tabla 20

20.	Polibutadieno original	Polibutadieno hidrogenado		
		A	B	C
grado de hidrogenación (%)	0	1	3	5
polímero	100	"	"	"
negro de carbono ISAF	50	"	"	"
óxido de zinc	3	"	"	"
25. ácido esteárico	2	"	"	"
antioxidante D	1	"	"	"
nocceler MSA	0,8	"	"	"



	azufre	1,8	"	"	"
	aceite aromático	10	"	"	"
	hitanol 1501	3	"	"	"
5.	resistencia en crudo (kg/cm <sup>2</sup> )	2	4	23	20
	después de vulcanizado a 150°C durante 30 minutos				
	dureza	54	54	58	63
	alargamiento (%)	670	670	600	540
	módulo al 300% (kg/cm <sup>2</sup> )	63	65	75	75
10.	resistencia a la tracción (kg/cm <sup>2</sup> )	193	210	200	180

N O T A

Se declaran de novedad y propiedad para España, sus territorios y plazas de soberanía, las siguientes: - - - - -

15. REIVINDICACIONES

- 1.- Procedimiento para la hidrogenación catalítica de polímeros, caracterizado porque comprende hacer reaccionar los enlaces hidrogenables no saturados del polímero en forma de solución viscosa con hidrógeno utilizando un catalizador de tres componentes compuesto por, por lo menos, un tipo de un hidrocarburo no saturado elegido del grupo compuesto por un hidrocarburo olefínicamente no saturado y un hidrocarburo acetilénicamente no saturado, por lo menos un tipo de un compuesto orgánico de un metal elegido del grupo compuesto por níquel, cobalto y hierro, y por lo menos un ti
- 20.
- 25.



po de un agente reductor del compuesto metálico. - - - - -

5. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la relación del número de los átomos de carbono de dicho hidrocarburo no saturado respecto a los enlaces no saturados de dicho hidrocarburo no saturado es menor que 10. - - - - -

3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque los átomos de carbono de dicho hidrocarburo no saturado son menos de 20. - - - - -

10. 4.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque dicho hidrocarburo no saturado se elige del grupo compuesto por monoolefinas, diolefinas, poliolefinas, cicloolefinas, acetilenos, hidrocarburos no saturados que tengan más de un tipo de enlace olefínicamente o acetilénicamente no saturado y sus mezclas. - - - - -

15. 5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho compuesto orgánico se elige del grupo compuesto por carboxilatos metálicos, sulfonatos metálicos y compuestos quelato metálicos cuyos radicales orgánicos están fijados al metal por medio de oxígeno. - - - - -

20. 6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho agente reductor del compuesto metálico tiene la fórmula de  $MR_n$ , en la cual M es un metal elegido del grupo compuesto por litio, magnesio y aluminio, R es un radical de hidrocarburo y n es el número de valencia de M. - - - - -



7.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho agente reductor del compuesto metálico es hidruro de litioaluminio. - - - - -

5. 8.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la relación molar de dicho compuesto orgánico respecto al enlace no saturado de dicho hidrocarburo no saturado está dentro del orden desde 1:0,1 a 1:50 y la relación molar de dicho compuesto orgánico respecto a dicho agente reductor del compuesto metálico está dentro del orden  
10. de 1:0,2 a 1:8. - - - - -

9.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la presión de hidrógeno es menor de 50 atms. -

10.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicha hidrogenación se realiza a una temperatura desde 0° a 120°C. - - - - -  
15.

11.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho polímero es un polímero dieno. - - - -

12.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la viscosidad Mooney a 100°C de dicho polímero dieno es mayor de 20. - - - - -  
20.

13.- Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado porque dicho polímero dieno es un copolímero estireno-butadieno. - - - - -

14.- Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado porque dicho polímero dieno es un polibutadieno. -  
25.



15.- Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado porque dicho polímero dieno es un poliisopreno. -

5. 16.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la viscosidad de dicha solución polimérica a la temperatura en que se realiza dicha hidrogenación está dentro del orden de 0,05 a 5.000 poises. - - - - -

17.- Procedimiento según la reivindicación 16, caracterizado porque dicha viscosidad está dentro del orden de 1 a 2000 poises. - - - - -

10. 18.- Procedimiento para la hidrogenación catalítica de polímeros, caracterizado porque comprende hacer reaccionar los enlaces hidrogenables no saturados del polímero en forma de solución viscosa con hidrógeno utilizando un catalizador de tres componentes preparado mezclando por lo menos un tipo de un compuesto orgánico de un metal elegido del grupo compuesto por níquel, cobalto y hierro, con por lo menos un tipo de un agente reductor del compuesto metálico en presencia de por lo menos un tipo de un hidrocarburo no saturado elegido del grupo compuesto por un hidrocarburo olefínicamente no saturado y un hidrocarburo acetilénicamente no saturado, realizándose la hidrogenación a una temperatura desde 0° a 100°C bajo una atmósfera inerte que no contiene hidrógeno, estando la relación molar de dicho compuesto orgánico respecto al enlace no saturado de dicho hidrocarburo no saturado dentro del orden de 1:0,1 a 1:50 y estando la relación molar de dicho compuesto orgánico respecto a dicho agente reductor del compuesto metálico

15.

20.

25.



dentro del orden de 1:0,2 a 1:8. - - - - -

- 19.- Procedimiento para la hidrogenación catalítica de polímeros, caracterizado porque comprende hacer reaccionar los enlaces hidrogenables no saturados del polímero en forma de solución viscosa con hidrógeno utilizando un catalizador de tres componentes preparado mezclando por lo menos un tipo de un compuesto orgánico de un metal elegido del grupo compuesto por níquel, cobalto y hierro, por lo menos un tipo de un agente reductor del compuesto metálico a una temperatura desde -100°C a 0°C y mezclando entonces el producto de reacción con por lo menos un tipo de un hidrocarburo no saturado elegido del grupo compuesto por un hidrocarburo olefínicamente no saturado y un hidrocarburo acetilénicamente no saturado, realizándose la hidrogenación a una temperatura no superior a la temperatura en que se ha mezclado dicho compuesto orgánico con dicho agente reductor del compuesto metálico bajo una atmósfera inerte que no contiene hidrógeno, estando la relación molar de dicho compuesto orgánico respecto al enlace no saturado de dicho hidrocarburo no saturado dentro del orden de 1:0,1 a 1:50 y estando la relación molar de dicho compuesto orgánico respecto a dicho agente reductor del compuesto metálico dentro del orden de 1:0,2 a 1:8. - - - - -
5. 10. 15. 20.

- 20.- "PROCEDIMIENTO PARA LA HIDROGENACION CATALITICA DE POLIMEROS". - - - - -
- 25.

Todo ello conforme se describe y reivindica en la



presente memoria que consta de cincuenta hojas, foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras.

BARCELONA, 30 OCT. 1967

P. A. M. CURELL SUÑOL

*Carbonell*

Por Poder  
Firmado: J. Carbonell

mts/dv.