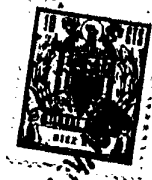


Case No. 42-75,633

EX-J



26

361033

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I.P.C.
CLASE <u>C</u> <u>08</u>
SUBCLASE <u>F</u> _____

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 PRODUCIR POLIMEROS"

=====

Inventores: Toshio Yoshimoto, Tsuneaki Narumiya,
Seiya Kaneko, Hiroshi Yoshii y
Tetsuya Takamatsu.

Prioridad: Solicitud de patente en Japón, nº
75,633/67 de fecha 27 noviembre
1967.

POOR
QUALITY



26

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a un procedimiento para producir polímeros de hidrocarburos hidrogenados. Más particularmente, la presente invención se refiere a un procedimiento para producir polímeros de hidrocarburos hidrogenados por hidrogenación de polímeros de hidrocarburos preparados utilizando un catalizador basado en un metal alcalino o un hidrocarbilo de metal alcalino. - - - - -

5.

10.

15.

20.

Usualmente, los polímeros de hidrocarburos hidrogenados se producen por hidrogenación de los enlaces no saturados de los polímeros de hidrocarburos por medio de las etapas siguientes: Primero, los monómeros que comprenden diolefinas se polimerizan utilizando un catalizador que puede iniciar reacciones de polimerización (el llamado catalizador de polimerización) para formar un polímero, el catalizador se desactiva o elimina añadiendo un inhibidor de polimerización, tal como agua y alcohol, al sistema de polimerización, se recupera el polímero obtenido, se purifica y redissuelve en un solvente adecuado para la hidrogenación, si es necesario, y entonces se añade un catalizador de hidrogenación a la solución polimérica obtenida, se hace entrar en contacto hidrógeno con la solución y se realiza una hidrogenación. - - - - -

Como catalizador de hidrogenación de los polímeros se



- utiliza un catalizador de metal reducido, tal como níquel Raney y Kieselguhr níquel. Sin embargo, cuando se utiliza un catalizador heterogéneo de este tipo, son necesarias una cantidad relativamente grande de catalizador, una temperatura de reacción elevada de 150 a 200°C o más y una elevada presión de hidrógeno, a fin de obtener altos rendimientos de la reacción de hidrogenación debido a que la solución polimérica es muy viscosa. Cuando la hidrogenación de los polímeros se conduce a dicha alta temperatura, puede provocarse la degradación de las cadenas poliméricas además de la hidrogenación y es por ello difícil obtener polímeros hidrogenados adecuados para producir artículos de caucho. Además, estos catalizadores heterogéneos de hidrogenación pueden ser envenenados por impurezas y por ello no son adecuados para la hidrogenación de polímeros, cuya purificación es difícil. Es también muy difícil eliminar dichos catalizadores heterogéneos de los polímeros hidrogenados después de la hidrogenación. - - - - -
- 5.
- 10.
- 15.

Es evidente que este proceso complicado y estos catalizadores con bajas actividades son desventajosos para la producción industrial de polímeros hidrogenados. - - - - -

20.

Es un propósito de la presente invención, por ello, resolver los defectos anteriormente descritos del proceso y proporcionar un proceso nuevo y simple para producir polímeros de hidrocarburos hidrogenados especialmente adecuados para un proceso industrial. Otro propósito de la presente invención es proporcionar nuevos polímeros de hidro-

25.



26 NOV

carburos hidrogenados adecuados para fabricar artículos de caucho, particularmente utilizados en condiciones duras. Otros objetos adicionales de la presente invención se harán evidentes para los entendidos en la materia al considerar

5. la exposición siguiente: - - - - -

La presente invención proporciona un procedimiento para producir polímeros de hidrocarburos hidrogenados que comprende las etapas de:

10. (a) polimerizar o copolimerizar una 1,3-diolefina conjugada o copolimerizar 1,3-diolefina conjugada con hidrocarburo aromático vinilsubstituído en una atmósfera inerte y en un solvente inerte utilizando un catalizador basado en un metal alcalino o un hidrocarbilo de metal alcalino para formar una solución polimérica "viva", - - - - -

15. (b) eliminar los monómeros no polimerizados de la solución polimérica "viva" resultante, - - - - -

(c) mezclar homogéneamente por lo menos un compuesto orgánico de níquel o cobalto soluble en dicho solvente inerte con dicha solución, y - - - - -

20. (d) hacer entrar en contacto la mezcla resultante con hidrógeno para efectuar la hidrogenación catalítica de los enlaces no saturados de dicho polímero "vivo". - - - - -

Según la presente invención, se ha hecho posible producir polímeros de hidrocarburos hidrogenados por medio de un



procedimiento muy simple que no se habían obtenido nunca. Además, un catalizador de polimerización que ha sido utilizado para polimerizar monómeros puede utilizarse de nuevo a fin de formar un catalizador de hidrogenación y por ello se ha hecho posible producir polímeros de hidrocarburos hidrogenados ventajosamente en un proceso industrial. - - - -

Se ha hallado también que el peso molecular de los polímeros de hidrocarburos hidrogenados preparados por el procedimiento de la presente invención, especialmente preparados por el catalizador de polimerización de litio alquilo, es mayor que el del polímero antes de la hidrogenación. - -

Se ha demostrado además que el catalizador de hidrogenación utilizado en el procedimiento de la presente invención es muy activo y puede realizar la hidrogenación selectiva de enlaces olefínicamente no saturados de un polímero en una solución viscosa y bajo condiciones suaves de reacción. - - - - -

Según la presente invención, los polímeros de hidrocarburos hidrogenados pueden producirse ventajosamente en un proceso industrial a partir de polímeros "vivos" preparados utilizando un catalizador basado en un metal alcalino o en un hidrocarbilo de metal alcalino. El metal alcalino incluye litio, sodio, potasio y similares. La solución de polímero "vivo" según esta memoria es la solución de un polímero preparado utilizando un catalizador basado en un metal alcalino o un hidrocarbilo de metal alcalino, al que no se añaden



- inhibidores de polimerización tales como agua y alcohol.
- Los polímeros "vivos" se preparan preferentemente por polimerización o copolimerización de 1,3-diolefina conjugada, o copolimerización de 1,3-diolefina conjugada con hidrocarburo aromático vinilsubstituido. Puede utilizarse cualquier método conocido para polimerizar o copolimerizar los monómeros mencionados anteriormente utilizando un catalizador basado en un metal alcalino o un hidrocarbilo de metal alcalino. Los ejemplos incluyen un procedimiento para polimerizar o copolimerizar los monómeros utilizando un metal alcalino, un alquilo de metal alcalino o un complejo de metal alcalino-hidrocarburo aromático polinucleico, un procedimiento para copolimerizar los monómeros utilizando un litio alquilo juntamente con aleatorizadores tales como un éter, un tioéter, una amina terciaria, un alcoholato de metal alcalino y un frenolato de metal alcalino, un procedimiento para copolimerizar los monómeros utilizando un litio alquilo introduciendo los monómeros en el sistema de polimerización a un régimen inferior que el régimen normal de polimerización y un procedimiento para polimerizar o copolimerizar los monómeros en presencia de un producto de reacción de sodio, arilhaluro y olefina, que es el llamado alfincatalizador. Entre ellos, se utiliza preferentemente el procedimiento para polimerizar los monómeros que comprende 1,3-diolefina conjugada utilizando un catalizador basado en litio alquilo, es el utilizado preferentemente. Los ejemplos de litio alquilo incluyen n-propil-litio, n-butil-litio, sec-butil-litio, ter-butil-litio, isobutil-litio, n-pentil-li
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.



5. tio, fenil-litio y similares. Las 1,3-diolefinas conjugadas a polimerizar o copolimerizar son, por ejemplo, butadieno, isopreno, piperileno y similares. Los hidrocarburos aromáticos vinilsubstituidos que pueden copolimerizarse con las 1,3-diolefinas conjugadas descritas anteriormente son, por ejemplo, estireno, 3-viniltolueno, 4-etilestireno, 1-vinilnaftaleno, 2-vinilnaftaleno, 4-viniltolueno y similares. -

10. Como es conocido para los entendidos en la materia, la cantidad del catalizador de polimerización, la temperatura, la presión o el solvente inerte utilizado para la polimerización, la relación de los monómeros respecto al solvente inerte, etc., deben elegirse según el catalizador utilizado y los monómeros a polimerizar. - - - - -

15. Según la presente invención, después de que un compuesto orgánico de níquel o cobalto soluble en un solvente inerte se mezcla homogéneamente con una solución viscosa del polímero "vivo" que se ha preparado utilizando un catalizador basado en un metal alcalino o un hidrocarbilo de metal alcalino, se hace entrar en contacto hidrógeno con la solución polimérica para hidrogenar los enlaces no saturados del polímero y entonces pueden obtenerse fácilmente los polímeros de hidrocarburos hidrogenados. - - - - -

20. El compuesto orgánico de níquel o cobalto de esta memoria incluye también un compuesto orgánico, parcialmente reducido, de níquel o cobalto, soluble en un solvente inerte.

25. Después de que se ha mezclado un compuesto orgánico de



51 níquel o cobalto con la solución de polímero "vivo" preparada por polimerización o copolimerización, puede añadirse también a la solución, si es necesario, un agente reductor tal como un compuesto organometálico de litio, magnesio y aluminio. - - - - -

10. Cuando el compuesto orgánico soluble de níquel o cobalto se mezcla con la solución de polímero "vivo" es reducido por el metal alcalino o el hidrocarbilo de metal alcalino que existe al final o alrededor del polímero "vivo" para formar un catalizador de hidrogenación. El catalizador de hidrogenación recién formado es soluble en la solución polimérica a hidrogenar y por ello el polímero, el catalizador y el hidrógeno pueden entrar en contacto uno con otro con la máxima homogeneidad y entonces la reacción de hidrogenación tiene lugar rápidamente bajo condiciones de reacción suaves, tales como temperatura ambiente y presión atmosférica de hidrógeno. Cuando un compuesto orgánico de níquel o cobalto insoluble en la solución polimérica a hidrogenar se mezcla con la solución polimérica, no reacciona completamente con el metal alcalino o el hidrocarbilo de metal alcalino y por ello la hidrogenación no tiene lugar frecuentemente con el régimen deseable. - - - - -

15.

20.

25. Como solvente inerte, puede hacerse uso de un solvente que ni desactive el catalizador de polimerización basado en un metal alcalino o un hidrocarbilo de metal alcalino ni desactive el catalizador de hidrogenación recién formado. Los solventes inertes incluyen un hidrocarburo saturado.



do, un hidrocarburo aromático, un hidrocarburo aromático hidrogenado y similares. Entre ellos, se utilizan preferentemente un hidrocarburo saturado, un hidrocarburo aromático y un hidrocarburo hidroaromático. Los ejemplos del solvente inerte incluyen hexano, heptano, octano, benceno, tolueno, xileno, ciclohexano, metilciclohexano, decalino, tetralin y similares. - - - - -

- 5.
- Como compuesto orgánico de níquel o cobalto que es soluble en el solvente inerte, se utilizan preferentemente
10. los compuestos orgánicos cuyos radicales orgánicos están fijados al metal a través de oxígeno. Entre estos, uno de los compuestos preferibles es un carboxilato metálico que tiene la fórmula $(RCOO)_nM$, en donde M es un metal elegido del grupo compuesto por níquel y cobalto, R es un radical hidrocarburo que tiene de 1 a 50 átomos de carbono, preferentemente de 5 a 30 átomos de carbono y n es una valencia de M. Estos carboxilatos metálicos incluyen sales de níquel y cobalto de ácido alifático hidrocarburo, ácido aromático hidrocarburo y ácido cicloalifático hidrocarburo. Los ejemplos de ácidos alifáticos hidrocarburo incluyen un ácido hexanoico, un ácido heptanoico, un ácido octanoico, 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 linoléico, un
- 15.
20. ácido rodínico y similares. Los ejemplos de ácidos aromáticos hidrocarburo incluyen ácido benzóico y ácidos aromáticos alquilsustituídos en los que el alquilo tiene de 1 a 20 átomos de carbono. Estos incluyen ácidos t-butilo, 2-etil
- 25.



hexil-, dodecil- y nonilbenzoico y similares. Los ejemplos de ácidos cicloalifáticos incluyen ácido nafténico, ácido ciclohexilcarboxílico, ácido de resina tipo abiético y similares. Pueden utilizarse los jabones metálicos que se hallan en el mercado, tales como sales de ácido nafténico, sales de ácido rosínico, sales de ácido linoneico, sales de ácido oleico, sales de ácido esteárico y sales de aceite de resina. - - - - -

Otros compuestos orgánicos preferibles son los compuestos quelato metálicos, en los que los grupos quelatantes están fijados a níquel o cobalto a través de un par de dos átomos de oxígeno. Como grupos quelatantes, pueden utilizarse 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 metílico, acetoacetato etílico y similares. Los ejemplos de los ácidos alfa-hidroxicarboxílicos incluyen ácido láctico, ácido glicólico, ácido alfa-hidroxifenilacético, ácido alfa-hidroxialfa-fenilacético, ácido alfa-hidroxiciclohexilacético y similares. Los ejemplos de los ácidos beta-hidroxicarboxílicos incluyen ácido salicílico, ácido salicílico alquil sustituido y similares. Los ejemplos de los compuestos beta-hidroxicarbonilo incluyen salicilaldehído, o-hidroxiaacetofenona y similares. Los ejemplos de los compuestos quelato metálicos que tienen los grupos quelatantes descritos anteriormente incluyen bis(acetilacetona)níquel, tris(ace-



tilacetona)cobalto, bis(etilacetoacetato)níquel, bis(etilacetato)cobalto, bis(ácido 3,5-diisopropilsalicílico)-níquel, bis(salicilaldehído)níquel, bis(salicilaldehído)-cobalto y similares. - - - - -

5. La cantidad del compuesto orgánico de níquel o cobalto mezclado con la solución de polímero "vivo" a hidrogenar puede variar ampliamente, pero es necesario por lo menos 0,1 mmol por litro de la solución debido a que el catalizador de alta actividad no se forma cuando la concentración no alcanza 0,1 mmol por litro. La relación molar del compuesto orgánico de níquel o cobalto respecto al catalizador que se ha utilizado para preparar la solución de polímero "vivo" es 1:0,5 a 1:10, preferentemente 1:1 a 1:8 para obtener el catalizador activo de hidrogenación. - - - -
- 10.
15. Cuando se utiliza, por ejemplo, litio alquilo como catalizador de polimerización, puede obtenerse un polímero "vivo" que tiene un alto peso molecular con una cantidad extremadamente pequeña del catalizador de polimerización de litio alquilo. En este caso, a fin de que la relación molar del compuesto orgánico respecto al catalizador de polimerización quede en el orden definido anteriormente, la concentración del compuesto orgánico de níquel o cobalto no alcanza la cantidad necesaria definida anteriormente de 0,1 mmol por litro de la solución de polímero "vivo" a hidrogenar. Es decir, a fin de efectuar satisfactoriamente la hidrogenación, es necesario proporcionar un suplemento a la cantidad insuficiente del catalizador de po-
- 20.
- 25.



limerización y para este fin el compuesto orgánico se ha reducido previamente de forma parcial antes de introducir el compuesto orgánico en la solución de polímero "vivo". Así, resultará evidente para los entendidos en la materia que se deberá utilizar más de 0,1 mmol de compuesto orgánico parcialmente reducido de níquel o cobalto. - - - - -

5.

Alternativamente, se mezcla con la solución de polímero "vivo" más de 0,1 mmol de compuesto orgánico de níquel o cobalto y entonces se le añade un agente reductor en una cantidad suficiente para dar el suplemento a la cantidad insuficiente del catalizador de polimerización. - - - - -

10.

En estos procesos, la relación molar del compuesto orgánico de níquel o cobalto respecto a la suma del catalizador que se ha utilizado para preparar el polímero "vivo" y el agente reductor utilizado para reducir el compuesto orgánico de níquel o cobalto parcialmente o el agente reductor añadido a la solución de polímero "vivo" para completarla después de añadido el compuesto orgánico de níquel o cobalto, que no se ha reducido parcialmente, es preferentemente de 1:1 a 1:8. - - - - -

15.

20.

Como es deseable que el compuesto orgánico parcialmente reducido de níquel o cobalto sea también soluble en un solvente inerte, el compuesto orgánico reducido a tal grado que precipita el metal, no se incluye en la presente invención debido a que se hace insoluble. Los productos de reacción solubles en un solvente inerte obtenido por reducción de un

25.



- compuesto orgánico de níquel o cobalto por medio de un compuesto organometálico o un hidruro del metal del Grupo 1, 2 ó 3 de la Tabla Periódica pueden utilizarse como catalizador de hidrogenación, pero resultará evidente para los entendidos en la materia que el compuesto orgánico utilizado en la presente invención no se halla reducido necesariamente a tal grado que el compuesto orgánico reducido pueda utilizarse solamente como catalizador de hidrogenación. Es decir, el compuesto orgánico, incluso si se ha reducido sólo parcialmente, se reduce adicionalmente por medio del metal alcalino o un hidrocarbilo de metal alcalino para formar un catalizador activo de hidrogenación cuando se mezcla con la solución de polímero "vivo" en la que permanece aún el catalizador de polimerización. En este proceso existe la ventaja industrial de la presente invención. Por medio de este proceso, puede reducirse la cantidad del agente reductor a utilizar en comparación con el caso en que el compuesto orgánico se reduce a un grado tal que el compuesto orgánico reducido puede utilizarse como un catalizador de hidrogenación, y mezclarse entonces con la solución polimérica. Resultará evidente para los entendidos en la materia que tales méritos ventajosos pueden obtenerse sólo cuando se preparan polímeros de hidrocarburos hidrogenados a partir de polímeros de hidrocarburos polimerizados utilizando un catalizador basado en un metal alcalino o un hidrocarbilo de metal alcalino. Es decir, el mérito de la presente invención es reutilizar un metal alcalino o un hidrocarbilo de metal alcalino que se ha utilizado para la poli-
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.



merización a fin de preparar un catalizador de hidrogenación. No puede deducirse de la técnica anterior que el catalizador activo de hidrogenación pueda obtenerse por medio de tal proceso. Además, cuando se mezcla un compuesto orgánico de níquel o cobalto con la solución de polímero "vivo" después de que se han añadido inhibidores de polimerización tales como alcohol y agua a la solución, no pueden obtenerse nunca los efectos ventajosos de la presente invención. -

- 5.
10. Según la presente invención puede obtenerse el polímero de hidrocarburo hidrogenado que tiene un mayor peso molecular en comparación con el polímero de hidrocarburo antes de la hidrogenación. Este es uno de los méritos de la presente invención y se obtiene especialmente cuando se utiliza el catalizador de litio alquilo para polimerizar monómeros que comprenden 1,3-diolefinas conjugadas. En el caso en que se mezcla un compuesto orgánico de níquel o cobalto con la solución de polímero "vivo" después de que se ha añadido el inhibidor de polimerización a la solución, no se observa el aumento del peso molecular. Estos hechos indican que el procedimiento de la presente invención es complicado y no se trata de un simple proceso de hidrogenación. - - - -
- 15.
- 20.

25. Como agente reductor que se utiliza para reducir el compuesto orgánico de níquel o cobalto parcialmente para formar una mezcla de reacción soluble en un solvente inerte, puede utilizarse un compuesto organometálico o un hidruro del metal del Grupo 1, 2 ó 3 de la Tabla Periódica. Los compuestos organometálicos que tienen la forma $M'R'_n$, en donde M' es un metal elegido del grupo compuesto por litio,



magnesio y aluminio, R' se elige del grupo compuesto por un radical hidrocarburo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, hidrógeno y un radical alcoxi que tiene de 1 a 12 átomos de carbono y n' es la valencia de M', son los que se utilizan preferentemente. - - - - -

5.

El radical hidrocarburo incluye un grupo alquilo, arilo, alcarilo, aralquilo y cicloalifático. Los ejemplos de tales radicales incluyen radicales metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, i-butilo, sec-butilo, t-butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, dodecilo, fenilo, bencilo, toliilo, ciclopentilo, ciclohexilo, ciclohexenilo y naftilo. El grupo combinado al oxígeno en el radical alcoxi tiene también los mismos ejemplos descritos anteriormente.-

10.

Los ejemplos de dichos 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, tridecylaluminio, dietilisobutilaluminio, dietiloctilaluminio, triciclohexilaluminio, trifenilaluminio, hidruro de diodecylaluminio, hidruro de diisobutilaluminio, metóxido de dietilaluminio, butóxido de dibutilaluminio y sus mezclas. Entre éstos, el utilizado más preferentemente es un trialquilaluminio. Además de los compuestos mencionados anteriormente pueden utilizarse los compuestos organometálicos y los hidruros metálicos que tienen dos tipos de metales tales como

15.

20.

25.



el tetrabutilo de litio y aluminio, el hidruro de litio y aluminio y el hidruro de sodio y boro. - - - - -

- Se prefiere eliminar los monómeros no polimerizados de la solución de polímero "vivo" preparado utilizando un catalizador basado en un metal alcalino o un hidrocarbilo de metal alcalino antes de que se mezcle con la solución de polímero un compuesto orgánico de níquel o cobalto, debido a que tiene cierta tendencia a impedir la formación de un catalizador activo de hidrogenación. Además, es preferible
5. disminuir la viscosidad de la solución polimérica añadiendo un solvente inerte que pueda disolver el polímero a hidrogenar hasta que pueda obtenerse el contacto suficiente gas-líquido en un reactor adecuado para la hidrogenación. La temperatura de hidrogenación y la presión del hidrógeno pueden variar ampliamente. Cuando la hidrogenación se realiza a una temperatura de 0° a 120°C y una presión de hidrógeno de menos de 50 atm, preferentemente de menos de 10 atm pueden hidrogenarse selectivamente los enlaces olefínicamente no saturados del polímero. Además, cuando se utilizan
10. una temperatura de más de 120°C y una presión de hidrógeno de más de 50 atm, pueden hidrogenarse también núcleos aromáticos del polímero. Es uno de los méritos de la presente invención que el polímero en solución viscosa pueda hidrogenarse selectivamente con alta actividad. - - - - -
15. Sin embargo, los enlaces olefínicamente no saturados del polímero pueden hidrogenarse completamente en un corto período de tiempo bajo condiciones suaves tales como temperatura ambiente y una presión atmosférica de hidrógeno y
- 20.
- 25.



por ello el procedimiento de la presente invención es adecuado para hidrogenar selectivamente enlaces olefinicamente no saturados de polímeros. - - - - -

5. Después de la hidrogenación, se realiza fácilmente la eliminación de solvente y catalizadores de los polímeros hidrogenados añadiendo un solvente polar tal como acetona y alcohol a las mezclas de reacción y precipitando los polímeros o vertiendo los productos de reacción en vapor de agua o en agua caliente y eliminando el solvente por destilación azeotrópica.
10. En estos procesos, los catalizadores se descomponen y la parte principal de ellos se elimina de los polímeros, pero la eliminación más eficaz de los catalizadores se alcanza haciendo entrar en contacto la mezcla de reacción con solvente polar o agua que contenga una pequeña cantidad de ácido. - - - - -
15. Según la presente invención, pueden hidrogenarse fácilmente polímeros de alta viscosidad Mooney incluso superior a 40 bajo las condiciones suaves en las que no tienen lugar reacciones secundarias tales como degradación térmica o gelación, y así los polímeros obtenidos no tienen propiedades inferiores como resultado de la disminución del peso molecular o la gelificación. Por ejemplo, los copolímeros al azar de estireno-butadieno vulcanizados e hidrogenados preparados por el procedimiento de la presente invención tienen alta resistencia a la tracción, alta resiliencia, alta resistencia térmica
20. y estas tres propiedades deseables están armonizadas. Más particularmente, los copolímeros al azar de estireno-butadieno hidrogenados tienen excelentes propiedades tales como gran dureza, elevado módulo del 300% y una resistencia a la tracción extremadamente elevada en el estado no vulcanizado que no puede obtenerse nunca a partir de los cauchos utilizados común-
- 25.
- 30.



- mente. Además, los copolímeros de estireno-butadieno hidrogenados pueden mezclarse con una gran cantidad de aceite de tratamiento y el caucho extendido en aceite obtenido tiene una alta resistencia a la tracción en el estado no vulcanizado y puede también mezclarse con cargas inorgánicas de refuerzo y la composición de tipo caucho obtenida tiene una elevada resistencia a la tracción que no puede obtenerse sin vulcanización en el caso de los cauchos utilizados comúnmente. El polibutadieno hidrogenado obtenido por medio del procedimiento de la invención tiene una resistencia mejorada cuando están sin vulcanizar, capacidad de fluencia en frío mejorada y otras. El polibutadieno hidrogenado adecuado para la fabricación de artículos de caucho puede obtenerse cuando se hidrogena una pequeña cantidad de unidades butadiénicas del polibutadieno. El polibutadieno hidrogenado que tiene un grado de hidrogenación menor del 20% se utiliza preferentemente en la fabricación de artículos de caucho. El polibutadieno hidrogenado que tiene un grado de hidrogenación de menos del 10% se utiliza más preferentemente debido a sus buenas propiedades de tratabilidad. A fin de preparar dicho polibutadieno hidrogenado, se utiliza ventajosamente el procedimiento de la presente invención. --
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.

Estos polímeros hidrogenados de la presente invención pueden tratarse mediante laminadores o por extrusión. Además, estos polímeros hidrogenados pueden utilizarse mezclándolos con cauchos comunes y se endurecen fácilmente por medio del proceso convencional y pueden aplicarse a la producción de artículos de caucho. - - - - -

- 25.

La invención se ilustra con mayor detalle en los ejemplos siguientes que no están destinados, sin embargo, a limitarla indebidamente.



Ejemplo 1

En un autoclave de vidrio, se colocaron 10 ml de butadieno líquido, n-butil-litio y tetrahidrofurano en sólo el nº 3 de la siguiente Tabla 1 y después de haber añadido tolueno a las mezclas obtenidas hasta que el volumen total se hizo de 50 ml, se redujo el interior del autoclave al vacío y el autoclave se selló. Entonces se realizó la polimerización a 40°C bajo agitación. Se utilizó tetrahidrofurano en el nº 3 a fin de obtener polibutadieno con un alto contenido de vinilo. Después de 5 horas, se eliminó el butadieno no polimerizado reduciendo la presión del interior del autoclave, el compuesto orgánico de níquel o cobalto se mezcló a 80°C con la solución de polímero "vivo" obtenido, una presión atmosférica de hidrógeno se hizo entrar en contacto con la solución y entonces se realizó la hidrogenación a 30°C bajo agitación. Se midió continuamente la cantidad de hidrógeno absorbido por medio de una bureta de gases. La cantidad de n-butil-litio y tetrahidrofurano utilizada en la polimerización, la cantidad del compuesto orgánico de níquel o cobalto mezclada con la solución de polímero "vivo" y la cantidad de hidrógeno absorbido en 1 hora se ilustran en la siguiente Tabla 1. - - - - -



Tabla 1

No.	n-butil-litio (mmol)	Tetrahidrofurano (mmol)	Compuesto orgánico de níquel o cobal- to (mmol)	Cantidad de hidrógeno absorbido (ml)
1.	1,5	-	naftenato de níquel	466
2.	1,5	-	bis(acetilacetona) níquel	545
3.	1,0	2,0	id.	624
4.	1,5	-	naftenato de cobalto	220

15. Después de 1 hora el contacto del hidrógeno con la solución de polímero se paró y se añadió acetona que contenía una pequeña cantidad de ácido clorhídrico a la solución de polímero bajo agitación, después de lo cual las mezclas obtenidas se mezclaron con metanol para precipitar el polímero hidrogenado. Después del secado bajo una presión reducida se obtuvo polibutadieno hidrogenado blanco y de tipo caucho. El espectro de infrarrojos de este polímero presentó puntas a 721 cm^{-1} y 1380 cm^{-1} atribuidas a $-(\text{CH}_2)_4-$ y $-\text{CH}_3$
20. de unidades butadiénicas hidrogenadas, respectivamente. - - -

Ejemplo 2

En el mismo autoclave que el utilizado en el Ejemplo 1 se colocaron 10 ml de butadieno líquido, 2 ml de estireno y 3 mmol de tetrahidrofurano en el nº 2 sólo de la si-



- guiente Tabla 2 y después se añadió tolueno a la mezcla obtenida hasta que el volumen total se hizo de 50 ml, se redujo el interior del autoclave al vacío y el autoclave se selló. Entonces se realizó una polimerización a 40°C bajo agitación.
5. Se utilizó tetrahidrofurano en el nº 2 a fin de obtener copolímero de estireno-butadieno al azar. Después de 5 horas se mezclaron a 80°C 0,5 mmol de naftenato de níquel con la solución de polímero "vivo" obtenido, se hizo entrar en contacto presión atmosférica de hidrógeno con la solución y
10. entonces se realizó la hidrogenación a 30°C bajo agitación. La cantidad de hidrógeno absorbido se midió continuamente por medio de una bureta de gases. La conversión de estireno se comprobó por muestreo después de 5 horas del principio de la polimerización y era del 100%. - - - - -
15. La cantidad de hidrógeno absorbida en 1 hora se indica en la siguiente Tabla 2. - - - - -

Tabla 2

20.

No.	Tetrahidrofurano	Cantidad de hidrógeno absorbido (ml)
1.	no	680
2.	sí	396



- Una hora después del principio de la hidrogenación, las mezclas obtenidas se trataron de la misma manera que se ilustra en el Ejemplo 1. El copolímero en bloque de estireno-butadieno hidrogenado y el copolímero al azar de estireno-butadieno hidrogenado se obtuvieron en los nos. 1 y 2, respectivamente. El espectro de infrarrojos del polímero obtenido del nº 2, presentó puntas a 721 cm^{-1} y 1380 cm^{-1} atribuidas a $-(\text{CH}_2)_4-$ y CH_3- de unidades butadiénicas hidrogenadas, respectivamente, puntas a 967 cm^{-1} y 910 cm^{-1} atribuidas a una configuración trans-1,4 y radical vinilo de unidad butadiénica, respectivamente, y puntas a 699 cm^{-1} a 757 cm^{-1} atribuidas a radical fenilo de unidad estirénica.-
- 5.
- 10.

Ejemplo 3

- En el mismo autoclave utilizado en el Ejemplo 1, se colocaron 10 ml de butadieno líquido o mezclas de 10 ml de butadieno líquido y 2 ml de estireno y 1,5 mmol de n-butil-litio y después de que se añadió tolueno a las mezclas obtenidas hasta que el volumen total se hizo de 50 ml, el interior del autoclave se redujo al vacío y el autoclave se selló. Entonces se realizó la polimerización a 40°C bajo agitación. Después de 5 horas, se mezclaron a 80°C , 0,5 mmol de un compuesto orgánico de níquel o cobalto con la solución de polímero "vivo" obtenido, se hizo entrar en contacto presión atmosférica de hidrógeno con la solución y en-
- 15.
- 20.



tonces se realizó la hidrogenación a 30°C bajo agitación. Tal cantidad de hidrógeno absorbido se midió continuamente por medio de una bureta de gases. La conversión de estireno se comprobó por muestreo 5 horas después del principio de la polimerización y fue de 100%. - - - - -

La cantidad de hidrógeno absorbido en 1 hora se indica en la siguiente Tabla 3. - - - - -

Tabla 3

No.	Polimerización	Compuesto orgánico de níquel o cobalto	Cantidad de hidrógeno absorbido (ml)
1.	butadieno	octanoato de cobalto	807
2.	id.	bis (ácido salicílico 3,5-diisopropílico) níquel	136
3.	id.	bis(etilacetoacetato) níquel	283
4.	butadieno/estireno	octanoato de níquel	92
5.	id.	octanoato de cobalto	1518

Ejemplo 4

20. En el mismo reactor que el utilizado en el Ejemplo 1, se colocaron 10 ml de butadieno líquido y 1 mmol de n-butil-litio y después se añadió tolueno a la mezcla obtenida hasta que el volumen total se hizo de 50 ml, se redujo



el interior del autoclave al vacío y se selló el autoclave. Entonces se realizó la polimerización a 40°C bajo agitación. Después de 5 horas, se eliminó el butadieno no polimerizado por reducción de la presión del interior del autoclave, y se mezclaron 0,3 mmol de naftenato de níquel parcialmente reducido por trietilaluminio en presencia de 1,7-octadieno con la solución de polímero "vivo" obtenido. Entonces se realizó la hidrogenación a 30°C bajo agitación. Se midió continuamente la cantidad de hidrógeno absorbido por medio de una bureta de gases. - - - - -

5.

10.

La cantidad de hidrógeno absorbido en 1 horas se ilustra en la siguiente Tabla 4. - - - - -

Tabla 4

No.	Al/Ni (relación molar)	Cantidad de hidrógeno absorbido (ml)	
15.	1.	0,375	440
	2.	0,75	1280
	3.	2,0	1455
	4.	3,0	1032

Ejemplo 5

20. Se realizó la misma polimerización que la indicada en el Ejemplo 4. Después de 5 horas, se eliminó butadie-



5. no no polimerizado de la solución de polímero "vivo" obtenida reduciendo la presión del interior del autoclave, se mezclaron 0,3 mmol de naftenato de níquel con la solución a 80°C, entonces se añadió trietilaluminio, se hizo entrar en contacto con hidrógeno a presión atmosférica y la hidrogenación se realizó a 30°C bajo agitación. La cantidad de hidrógeno absorbida se medía continuamente por medio de una bureta de gases. - - - - -

10. La cantidad de hidrógeno absorbido en 1 hora se indica en la siguiente Tabla 5. - - - - -

Tabla 5

No.	Al/Ni (relación molar)	Cantidad de hidrógeno absorbido (ml)
1.	0,25	460
15. 2.	0,50	529
3.	1,0	753
4.	2,0	859
5.	3,0	44

20. Cuando se prepara el catalizador de hidrogenación por medio de reducción de naftenato de níquel con trietilaluminio, el catalizador con la actividad más elevada puede obtenerse cuando la relación molar de aluminio a níquel es



3. Por ello, los ejemplos 4 y 5 indican que puede reducirse la cantidad de agente reductor según la presente invención cuando se prepara el catalizador de hidrogenación. - - - -

Ejemplo 6

5. En un autoclave agitado mecánicamente, se colocaron 34,66 mol de butadieno líquido, 6,00 mol de estireno, 10 kg de n-hexano, 122 mmol de n-butil-litio y 122 mmol de tetrahidrofurano y se realizó la polimerización a 70°C durante 4 horas bajo agitación. La conversión de estireno se controló por muestreo y fue de 100%. Después de 4 horas, se redujo la presión del interior del autoclave y se reemplazó por hidrógeno. Se mezclaron con la solución de polímero obtenido 5 kg de tolueno y 41 mmol de naftenato de níquel. Entonces se realizó la hidrogenación de unidades de butadieno a 60°C bajo 2 kg/cm² de presión de hidrógeno. Después de 20 minutos, se obtuvo el copolímero al azar de estireno-butadieno hidrogenado. El grado de hidrogenación basado en el valor teórico del 100% para el polímero completamente hidrogenado fue de 16,7%. - - - - -

20. Ejemplo 7

En un autoclave agitado mecánicamente, se colocaron 34,66 mol de butadieno líquido, 6,00 mol de estireno, 10 kg de n-hexano, 24,4 mmol de n-butil-litio y 24,4 mmol de tetrahidrofurano, y se realizó la polimerización a 40°C



durante 9 horas bajo agitación. La conversión de estireno se controló por muestreo y fue de 100%. Después de 9 horas, la presión del interior del autoclave se redujo y se reemplazó por hidrógeno. - - - - -

5. Entonces, el naftenato de níquel parcialmente reducido, que se había preparado por reacción de 68 mmol de naftenato de níquel con 113,6 mmol de trietilaluminio en presencia de 68 mmol de 1,7-octadieno en 1,3 l de tolueno durante 10 minutos, se mezcló con la solución de polímero obtenido y se realizó la hidrogenación de unidades de butadieno a 60°C bajo una presión de hidrógeno de 2 kg/cm². Después de 65 minutos, se obtuvo el copolímero al azar de estireno-butadieno hidrogenado. El grado de hidrogenación fue del 75%. - - - - -

15. La microestructura del polímero obtenido antes de la hidrogenación se ilustra en la siguiente Tabla 6, que se determinó por medio del espectro de infrarrojos. -

Tabla 6

		% en peso
20.	Contenido de estireno	25,0
	cis-1,4	22,5
	trans-1,4	31,3
	vinilo	46,2



5. El peso molecular del polímero obtenido fue de $2,33 \times 10^5$ antes de la hidrogenación y $4,66 \times 10^5$ después de la hidrogenación, respectivamente, los cuales se determinaron por medio de la presión osmótica de la solución de polímero en tolueno a 37°C . - - - - -

Este hecho indica que el procedimiento de la invención no es un simple proceso de hidrogenación. - - - - -

Ejemplo 8

10. En un autoclave agitado mecánicamente, se colocaron butadieno líquido, estireno, n-hexano, n-butil-litio y ter-butóxido de potasio. La relación volumétrica de monómeros totales a n-hexano era de 1:4 y la relación molar de n-butil-litio/ter-butóxido de potasio/monómeros totales era de 0,7/0,07/1.000. Entonces se realizó la polimerización a 15. 40°C durante 9 horas. La conversión de estireno fue 100% y el contenido de estireno en el copolímero al azar de estireno-butadieno obtenido, medido por medio del espectro de infrarrojos, fue de 24,3% en peso. Después de 9 horas, se tomó 1 l de la solución de polímero "vivo" obtenida y se 20. dispuso en un reactor de vidrio para la hidrogenación mezclándose con la solución 3 mmol de bis(acetilacetona)níquel parcialmente reducido, que se había preparado por reacción de 3 mmol de bis(acetilacetona)níquel con 6 mmol de trietilaluminio en presencia de 3 mmol de 1,7-octadieno y tolueno a 25. temperatura ambiente durante 10 minutos y entonces se realizó la hidrogenación a temperatura ambiente y bajo presión



atmosférica de hidrógeno. - - - - -

La viscosidad intrínseca se midió a 30°C en tolueno. La viscosidad intrínseca del copolímero al azar de estireno-butadieno hidrogenado y del copolímero no hidrogenado se indica en la siguiente Tabla 7. - - - - -

5.

Tabla 7

Grado de hidrogenación (%)	0	25	50	75
Viscosidad intrínseca	2,90	3,43	4,00	4,34

Ejemplo 9

De la misma manera que se ha ilustrado en el Ejemplo 7, excepto que se utilizaron 2,44 mmol de ter-butóxido de potasio en vez de 24,4 mmol de tetrahidrofurano, se prepararon el copolímero al azar de estireno-butadieno y el copolímero al azar de estireno-butadieno hidrogenado. El peso molecular medio de los copolímeros hidrogenados era de aproximadamente 2×10^{-5} . La microestructura del copolímero al azar de estireno-butadieno se indica en la siguiente Tabla 8. - - - - -

10.

15.

Tabla 8

	% en peso
contenido de estireno	25,4
cis-1,4	28,0
trans-1,4	38,7
vinilo	7,9

20.



Se ensayaron las propiedades físicas de los polí-
 meros obtenidos. Las fórmulas y resultados se indican en la
 siguiente Tabla 9. - - - - -

Tabla 9

	copolímero al azar estire- no-butadieno	copolímero al azar estire- no-butadieno hidrogenado	copolímero al azar estire- no-butadieno hidrogenado
Grado de hidrogenación (%)	-	20	47
Fórmula mezcla			
polímero		100	
aceite aromático		37,5	
negro de carbón ISAF ¹⁾		70	
ácido esteárico		2	
cera parafínica		3	
fenilisopropil-p- fenilendiamina		2	
óxido de zinc		3	
azufre		1,5	
disulfuro de diben- zotiazilo		1,5	

después de endurecido a 145°C durante 35 minutos

Propiedades físicas

Dureza (JIS)	52	58	64
Alargamiento (%)	710	590	480
Módulo al 100% (kg/cm ²)	12	19	22
Módulo al 300% (kg/cm ²)	65	100	132
Resistencia a la tracción (kg/cm ²)			



	a temperatura ambiente	191	194	222
	a 80°C	116	120	130
	a 120°C	95	96	104
	Desgarradura (kg/cm ²)	51	53	56
5.	Resiliencia (%)			
	a temperatura ambiente	37,8	41,3	46,4
	a 80°C	46,6	50,2	56,4
	a 120°C	53,4	57,3	62,0
	Abrasión pico			
10.	60 rpm. 2.154 kg	12,5	13,8	12,0
	120 rpm. 2.154 kg	13,6	13,9	12,7
	60 rpm. 4.300 kg	24,2	23,3	19,1

1) abreviatura de Intermediate Super Abrasion Furnace (horno de superabrasión intermedia).

N O T A

15.

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

R E I V I N D I C A C I O N E S

20.

1.- Procedimiento para producir polímeros, particularmente de hidrocarburos hidrogenados, caracterizado porque comprende las etapas de (a) preparar una solución de polímero "vivo" elegido del grupo compuesto por una solución de polímero "vivo" obtenida por polimerización de una 1,3-diolefina



conjugada y una solución de polímero "vivo" obtenida por copolimerización de una 1,3-diolefina conjugada con hidrocarburo aromático vinilsubstituido en una atmósfera inerte y en un solvente inerte utilizando un catalizador elegido del grupo compuesto por un catalizador basado en un metal alcalino y un catalizador basado en un hidrocarbilo de metal alcalino, (b) eliminar monómeros no polimerizados de dicha solución de polímero "vivo", (c) mezclar homogéneamente por lo menos un compuesto orgánico de un metal elegido del grupo compuesto por níquel y cobalto soluble en dicho solvente inerte con dicha solución de polímero "vivo", y (d) hacer entrar en contacto la mezcla resultante con hidrógeno para efectuar la hidrogenación catalítica de enlaces no saturados de dicho polímero "vivo". - - - - -

15. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicha 1,3-diolefina conjugada es butadieno. - - - - -

20. 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho hidrocarburo aromático vinilsubstituido es estireno. - - - - -

4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho hidrocarbilo de metal alcalino es un litio alquilo. - - - - -

25. 5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho compuesto orgánico de metal es un



carboxilato de metal. - - - - -

6.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque dicho carboxilato de metal es un naftenato de metal. - - - - -

5. 7.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque dicho carboxilato de metal es un octanoato de metal. - - - - -

10. 8.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho compuesto orgánico de metal es un compuesto quelato de metal en que los grupos quelatantes están fijados a dicho metal por medio de un par de dos átomos de oxígeno. - - - - -

9.- Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque dicho grupo quelatante es acetilacetona. - -

15. 10.- Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque dicho grupo quelatante es etilacetoacetato.-

11.- Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque dicho grupo quelatante es ácido salicílico 3,5-diisopropílico. - - - - -

20. 12.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho compuesto orgánico se reduce parcialmente por medio de un agente reductor que tiene la fórmula $M'R'_n$, en donde M' es un metal elegido del grupo compuesto por litio, magnesio y aluminio, R' es un radical hi-



drocarburo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono y n^o es una valencia de M^l. - - - - -

5. 13.- Procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado porque dicho agente reductor es un triálquila
luminio. - - - - -

10. 14.- Procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado porque la relación molar de dicho compuesto orgánico a la suma de dicho catalizador utilizado para preparar dicha solución de polímero "vivo" y dicho agente reductor es de 1:1 a 1:8. - - - - -

15. 15.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la concentración de dicho compuesto orgánico es por lo menos 0,1 mmol por litro de dicha solución de polímero "vivo" a hidrogenar. - - - - -

15. 16.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la temperatura utilizada para hidrogenar catalíticamente enlaces no saturados de dicho polímero "vivo" es de 0° a 120°C. - - - - -

20. 17.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la presión de hidrógeno utilizada para hidrogenar catalíticamente enlaces no saturados de dicho polímero "vivo" es inferior a 10 atmósferas. - - -

18.- Procedimiento para producir polímeros, particularmente de hidrocarburos hidrogenados, caracterizado



- porque comprende las etapas de (a) preparar una solución de polímero "vivo" elegido del grupo compuesto por una solución de polímero "vivo" obtenida por polimerización de una 1,3-diolefina conjugada y una solución de polímero "vivo" obtenida por copolimerización de una 1,3-diolefina conjugada con hidrocarburo aromático vinilsubstituido en una atmósfera inerte y en un solvente inerte utilizando un catalizador elegido del grupo compuesto por un catalizador basado en un metal alcalino y un catalizador basado en un hidrocarbilo de metal alcalino, (b) eliminar monómeros no polimerizados de dicha solución de polímero "vivo", (c) mezclar homogéneamente por lo menos un compuesto orgánico de un metal elegido del grupo compuesto por níquel y cobalto soluble en dicho solvente inerte con dicha solución de polímero "vivo", (d) mezclar homogéneamente con las mezclas resultantes por lo menos un agente reductor que tiene la fórmula $M'R'_n$, en donde M' es un metal elegido del grupo compuesto por litio, magnesio y aluminio, R' es un radical hidrocarburo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono y n' es una valencia de M' , y (e) hacer entrar en contacto la mezcla resultante con hidrógeno a menos de 10 atmósferas para efectuar la hidrogenación catalítica de enlaces no saturados de dicho polímero "vivo" a una temperatura de 0° a $120^{\circ}C$.
5. 10. 15. 20. 25.
- 19.- Procedimiento según la reivindicación 18,



caracterizado porque dicho agente reductor es un trialkuila-
luminio. - - - - -

5. 20.- Procedimiento según la reivindicación 18,
caracterizado porque la relación molar de dicho compuesto
orgánico a la suma de dicho catalizador y dicho agente
reductor es de 1:1 a 1:8. - - - - -

21.- "PROCEDIMIENTO PARA PRODUCIR POLIMEROS". - -

10. Todo ello conforme se describe y reivindica en
la presente memoria que consta de treinta y seis hojas,
foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras.

BARCELONA, 26 NOV. 1968

P. A. M. CURELL SUÑOL

mts/dv.