



373877

373877

|                        |
|------------------------|
| SECCION TECNICA        |
| CLASIFICACION I. P. C. |
| CLASE <u>08</u>        |
| SUBCLASE <u>E</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:

NATIONAL DISTILLERS AND CHEMICAL CORPORATION

entidad norteamericana, domiciliada en 99  
Park Avenue, New York, U.S.A., relativa a:

"PROCEDIMIENTO DE POLIMERIZACION"

=====

Inventores: Lloyd Maurice Watson y  
William Roger Birchall

Prioridad: Solicitud de patente en U.S.A.  
Nº 661.538 del 18 agosto 1967.

Nota: Como división de la solicitud de patente 357.673.



373877

MEMORIA DESCRIPTIVA

Esta invención se refiere a un procedimiento para la hidrogenación de naftaleno y derivados de naftaleno, y más particularmente a la hidrogenación de compuestos aromáticos que contienen un núcleo de naftaleno realizando la hidrogenación con el uso de una dispersión de sodio finamente dividido, con un alcohol alifático como fuente de hidrógeno. Puede hidrogenarse por medio de este procedimiento cualquier derivado de naftaleno estable bajo estas condiciones de reacción. - - - - -

5.

10.

Además, la invención permite preparar alfinpolímeros que emplea los compuestos aromáticos hidrogenados anteriores como moderadores del peso molecular. - - - - -

Morton y sus colaboradores en una serie de artículos en el Journal of the American Chemical Society, que se inicia en 1947, describe un catalizador organometálico de metal alcalino para la polimerización de olefinas y particularmente dienos, a los que denominaron alfincatalizador, Journal of the American Chemical Society, 69, 161, 167, 950, 1675, 2224 (1947). El nombre "alfin" se tomó del uso de un alcohol y de una olefina en su preparación. El alcohol, un metil-n-alquilcarbinol en forma de la sal sódica, un haluro de metal alcalino y la olefina, también en forma de la sal sódica, forman un complejo que constituye el catalizador. - - - - -

15.

20.

Morton y otros indicaron que estos catalizadores

25.

373877



- causaban la polimerización de butadieno, isopreno y otros dienos, solos o junto con otros compuestos orgánicos copolimerizables, en la mayor parte de los casos de naturaleza diolefínica. El catalizador se descubrió en el curso de un estudio
5. de la adición de compuestos organosódicos a dienos. Posteriormente, Morton resumió el trabajo hecho hasta 1950 en Industrial and Engineering Chemistry, 42, 1488-1496 (1950). - - - -

- Los polímeros obtenidos utilizando alfincatalizadores se denominan alfinpolímeros o alfincauchos. Debido a la
10. velocidad y a la facilidad de la reacción de polimerización, éstos atrajeron considerable interés en los años 40 y al principio de los 50. Sin embargo, la muy alta velocidad de reacción provocaba ciertos problemas. Los alfincauchos, tal como se preparaban inicialmente, tenían la desventaja de tener un
15. peso molecular extremadamente alto, con viscosidades en solución diluída en tolueno de 10 a 15. Como resultado de ello, aunque los polímeros están generalmente libres de gel y tienen alta resistencia a la tracción, superior resistencia a la abrasión y cierta resistencia a la desgarradura, son también
20. muy correosos y presentan poca capacidad de plastificación y una baja capacidad de formación de bandas en el molino. Por ello, son difíciles, si no imposibles, de trabajar, utilizando el equipo convencional. Cierta número de patentes concedidas han ilustrado cómo podía controlarse el peso molecular de
25. los alfincauchos o alfinpolímeros dentro de un orden o gama prescrita de aproximadamente 50.000 a aproximadamente 1.250.000, de modo que pudieran trabajarse utilizando equipo convencional. En una de ellas, el peso molecular del polímero se controla por incorporación de un moderador del peso molecular,
30. un compuesto dihidroaromático, tal como dihidrobenzeno o dihidronaftaleno, durante la reacción de polimerización. Como consecuencia de ello, se ha renovado el interés



373877

en los alfincauchos, y están hallando ahora aplicación comercial. En vista de ello, ha habido un considerable interés en la preparación de compuestos dihidroaromáticos para utilizar en esta reacción de polimerización. - - - - -

5. El 1,4-dihidronaftaleno y el 1,4-dihidrobenceno son los moderadores preferidos del peso molecular en el proceso de preparación de los alfincauchos. - - - - -

10. Se conoce desde hace tiempo la preparación de 1,4-dihidronaftaleno reduciendo naftaleno con sodio sólido o en masa, tal como sodio en pajas, y alcohol. El naftaleno se disuelve en un solvente y el sodio sólido o en masa se mezcla con el mismo. Se añade un alcohol a la mezcla para que reaccione con el sodio a fin de formar el alcóxido sódico correspondiente, y con ello se libera hidrógeno. El hidrógeno reduce el naftaleno a 1,2- y 1,4-dihidronaftaleno. - - - - -

15. Se ha hallado que este proceso para preparar 1,4-dihidronaftaleno es más bien ineficaz debido a la formación de aglomerados o bolas de sodio en la mezcla de reacción que son de manipulación peligrosa. Además, el sodio sólido o en masa no reacciona fácilmente con el alcohol alifático bajo las condiciones de la reacción, y puede formar un residuo sódico indeseable en el producto de reacción acabado. Cualquier sodio residual puede provocar una considerable dificultad de bombeo y de dosificación del producto hidrogenado. Además, si 20. el dihidronaftaleno producido contiene sodio residual no puede emplearse directamente, sin purificación, como moderador del peso molecular con los alfincatalizadores en alfinpolimerizaciones debido a que la presencia de sodio libre en la 25. mezcla de reacción de polimerización causará otro tipo de po-

373877



limerización. - - - - -

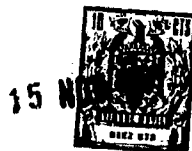
Según la presente invención, se provee un procedimiento para preparar dihidronaftalenos por reducción parcial del correspondiente naftaleno o derivado de naftaleno con una dispersión de sodio, utilizando un alcohol alifático como fuente de hidrógeno. En el procedimiento de esta invención se emplea una dispersión de sodio finamente dividido. Se obtiene una reducción eficaz cuando el sodio tiene un tamaño medio máximo de partícula del orden de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 50 micras. El tamaño preferido es un tamaño medio de menos de 10 micras. - - - - -

La utilización de sodio finamente dividido garantiza que el sodio pueda distribuirse substancialmente de forma uniforme en la mezcla de reacción. Si se emplean partículas de sodio mayores de 50 micras, el sodio puede tender a aglomerarse o a formar bolas de sodio en la mezcla de reacción que son muy indeseables como se ha indicado anteriormente. - -

La utilización de sodio en forma de pequeñas partículas, como se ha definido anteriormente, da un excelente control de la dispersión de sodio en la mezcla de reacción y facilita la adición de alcohol a la misma sin peligro de explosión, debida a la rápida liberación de calor, que puede ocurrir si hay presentes grandes fragmentos de sodio. - - - - -

Siguiendo la reacción, se añade agua a la dispersión de reacción. Esto convierte el alcóxido sódico en NaOH y el alcohol. Estos se eliminan por sucesivos lavados con agua y finalmente por destilación azeotrópica para eliminar substancialmente toda el agua. - - - - -

373877



Después de eliminar el agua y cualquier exceso de alcohol, la mezcla de reacción que contiene dihidronaftaleno aromático, formada por medio del procedimiento de la presente invención, puede emplearse directamente como moderador o agente de control del peso molecular con alfincatalizadores en el proceso del alfincaucho sin necesitar separación, purificación, concentración o eliminación del dihidronaftaleno aromático respecto al solvente o disolvente inerte del sodio, excepto por lo que se refiere a un lavado con agua para eliminar todo el alcohol y metal alcalino residuales, seguido por secado, si es necesario. Se prefiere por ello emplear un solvente o un diluyente inerte para con el sodio en la formación de la dispersión de sodio, el cual solvente sea adecuado para utilizar como solvente del alfincatalizador en el proceso del alfincaucho. En este caso, es deseable que el alcohol empleado como fuente de hidrógeno en el proceso anterior sea también adecuado para utilizar en el proceso del alfincaucho. Se prefiere isopropanol dado que también se utiliza al preparar alfincatalizador. Si el solvente o el diluyente inerte del sodio y/o alcohol no puede emplearse en el proceso del alfincaucho, estos materiales que incluyen agua pueden eliminarse del dihidronaftaleno aromático por medios convencionales, tales como por destilación. - - - - -

Así, además, según la presente invención, se provee una mejora en la fabricación de alfincauchos o alfinpolimeros, que comprende polimerizar un compuesto orgánico no saturado en presencia de un alfincatalizador y el dihidronaftaleno aromático impuro preparado por reducción del correspondiente naftaleno o derivado de naftaleno con una dispersión de sodio utilizando un alcohol alifático como fuente de hidrógeno,

373877



después de eliminación del alcóxido sódico, agua y alcohol en exceso. - - - - -

5. A fin de que el dihidronaftaleno aromático que contiene el solvente pueda emplearse sin adicional purificación en el proceso del alfincaucho, la concentración del dihidro naftaleno debe ser del orden de aproximadamente 1 a aproximadamente 20% en peso y preferentemente hallarse en una cantidad del orden de aproximadamente 1 a aproximadamente 10% en peso. La concentración puede ajustarse por la eliminación o la adición de solvente. - - - - -

15. El procedimiento de la invención es aplicable a todo hidrocarburo aromático que tenga un núcleo de naftaleno, incluyendo, además del naftaleno, alfa-metilnaftaleno, beta-metilnaftaleno, 1,10-dimetilnaftaleno, alfa-etilnaftaleno y beta-etilnaftaleno. Todo sustituyente de núcleo de naftaleno debe ser estable durante la reacción de reducción. - - - - -

20. En el procedimiento de la invención puede emplearse como fuente de hidrógeno cualquier alcohol alifático inferior. El sodio reacciona con el grupo hidróxilo del alcohol, formando el alcóxido sódico, y se libera hidrógeno como reaccionante. Los alcoholes monohídricos alifáticos que pueden citarse a título de ejemplo incluyen el metanol, etanol, propa nol, isopropanol, butanol, butanol terciario, sec-butanol, isobutanol, pentanol, isopentanol, pentanol secundario, hexa 25. nol e isohexanol. El isopropanol a utilizar en el proceso del alfincaucho, y el metanol dan ambos excelentes resultados y pueden obtenerse fácilmente, y por ello son los usualmente preferidos. - - - - -

Usualmente es ventajoso utilizar como alcohol ali-

373877

15 NOV



- fático el mismo alcohol, es decir, un carbinol secundario o un metil n-alquilcarbinol, que se emplea en la preparación del alfincatalizador utilizado en la alfinpolimerización con el dihidronaftaleno producido como producto de reacción del proceso, siendo éste usualmente el isopropanol. En este caso, el dihidronaftaleno crudo puede utilizarse directamente en un proceso del alfincaucho, después de eliminar el alcóxido sódico. El isopropanol puede emplearse como fuente de hidrógeno para la reducción de naftaleno si se emplea con él una dispersión de sodio. Si no se emplea una dispersión de sodio y, en cambio, se utiliza sodio en masa, el isopropanol no es una fuente eficaz de hidrógeno. Así, por ejemplo, si se emplea sodio en pajas, una fuente práctica de hidrógeno podría ser el etanol. Sin embargo, si se emplea etanol como fuente de hidrógeno, el dihidronaftaleno producido podría no ser tan útil como lo es, sin purificación substancial, en el proceso del alfincaucho. - - - - -
- 5.
  - 10.
  - 15.

- La dispersión de sodio que se mezcla con la mezcla naftaleno-solvente debe contener una cantidad de sodio suficiente para liberar una cantidad de hidrógeno del orden de aproximadamente 5 al 10% en exceso sobre el estequiométricamente requerido para reducir substancialmente todo el naftaleno a 1,4-dihidronaftaleno. Se utiliza un exceso de alcohol de aproximadamente 5 a aproximadamente 10% por encima de la cantidad requerida para producir dicho hidrógeno, al objeto de evitar que haya presente sodio libre al final de la reducción. - - - - -
- 20.
  - 25.

La dispersión de sodio puede prepararse siguiendo técnicas convencionales, tales como se exponen en una paten-



373877

te concedida. La concentración de sodio en la dispersión no es crítica y puede ajustarse para que se adapte a cualquier reacción de reducción, en tanto haya bastante sodio presente para suministrar el exceso del 5 al 10% de hidrógeno estequiométricamente requerido para reaccionar con el naftaleno.

- 5. El sodio se dispone en forma finamente dividida por medio de una alta agitación u homogenización cortante en presencia de un diluyente inerte y de un coadyuvante de dispersión. Puede emplearse cualquier equipo convencional de mezcla u homogenización. Debido a los peligros de la manipulación del sodio, es necesario que el equipo esté provisto de medios para realizar la operación bajo una atmósfera inerte, tal como nitrógeno, argón o helio. Puede prepararse una dispersión de sodio particularmente eficaz utilizando un molino Manton Gaulin, que sea capaz de reducir sodio a un tamaño medio de partícula de aproximadamente 1 a 2 micras en un período de tiempo razonable. - - - - -
- 10.
- 15.

La cantidad de sodio en la dispersión no es crítica y puede ajustarse para que se adapte a cualquier proceso preparatorio del alfinccatalizador que se desee. Usualmente, es satisfactoria una concentración de sodio del orden de aproximadamente 25 a 50%. - - - - -

- 20.
- 25. El diluyente inerte que se emplea para la dispersión del sodio puede ser cualquier hidrocarburo saturado alifático o cicloalifático líquido, especialmente los adecuados para el proceso del alfincaucho. El hidrocarburo deberá ser líquido en las condiciones en las que se forman la dispersión de sodio y el alfinccatalizador. Esto requiere que permanezca líquido a temperaturas tan bajas como -20°C e inferiores, la temperatura más baja alcanzada durante la preparación del al

373877

15 NOV



incatalizador. y a temperaturas tan altas como 130°C, la máxima temperatura alcanzada normalmente durante la formación de la dispersión de sodio. Los solventes adecuados incluyen hidrocarburos, tales como heptano, octano, isooctano, nonano, decano, espíritu mineral, espíritu mineral inodoro, aceite mineral, así como mezclas de solventes comercialmente obtenibles que incluyen cualquiera de estos hidrocarburos así como alquilatos que comprenden hidrocarburos ramificados de parafina con alto número de octano, mezclados de manera general con otras mezclas de hidrocarburos, por ejemplo, Isopar E, un análisis específico del cual se indica a continuación en los ejemplos 2 y 3, alquilato ligero Sinclair que tiene la composición típica: - - - - -

|     | <u>Componente</u>   | <u>% en peso</u> |
|-----|---|------------------|
| 15. | 2-metilbutano   | 10,0             |
|     | 2,3-dimetilbutano   | 8,2              |
|     | 2,4-dimetilpentano  | 5,8              |
|     | 2,3-dimetilpentano  | 7,9              |
|     | 2,2,4-trimetilpentano   | 21,5             |
| 20. | otros 18 hidrocarburos alifáticos<br>ramificados en C <sub>8</sub> y C <sub>9</sub> | <u>46,6</u>      |
|     |   | 100,0            |

e Isopar C, que es una mezcla de isoparafinas que contiene de 70 a 80% de 2,2,4-trimetilpentano y homólogos del mismo, y cualquiera de los hidrocarburos alifáticos de cadena ramificada mencionados anteriormente. Son también útiles los hidrocarburos cicloalifáticos, tales como ciclohexano, ciclohexano, metilciclohexano y cicloheptano. El espíritu mineral inodoro, que tiene un punto de ebullición del orden de 176-207,78°C y los Isopar son los preferidos. - - - - -

373877 15



Se prefiere usualmente introducir el diluyente en el aparato de mezcla, tal como el molino Gaulin. El sodio metálico se añade entonces junto con un coadyuvante adecuado de dispersión, tal como diestearato de aluminio. El sistema debe situarse bajo un gas inerte tal como nitrógeno, argón o helio, durante la dispersión. El diluyente se lleva a una temperatura en la cual se licúa el sodio metálico, y se inicia entonces la molturación, para reducir el sodio fundido a un pequeño tamaño de partícula. La dispersión acabada se almacena entonces bajo nitrógeno u otro gas inerte para conservar su actividad. Cuando se prepara adecuadamente, la dispersión es estable durante dos o más semanas. - - - - -

Resultará evidente, desde luego, que puede utilizarse cualquier equipo de mezcla u homogeneización en la dispersión del sodio en el diluyente inerte. Se prefiere de manera general que el equipo sea capaz de dispersar el sodio en el diluyente hasta un tamaño medio de partícula del orden de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 50 micras. La temperatura empleada durante la dispersión debe estar por encima del punto de fusión del sodio y, debido a que el sodio funde a 97,6°C, son adecuadas temperaturas del orden de aproximadamente 100 a 120°C. Se prefiere trabajar a una temperatura por encima de 110°C. No son deseables las temperaturas excesivamente altas debido al peligro implicado en la manipulación del sodio a altas temperaturas en presencia de solventes hidrocarburo . - - - - -

El diluyente inerte empleado en la preparación de tales dispersiones de sodio es completamente miscible con el sistema de reacción empleado en la presente invención. - - -

Al formar el dihidronaftaleno, el naftaleno se di-

373877

15



- suclve inicialmente en cualquier solvente adecuado en el que el naftaleno y el alcohol sean solubles, y que es químicamente inerte para los reaccionantes y los productos y preferentemente uno de los que se utilizan en la preparación de la dispersión y en la alfinpolimerización. Los solventes típicos incluyen solventes hidrocarburo alifático de cadena recta y ramificada. Los hidrocarburos alifáticos de cadena ramificada que son adecuados para utilizar en la presente invención son los que tienen de aproximadamente 4 a aproximadamente 15 átomos de carbono. Los ejemplos de hidrocarburos adecuados incluyen: 2-metilpropano, 2-metilbutano, 2,3-dimetilbutano, 2-metilpentano, 3-metilpentano, 2,2-dimetilpentano, 2,3-dimetilpentano, 2,4-dimetilpentano, 2,2,4-trimetilpentano, 2-metilhexano, 3-metilhexano, 2,4-dimetilhexano, 2,5-dimetilhexano, 2,2,4-trimetilhexano, 2,3,4-trimetilhexano, 3,3,4-trimetilhexano, 2-metilheptano, 3-metilheptano, 2,3-dimetilheptano, 3,4-dimetilpentano, 2-metiloctano, 2,3-dimetiloctano, 2-metilnonano, 3,4-dimetilnonano, 3-metildecano, 2-metilundecano, 2-metildodecano, 2,2,4-trimetildodecano, etc. y mezclas de los mismos. Si bien los ejemplos se han dado con respecto a los hidrocarburos alifáticos mono-, di-, y trimetilsustituidos debe observarse que se consideran aplicables otros hidrocarburos alquilsustituidos inferiores. Otros radicales alquilo adecuados incluyen el etilo, isopropilo, butilo, etc.
5. Son especialmente adecuadas, dado que pueden obtenerse fácilmente, las mezclas comerciales de hidrocarburos alifáticos ramificados, tales como espíritu mineral inodoro, Isopar C, Isopar E, alquilato ligero Sinclair y hexano. - - - - -
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

Los hidrocarburos cicloalifáticos que pueden utilizarse incluyen el ciclohexano, ciclopentano, cicloheptano, ciclooctano y metilciclohexano. Los hidrocarburos alifáticos

30.



373877

de cadena recta que pueden utilizarse incluyen el n-pentano, n-hexano, n-heptano, n-octano, n-decano, n-nonano y n-undecano. - - - - -

5. El alcohol debe añadirse muy lentamente al sistema naftaleno-sodio-solvente, con una buena agitación para garantizar que el alcóxido sódico formado se dispersará perfectamente en la mezcla de reacción. Durante la reacción del alcohol con el sodio y la reducción subsiguiente del naftaleno a 1,4-dihidronaftaleno, la temperatura de la mezcla de reacción debe mantenerse dentro del orden de aproximadamente 23,89 a aproximadamente 93,33°C o superior, y preferentemente de aproximadamente 43,44 a aproximadamente 79,44°C. La temperatura máxima de reacción es la temperatura de descomposición de los productos o reaccionantes. - - - - -

15. La reacción del naftaleno, sodio y alcohol debe dejarse proseguir hasta que se haya reducido substancialmente todo el naftaleno a 1,4-dihidronaftaleno. Esto puede requerir un tiempo de reacción de aproximadamente 1 a aproximadamente 30 horas según los reaccionantes, las cantidades empleadas y las condiciones de reacción. Normalmente, se emplea un tiempo de reacción de aproximadamente 3 a aproximadamente 20 horas. - - - - -

25. Al acabar la reacción, puede añadirse más alcohol de modo que se elimine cualquier exceso de sodio residual. Se añade agua a la mezcla de reacción para hidrolizar el alcóxido sódico, formar hidróxido sódico y regenerar el alcohol. Es importante separar la capa acuosa alcalina de la capa orgánica que contiene el dihidronaftaleno tan rápidamente como sea posible, a fin de evitar una posible isomerización del isómero 1,4-dihidro, el producto deseado, al isómero

30.

373877

15



1,2-dihidro. -----

- En la etapa de mojado con agua o lavado inicial con agua, se añade lentamente agua a la mezcla de reacción para descomponer el alcóxido en hidróxido sódico y el alcohol.
5. Cuando esta descomposición es completa, se añade un gran volumen de agua adicional y la mezcla se agita, por ejemplo, de 5 a 15 minutos. Esta mezcla se deja sedimentar, dando lugar a la formación de una capa acuosa que contiene la mayor parte del hidróxido sódico, y esta capa se separa entonces.
  10. Es deseable una relación en peso de agua respecto al solvente del naftaleno presente en el producto de reacción del orden de aproximadamente 0,6:1 a aproximadamente 1,25:1 y preferentemente de aproximadamente 0,7:1 a aproximadamente 1,0:1 para garantizar la reducción completa del alcóxido al alcohol y al hidróxido sódico y para diluir el hidróxido sódico formado. -----

- Los subsiguientes lavados con agua después de la eliminación de la capa acuosa inicial que contiene la mayor parte del hidróxido sódico son importantes para garantizar
20. la eliminación de la mayor parte del alcohol y del hidróxido sódico residual, y reducir por ello la posibilidad de la formación de grandes cantidades del 1,2-dihidronaftaleno. La relación agua respecto al solvente del naftaleno empleada en los lavados subsiguientes con agua debe estar dentro del orden de aproximadamente 0,4:1 a aproximadamente 1,6:1 y preferentemente de aproximadamente 1,5:1 a aproximadamente 1,6:1. Empleando relaciones de agua a solvente por debajo del orden anterior se obtiene, en muchos casos, una eliminación incompleta del hidróxido sódico y el alcohol, mientras que la utilización de relaciones agua respecto a solvente superiores a
  - 25.
  - 30.



373877

15

las indicadas en el orden anterior no proporciona beneficios importantes y da como resultado mayores volúmenes de agua en el producto de reacción, que deben eliminarse del mismo. - - -

5. Después de las etapas de mojado y de lavado, el producto puede concentrarse eliminando agua y alcohol por destilación de aproximadamente 1/2 a aproximadamente 3/4 de la carga inicial de solvente. Puede realizarse un secado final haciendo pasar la solución dihidronaftaleno-solvente a través de un tamiz molecular adecuado. - - - - -

10. El procedimiento de la presente invención para preparar dihidronaftaleno puede realizarse empleando equipo convencional que incluya un reactor o recipiente cerrado y agitado, provisto de una camisa para refrigeración con agua y provisto de una purga para gas inerte, tal como nitrógeno, pasos o entradas adecuadas para la carga de reaccionantes, preferentemente en la parte superior del reactor, y un paso o salida de descarga en la parte inferior del reactor. El reactor puede contener una mirilla en el fondo del recipiente para que pueda observarse la intercara capa acuosa-orgánica .  
15. desarrollada en la mezcla de reacción. - - - - -  
20.

Como se ha indicado anteriormente, el dihidronaftaleno producido puede utilizarse en la preparación de alfincau chos que emplea un alfincatalizador. El alfincatalizador puede comprender un alcóxido sódico, un compuesto de sodio alqu nilo y una sal de metal alcalino, tal como por ejemplo una mezcla de isopropóxido sódico, sodio alilo y cloruro sódico. El catalizador se prepara usualmente haciendo reaccionar cloruro de amilo con sodio, y haciendo reaccionar subsiguientemente este producto con un metil-n-alquilcarbinol y una ole fina. En un ejemplo ilustrativo, el alfincatalizador se pre  
25.  
30.

373877 15



para haciendo reaccionar dos moles de cloruro de amilo y cuatro equivalentes de sodio en pentano o hexano, con agitación a alta velocidad. Un mol del sodio amilo resultante se hace reaccionar entonces con un mol de alcohol isopropílico, y un

5. mol del sodio amilo se hace reaccionar con un mol de propileno para dar una mezcla que contiene isopropóxido sódico, sodio alilo y cloruro sódico. Estas etapas se efectúan a aproximadamente  $-15^{\circ}\text{C}$  a fin de evitar reacciones secundarias. - -

10. Las preparaciones típicas de un alfincatalizador para utilizar en el proceso del alfincaucho que emplea cloruro de amilo se describen con suficiente detalle en las patentes concedidas y en los artículos de Morton mencionados anteriormente, de modo que no se requieren aquí detalles adicionales. - - - - -

15. Puede obtenerse también un alfincatalizador de actividad satisfactoria invirtiendo el orden de reacción de los componentes. Tal proceso se describe en una patente concedida. El mismo resultado se obtiene substituyendo el cloruro de n-amilo por cloruro de n-butilo. En este método, se

20. forma isopropóxido, por reacción directa con sodio en vez de con sodio alquilo con ahorro de la mitad del haluro de alquilo y de una cuarta parte del sodio. Tal catalizador puede prepararse a temperaturas ambiente, hasta el punto de ebullición del solvente hidrocarburo. - - - - -

25. Como componente alcohol, utilizado para formar el alcóxido sódico en el alfincatalizador, puede utilizarse cualquier metil-n-alquilcarbinol que tenga de uno a aproximadamente diez átomos de carbono, tal como isopropanol, metanol, metil-n-propilcarbinol y metil-n-butilcarbinol. Se prefiere el isopropanol. - - - - -

30.

373877

15 N



El alcóxido se formará a temperaturas más bien bajas, siendo satisfactorias las tan bajas como -20°C. No hay límite superior en la temperatura de reacción. - - - - -

5. La olefina tiene de aproximadamente tres a aproximadamente diez átomos de carbono, y debe contener el grupo -CH=CH-CH<sub>2</sub>-. Se prefiere el propileno, que da sodio alilo, pero pueden utilizarse también el buteno-1, buteno-2, penteno-1 y hexeno-1. Se prefieren olefinas terminales CH<sub>2</sub>=CH-CH<sub>2</sub>-. La actividad puede decrecer cuando aumente el peso molecular de la olefina. - - - - -

15. El sodio alquenoilo y el alcóxido sódico que componen el alfincatalizador se preparan por reacción de una dispersión de sodio con el alcohol y la olefina en presencia del líquido dispersante utilizado para el catalizador. Este líquido puede ser y preferentemente es el mismo que el diluyente inerte utilizado para la dispersión de sodio al preparar el alfincatalizador y el dihidronaftaleno modificador del peso molecular. Frecuentemente, sin embargo, se utiliza un hidrocarburo de punto de ebullición inferior tal como hexano, para facilitar la separación ulterior. Es satisfactorio cualquier hidrocarburo alifático o cicloalifático inerte. - - - - -

25. La olefina se metala utilizando un sodio alquilo, teniendo la parte orgánica de aproximadamente tres a aproximadamente diez átomos de carbono. Se prefiere el cloruro de butilo, pero pueden también utilizarse el cloruro de amilo, el cloruro de hexilo, el bromuro de hexilo, el cloruro de heptilo, el bromuro de amilo y el cloruro de octilo. - - - - -

30. La reacción tendrá lugar a bajas temperaturas, lo que es ventajoso cuando la olefina es un gas, tal como propileno. Puede emplearse una temperatura de aproximadamente -20°C a aproximadamente +80°C. Es normalmente adecuado un tiempo de reacción de aproximadamente una a cinco horas. - - - - -

373877



- La mezcla de reacción puede prepararse mezclando el diluyente del catalizador, la dispersión de sodio, incluyendo diestearato de aluminio si se desea, y el haluro de alquilo, y añadiendo entonces el alcohol. Después de que se ha formado el alcóxido, se añade la olefina y se metala. Se elimina la olefina en exceso y el residuo puede utilizarse como alfincatalizador, sin tratamiento o purificación adicionales. En este método, el sodio se convierte primero en sodio alquilo, y la mitad de éste se convierte entonces en el alcóxido, mientras que el resto se convierte en sodio alqueno.
- 5.
- 10.

- Es también posible añadir el alcohol a la dispersión de sodio mezclado con el diluyente del catalizador, formando el alcóxido sódico, y añadiendo entonces el haluro de alquilo y, finalmente, la olefina. Este proceso requiere la mitad de la cantidad del haluro de alquilo, y tres cuartas partes de la cantidad de sodio, requeridas por el primer proceso, y es por ello preferido en una operación comercial.
- 15.

- Tales alfincatalizadores pueden emplearse en la alfinpolimerización de una amplia variedad de compuestos orgánicos no saturados, que incluye los dienos alifáticos tales como 1,3-butadieno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno, isopreno, piperileno, 3-metoxi-1, 3-butadieno, olefinas arilo, tales como estireno, los distintos alquil estirenos, p-metoxiestireno, alfametilestireno, vinilnartaleno y otros hidrocarburos no saturados. El 1,3-butadieno solo y las combinaciones de butadieno y estireno o isopreno son compuestos no saturados polimerizables preferidos y la polimerización de éstos se mejora particularmente por medio de los alfincatalizadores que contienen diestearato de aluminio preparados según esta invención. La cantidad de alfincatalizador (sobre una base en só-
- 20.
- 25.
- 30.

373877

15 NO



lido) que se emplea para la alfinpolimerización es normalmente de aproximadamente 1 a aproximadamente 5% en peso y preferentemente de aproximadamente 1 a aproximadamente 3,5% en peso, sobre la base del peso del compuesto orgánico no saturado.-

- La reacción de alfinpolimerización tiene lugar de manera general a presión atmosférica y a temperatura ambiente en un medio adecuado de reacción. Las condiciones de presión y temperatura no son críticas, sin embargo, y la reacción tendrá lugar a cualquier presión del orden de aproximadamente 1 a aproximadamente 50 atmósferas y a cualquier temperatura del orden de aproximadamente -25 a aproximadamente +100°C.- - - - -
- 5.
  - 10.

- Los medios de reacción preferidos son hidrocarburos alifáticos y cicloalifáticos inertes, tales como pentano, hexano, mezcla al 1:1 de hexano y pentano, octano, ciclohexano, ciclopentano, cicloheptano, decalin y heptano. Un solvente preferido para la reacción es el hidrocarburo empleado para la dispersión de sodio en la preparación del alfincatalizador y el dihidronaftaleno modificador del peso molecular. - - - - -
- 15.

- Cuando se emplea el mismo solvente o diluyente en la dispersión de sodio utilizada en la preparación del compuesto dihidroaromático, en la dispersión de sodio utilizada en la preparación del alfincatalizador y como medio de reacción en la preparación de alfinpolímeros, se facilita una operación en continuo dado que es innecesario separar mezclas de solventes, y el solvente o diluyente separado del alfinpolímero puede reciclarse para ser reutilizado en cualquiera o en todas las mencionadas preparaciones. - - - - -
- 20.
  - 25.

Es muy importante que el agua sea excluida de la mezcla de reacción de alfinopolimerización y por consiguient-

373877<sup>15</sup> NOV



te es esencial que todos los componentes que eventualmente se emplearán en ella, incluyendo el solvente empleado en la dispersión del sodio, sean anhidros. - - - - -

5. La reacción de polimerización puede conducirse de manera intermitente, semicontinua o continua y los polímeros y copolímeros obtenidos como productos de reacción pueden recuperarse con cualquier técnica convencional. - - - - -

Los ejemplos siguientes representan, a opinión de los inventores, realizaciones preferidas de su invención. - -

EJEMPLO 1

10.

Se preparó 1,4-dihidronaftaleno según el procedimiento de la presente invención empleando una dispersión de sodio en un espíritu mineral inodoro, como sigue: 200 libras de naftaleno refinado se disolvieron en 1000 libras de hexano comercial seco en un reactor Pfaudler de 500 galones 316 SS provisto de una camisa de control de la temperatura y de un agitador del tipo áncora de 3 hp a 90 rpm y provisto de una purga de nitrógeno y de un paso para la adición de dispersión de sodio, así como de rotámetros para cargar isopropanol y agua. Se añadió a la mezcla de naftaleno-hexano una dispersión de sodio al 25% en espíritu mineral inodoro, de un punto de ebullición del orden de 176-207,78°C que contenía 76,8 libras de sodio, que tenía un tamaño medio de partícula de aproximadamente 6 micras y que representaba un exceso de sodio de aproximadamente 7% basado en la cantidad de naftaleno de la mezcla. Se añadieron a la mezcla 298 libras de isopropanol, que representaban aproximadamente 58,5% de exceso basado en la cantidad de naftaleno en la mezcla, en un período de aproximadamente cinco horas durante el cual tiempo

15.

20.

25.



373877 15 NO

la temperatura máxima de la mezcla fue de aproximadamente 62,78°C. La masa de reacción se agitó durante la noche (aproximadamente 16 horas) antes de mojarla y lavarla. - - - - -

5. Se mezclaron aproximadamente 800 libras de agua con la masa de reacción durante aproximadamente 15 minutos, mientras se mantenía a una temperatura de 38°C; y la mezcla resultante se dejó sedimentar durante aproximadamente 15 minutos. Se formó con ello una capa acuosa que contenía la mayor parte del hidróxido sódico. La capa acuosa se separó del resto de la masa de reacción y pesó aproximadamente 829 libras. Se recuperó también una pequeña capa de emulsión (47 libras) que cuando se dejó sedimentar demostró ser principalmente una fase acuosa. - - - - -

10. El resto de la masa de reacción se lavó entonces con aproximadamente 600 libras de agua por medio de la agitación del agua y la masa de reacción durante aproximadamente 15 minutos a una temperatura de 36,67°C y se dejó que la mezcla se sedimentara durante aproximadamente 15 minutos. La capa acuosa que pesaba aproximadamente 802 libras se recuperó del resto de la masa de reacción. - - - - -

20. La masa de reacción se lavó entonces con 600 libras de agua agitando el agua y la masa de reacción durante aproximadamente 15 minutos a una temperatura de 35,56°C. La mezcla se dejó sedimentar durante aproximadamente 15 minutos. La capa acuosa que pesaba 698 libras se recuperó del resto de la masa de reacción. - - - - -

25. Después de ello, la masa de reacción se destiló para eliminar unas 700 libras de hexano que contenía pequeñas cantidades de agua e isopropanol. El producto se transfirió entonces a tambores de acero inoxidable. - - - - -

30.

373877



Se analizaron muestras del producto final por lo que se refiere al tetralin (1,2,3,4-tetrahidronaftaleno), 1,2-dihidronaftaleno, 1,4-dihidronaftaleno y naftaleno. Se halló que la conversión de naftaleno a 1,4-dihidronaftaleno era de aproximadamente 88% y se halló que la conversión a 1,2-dihidronaftaleno era de aproximadamente 12,3% o una relación en peso del 1,4-isómero al 1,2-isómero de aproximadamente 7,13:1. Se halló que la cuenta del naftaleno (es decir, la cantidad de naftaleno en los productos de reacción como porcentaje de la utilizada como material de partida) era de aproximadamente 100%. El producto final no contenía residuo de sodio y era apto como a tal para utilizarse como modificador del peso molecular en el proceso del alfincaucho. - - -

EJEMPLOS 2 y 3

Se preparó 1,4-dihidronaftaleno según el procedimiento de la presente invención como sigue, empleando un reactor como el utilizado en el ejemplo 1 que tenía una capacidad de 100 galones. Se disolvió naftaleno refinado en hexano comercial seco para proporcionar una relación en peso de hexano: naftaleno de 4,3:1, en el ejemplo 2 y de 5,0:1 en el ejemplo 3. Se añadió a la mezcla de naftaleno-hexano una dispersión de sodio al 25% en Isopar E que contenía sodio que tenía un tamaño medio de partícula de aproximadamente 6 micras. El Isopar E, un material exento de n-hidrocarburos, tiene la siguiente composición: - - - - -

|     | <u>Componente</u>     | <u>% en peso</u> |
|-----|-----------------------|------------------|
|     | 2,2,4-trimetilpentano | 2,2              |
|     | 2,5-dimetilhexano)    | 4,8              |
|     | 2,4-dimetilhexano)    |                  |
| 30. | 2,3,4-trimetilpentano | 11,5             |
|     | 2,3,3-trimetilpentano | 21,1             |

15 NOV.



373877

|    |   |            |
|----|---|------------|
|    | 3-metilheptano                          | 33,0       |
|    | 2,2,4-trimetilhexano                    | 6,2        |
| 5. | 3-metil-4-etilhexano                    | 5,7        |
|    | 3,4-dimetilheptano                      |            |
|    | 2,3-dimetilheptano                      |            |
|    | 3,3,4-trimetilhexano                    |            |
|    | Otros 15 isocomponentes                 | 13,7       |
|    | C <sub>9</sub> nafta + C <sub>10+</sub> | <u>1,8</u> |
|    |   | 100,0      |

10. Se añadió isopropanol a la mezcla en un periodo de aproximadamente tres a aproximadamente cinco horas durante el cual tiempo la temperatura máxima de la mezcla fue de aproximadamente 62,78°C a 68,33°C. En el ejemplo 2, donde la relación hexano:naftaleno era de 4,3:1 durante la adición de isopropanol, la mezcla se hizo muy espesa. Sin embargo, era posible mantener una agitación razonablemente buena. La masa de reacción se agitó durante la noche (aproximadamente 16 horas) antes de mojarla y de lavarla. - - - -

20. En el primer lavado o mojado con agua, se mezcló agua con la masa de reacción, y la mezcla resultante se dejó sedimentar. Se formó con ello una capa acuosa que contenía la mayor parte del hidróxido sódico. Se observó una inter-cara perfectamente definida entre la capa acuosa y el resto de la masa de reacción. La capa acuosa se separó del resto de la masa de reacción. - - - - -

25. El resto de la masa de reacción se lavó entonces con agua por agitación del agua y de la masa de reacción y dejando sedimentar la mezcla. Se observó de nuevo una inter-cara perfectamente definida. Se recuperó sin dificultad la capa acuosa del resto de la masa de reacción. - - - - -

30. La masa de reacción se lavó entonces con más agua

373877



agitando el agua y la masa de reacción y la mezcla se dejó sedimentar. Se observó también esta vez una intercara bien definida. La capa acuosa se recuperó del resto de la masa de reacción sin dificultad. - - - - -

5. Después de ello, la masa de reacción se destiló para eliminar agua e isopropanol del producto. El producto se transfirió entonces a tambores de acero inoxidable. - - -

10. La tabla I siguiente indica los datos pertinentes de los ejemplos 2 y 3 incluyendo las libras de solvente hexano, naftaleno, sodio e isopropanol, el % de sodio teóricamente requerido, el % de isopropanol teóricamente requerido, las temperaturas de reacción y las condiciones de lavado, incluyendo libras de agua añadida, tiempo de agitación, tiempo de sedimentación y libras de capa acuosa decantada. - - - - -

TABLA I

| 15. | <u>Ejemplo Nº.</u>                   | <u>2</u> | <u>3</u> |
|-----|--------------------------------------|----------|----------|
|     | Solvente hexano-libras               | 217      | 250      |
|     | Carga naftaleno - libras             | 50       | 50       |
|     | Relación hexano-naftaleno            | 4,3:1    | 5,0:1    |
|     | Carga sodio - libras (1)             | 19,2     | 19,2     |
| 20. | % del teórico (2)                    | 107      | 107      |
|     | Carga isopropanol - libras           | 74,5     | 74,5     |
|     | % del teórico (2)                    | 158,5    | 158,5    |
|     | Tiempo de adición - horas            | 4,0      | 4,5      |
|     | Temperatura de reacción - inicial °C | 30       | 32,22    |
|     | máxima °C                            | 71,11    | 71,11    |
| 25. | <u>Primer lavado con agua</u>        |          |          |
|     | Agua añadida - libras                | 200      | 200      |
|     | Temperatura - °C                     | 23,89    | 31,67    |
|     | Tiempo de agitación - horas          | 0,2      | 0,1      |
|     | Tiempo de sedimentación - horas      | 1,5      | 0,1      |
| 30. | Capa acuosa decantada - libras       | 188      | 204      |



373877

15 NOV

Segundo lavado con agua

|    |                                 |     |     |
|----|---------------------------------|-----|-----|
|    | Agua añadida - libras           | 155 | 150 |
|    | Tiempo de agitación - horas     | 0,2 | 0,1 |
|    | Tiempo de sedimentación - horas | 0,6 | 0,1 |
| 5. | Capa acuosa decantada - libras  | 215 | 206 |

Tercer lavado con agua

|     |                                 |     |     |
|-----|---------------------------------|-----|-----|
|     | Agua añadida - libras           | 150 | 150 |
|     | Tiempo de agitación - horas     | 17  | 0,1 |
|     | Tiempo de sedimentación - horas | 7   | 0,1 |
| 10. | Capa acuosa decantada - libras  | 170 | 174 |

(1) Sodio cargado como dispersión al 25,6% en Isopar E.

(2) Basado en naftaleno.

Las muestras de los productos finales de ambos ejemplos 2 y 3 se analizaron por lo que se refiere al tetralin (1,2,3,4-tetrahidronaftaleno), 1,2-dihidronaftaleno, 1,4-dihidronaftaleno y naftaleno, y los resultados se indican en la tabla II siguiente: - - - - -

TABLA II

| <u>Ejemplo N°.</u> | <u>2</u>                                 | <u>3</u>    |
|--------------------|--|-------------|
| 20.                | Conversión naftaleno                     |             |
|                    | a) a 1,4-dihidronaftaleno                | 73,6% 67,3% |
|                    | b) a 1,2-dihidronaftaleno                | 18,4% 20,8% |
|                    | Relación en peso 1,4-isómero:1,2-isómero | 4,0:1 3,2:1 |
|                    | Cuenta de naftaleno                      | 93,0% 94,0% |
| 25.                | Peso del producto total - libras         | 164 127     |

Los productos finales de ambos ejemplos 2 y 3 no tuvieron ningún residuo substancial de sodio y eran aptos para ser utilizados como tales como modificadores del peso molecular en el proceso del alfincaucho. - - - - -

EJEMPLO 4

Se empleó el producto de reacción dihidronaftaleno que contenía solvente del ejemplo 1 en la preparación de un

373877

115



alfincatalizador. - - - - -

El alfin catalizador utilizado en la polimerización se preparó como sigue: - - - - -

- Se cargó espíritu mineral inodoro, de un punto de ebullición del orden de 176-207,78°C (46 partes) en un matraz de tres cuellos provisto de un agitador, barrido por gas inerte y un sistema condensador de reflujo con hielo seco.
5. Se añadieron entonces 13,8 partes de sodio finamente dividido (0,6 átomo. g, tamaño medio de partícula de aproximadamente 1 a 2 micras) dispersado en espíritu mineral inodoro. A la lechada agitada de partículas de sodio se le añadieron gota a gota 12,1 partes (0,2 moles) de isopropanol seco en un período de 15 minutos durante el cual tiempo la temperatura ascendió a aproximadamente 40°C. Después de agitación durante una hora, se añadieron 18,9 partes (0,2 moles) de cloruro de 2-butilo en un período de una hora durante el cual tiempo la temperatura ascendió a aproximadamente 50°C. Se mantuvo entonces la agitación durante otra hora. Se introdujo subsiguientemente en la mezcla un exceso de propileno seco (del tipo C.P.), cuya temperatura se dejó bajar a 20°C por medio de un reflujo activo de propileno licuado. La preparación se dejó reposar durante ocho horas con un reflujo de propileno antes de abrir para eliminar exceso de propileno. La lechada reactiva se transfirió a un recipiente de almacenaje y se mantuvo bajo una atmósfera de gas inerte. Esta preparación de alfin catalizador (800 ml) contiene cantidades equimolares de isopropóxido sódico, cloruro sódico y sodio alilo. La preparación contiene el equivalente de 0,00075 moles de los compuestos totales de sodio por mililitro o 0,00025 moles del sodio alilo activo.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
30. - - - - -



373877

A 150 partes de espíritu mineral inodoro seco se les añadieron 1,0 partes de 1,4-dihidronaftaleno disueltas en 20 partes de espíritu mineral inodoro preparado según el proceso del ejemplo 1. Se disolvió entonces butadieno seco

5. en el espíritu mineral inodoro a aproximadamente -10°C. El alfincatalizador preparado como se ha descrito anteriormente, se añadió a la solución de espíritu mineral inodoro-butadieno. El sistema se selló y se mantuvo a temperatura ambiente con agitación intermitente durante aproximadamente dos horas.

10. El sistema se abrió entonces, se añadió etanol para destruir el catalizador y para precipitar el producto. El espíritu mineral inodoro se separó del producto por destilación al vapor a aproximadamente 60°C, se purificó y se recicló para su nuevo uso. - - - - -

15. El producto se lavó entonces intermitentemente con etanol y agua que contenía un antioxidante para eliminar los residuos inorgánicos solubles (tales como isopropóxido sódico y cloruro sódico). El material insoluble resultante era poli-butadieno húmedo, blanco y sólido. Se hizo un lavado final

20. con acetona que contenía un antioxidante, N-fenil-2-naftilamina, y luego se secó en una estufa a 40°C bajo vacío. - - -

N O T A

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

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

1.- Procedimiento de polimerización, y más particularmente para preparar alfinpolímeros, caracterizado porque,

373877 15



polimerizándose un compuesto orgánico no saturado en presencia de un alfin catalizador, se modera el peso molecular del polímero mediante dihidronaftaleno crudo disuelto en un diluyente inerte y substancialmente libre de alcohol y sodio metálico no reaccionados, preparado empleando sodio con un tamaño medio de partícula del orden de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 50 micras, dispersado en un diluyente inerte. - - - - -

2.- Procedimiento de polimerización, y más particularmente para preparar alfinpolímeros, con control del peso molecular, caracterizado por hidrogenar un hidrocarburo aromático que tiene un núcleo de naftaleno utilizando una dispersión en un diluyente inerte de sodio metálico que tiene un tamaño medio de partícula del orden de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 50 micras y un alcohol alifático como fuente de hidrógeno, separar alcohol y sodio metálico no reaccionados y recuperar un producto crudo de reacción que comprende diluyente y un dihidronaftaleno, incorporar dicho producto de reacción como moderador del peso molecular del alfin polímero en una mezcla de reacción de alfinpolímeros que comprende un compuesto orgánico no saturado, un alfin catalizador y el mismo diluyente y polimerizar la mezcla de reacción para formar un alfinpolímero, separar el diluyente del alfinpolímero producido y reciclar el diluyente para su reutilización.-

3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque el diluyente inerte es un hidrocarburo alifático saturado. - - - - -

4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el hidrocarburo aromático de partida es naftaleno. - - - - -

373877<sup>15</sup> NO



5.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque la hidrogenación del hidrocarburo aromático de partida se realiza a una temperatura del orden de aproximadamente 23 a aproximadamente 94°C. ---

5. 6.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque la polimerización del compuesto orgánico no saturado se realiza a una temperatura del orden de aproximadamente -25 a aproximadamente 100°C y a una presión del orden de aproximadamente 1 a aproximadamente 50 atmósferas. ---

10. 7.- " PROCEDIMIENTO DE POLIMERIZACION". ---

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

BARCELONA, 15 NOV. 1969

A. A. M. CURELL SUZOL

mtc.