

PATENTE DE INVENCION

Case 35-U

431472

Int. CL.: B01S; C07F // C08F

Memoria Descriptiva.

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UN COMPLEJO DE PIRIDINA-
COBALTO-ALUMINIO.-

Solicitante: THE FIRESTONE TIRE & RUBBER COMPANY, entidad norteamericana, residente en 1200 Firestone Parkway, Akron, Ohio 44317, EE.UU. de A.

El invento se refiere a la hidrogenación catalítica de caucho insaturado y al nuevo catalizador que se emplea en esta operación.

El caucho es un caucho de dieno. Puede ser un
5. caucho natural o un caucho sintético como, por ejemplo,

5. polibutadieno, polipentenamero o poliisopreno; un copolímero alterno de butadieno-etileno, butadieno-propileno o butadieno-acrilonitrilo; un copolímero de butadieno e isopreno, terpolímero de etileno-propileno (EPT), copolímero de butadieno o isopreno con: (1) estireno o un derivado alquílico de estireno (v.g. alfa-metilestireno, etc.) o (2) acrilonitrilo.

10. Los cauchos hidrogenados son útiles como elastómeros termoplásticos. Son estables a elevadas temperaturas y resistentes a la degradación oxidativa. Son útiles para fabricación de neumáticos, suelas para los zapatos, mangueras, equipaje, tapicerías en automóviles, etc., y son útiles como adhesivos.

15. En la patente de Kroll 3.412.174 se emplea el producto de reacción de una sal de metal de transición (v.g., una sal de cobalto de un ácido carboxílico), un organometálico (v.g., triisobutilaluminio) y una base de Lewis como catalizador de hidrogenación. El catalizador es ineficaz a elevadas temperaturas e inestable en un largo periodo de tiempo. La patente no sugiere el empleo de piridina para obtener el producto de reacción, ni sugiere el empleo de los reactivos en la relación de preferencia que se describen en la presente memoria.

20. El catalizador es el producto de reacción de $\text{Co(Py)}_2\text{Cl}_2$ (un complejo de piridina y cloruro cobaltoso) y triaquilaluminico o hidruro de dialquilaluminico. Los grupos alquilo pueden contener 1 a 8 o más átomos de carbono. Es preferible trimetil- o trietil- o triisobutilaluminico o hidruro de disobutilaluminico. Durante la reacción, el cobalto se reduce de Co^{II} a Co^{I} y se forma $\text{Co}^{\text{I}}(\text{Py})\text{Al}$ donde la relación molar de Co/Py/Al es 1/2/3. La presencia de piridina en el

25.

30.

5. compuesto lo estabiliza e inhibe el envenenamiento del catalizador. Igualmente hace que el complejo de hidrogenación sea soluble en el medio de reacción. El AlR_3 es un agente reductor donde el grupo alquilo del Al puede transferirse al cobalto y después puede formar CoR_2 inestable. La presencia de piridina solubiliza el $Co^I H$ y evita que se agregue en un compuesto insoluble.

10. La relación molar del agente reductor al complejo del metal de transmisión a la piridina es muy crítica. Con una relación de Al/Co de 6 ó más, se produce un aumento inconveniente en el peso molecular del polímero. A veces la reacción da lugar a gelación. La relación preferible de Al/Co es 3/1.

15. La relación de metal de transición a piridina es muy crítica. La relación mejor es 2 piridina/1 sal de cobalto, por ejemplo el cloruro, bromuro o yoduro. El compuesto $CoCl_2 \cdot 2$ piridina es un compuesto perfectamente conocido y totalmente caracterizado. Un aumento en la cantidad de piridina sobre la cantidad recomendada envenena el catalizador y una reducción en la cantidad de piridina por debajo de la recomendada no tiene actividad catalítica.

20. El modo de preparación del catalizador es como sigue: se suspende $CoCl_2$ en 20 cm^3 de tolueno, seguido de la adición de dos equivalentes de piridina. El complejo $CoCl_2 \cdot 2Py$ se forma inmediatamente según indica la solución azul fuerte que se desarrolla instantáneamente. Este complejo, que es soluble en tolueno, se reduce entonces con la cantidad apropiada de trietilaluminio o hidruro de dietilaluminio donde el grupo alquilo contiene de 1 a 8 átomos de carbono. La relación preferible de Al/Co es 3. El compuesto

25.

30.

catalítico se forma con la relación de Co/Py/Al de 1/2/3. Tiene la fórmula $\text{CoPy}_2(\text{AlR}_3 \text{ o } \text{HALR}_2)_3$.

5. La reacción de hidrogenación puede realizarse en un autoclave de acero inoxidable provisto de manómetro y una instalación de tuberías apropiadas para introducir hidrógeno en el reactor. El caucho empleado en los ejemplos es un copolímero de butadieno y estireno, 75/25, en disolvente hexano con una concentración del 10%. La temperatura del autoclave se ajusta a $43,3^\circ\text{C}$ y entonces se añade el catalizador a la solución con agitación continua. La reacción de hidrogenación se produce inmediatamente y al cabo de una o dos horas la hidrogenación es completa y el índice de refracción del caucho se emplea para medir la absorción de hidrógeno. El polímero se aísla y se caracteriza por RMN que muestra la ausencia de crestas olefinicas entre 275 y 325Hz.

10. Las condiciones de hidrogenación pueden variar dependiendo del polímero particular que se hidrogene. Normalmente, las reacciones de hidrogenación pueden llevarse a cabo a temperaturas del orden de -20°C a 50°C . No obstante, las condiciones preferibles son -20°C a 150°C con presiones del orden de 1 atmósfera a $105,46 \text{ kg/cm}^2$, y la escala preferible es de una atmósfera a $210,92 \text{ kg/cm}^2$ relativos, en particular de 1,75 a $70,31 \text{ kg/cm}^2$ relativos. En los cauchos que contienen unidades olefinicas terminales o internas,
15. por ejemplo, polibutadieno, poliisopreno, copolímero de butadieno-isopreno, copolímero de isopreno-estireno, copolímero de butadieno-propileno y copolímero de isopreno-propileno, etc. la temperatura de hidrogenación preferible es de 0°C a 80°C a presiones de 1,75 a $35,15 \text{ kg/cm}^2$ relativos. No
- 20.
- 25.
- 30.

5. obstante, en cauchos que contienen algunos grupos aromáticos, tales como butadieno-estireno, o nitrilo, por ejemplo, butadieno-acrilonitrilo, las condiciones de hidrogenación preferibles son temperaturas entre 0°C y 100°C y presiones de 35,15 a 105,46 kg/cm² relativos. La duración del tiempo de hidrogenación no es demasiado crítica y puede ser de un minuto a 20 horas, dependiendo del proceso empleado y del caucho que se utilice.

10. El sistema catalítico descrito en la presente memoria puede emplearse para la hidrogenación selectiva de diversos grupos. Puede utilizarse para la hidrogenación de olefinas terminales, de preferencia a olefinas internas, tales como 1,2-polibutadieno, etc.

15. El grado de la hidrogenación puede controlarse por la cantidad de hidrógeno introducido, y la velocidad con que tiene lugar la hidrogenación se controla por la temperatura y la presión.

PREPARACION DEL CATALIZADOR

20. El catalizador se preparó a partir de:
9,5 milimoles de cloruro cobaltoso en tolueno (anhidro),

19,0 milimoles de piridina (anhidra)

28,5 milimoles de triisobutilaluminio

25. El cloruro cobaltoso se añadió a 200 mm. de tolueno anhidro en un frasco de 826 ml. La mezcla se agitó completamente. Entonces se añadió la piridina. Inmediatamente se desarrolló un color azul profundo, conocido como característica del cloruro cobaltoso 2 piridina. El $i\text{-Bu}_3\text{Al}$ se añadió a esta solución a 0-15°C.

HIDROGENACION DE BUTADIENO-ESTIRENO

5. Se hidrogenaron 200 gramos de copolímero de butadieno-estireno (75/25). Una solución del 10% del copolímero se preparó en 90% de hexano. La solución se purgó varias veces con hidrógeno y ajustando la temperatura a 100°C, se añadieron 9,5 mM de catalizador hidrogenación, preparado según se ha indicado anteriormente, y la mezcla de reacción se sometió a presión de hidrógeno de 14,06 kg/cm² relativos y se agitó durante 4 horas a una presión constante de hidrógeno de 14,06 kg/cm² relativos. La mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente aproximadamente y el polímero se coaguló agitándolo en isopropanol.

10.

15. El polímero tenía un índice de refracción de 1,5102, indicando que se había conseguido una hidrogenación completa del polímero. El análisis RMN del polímero mostró crestas de absorción características a 100Hz de grupos metileno alifáticos. El espectro carecía de grupos olefinicos a 275-325 Hz.

N O T A

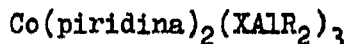
20. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar

25. que el invento corresponde a una Solicitud de Patente, presentada en Norteamérica, con fecha 29 de octubre de 1973, bajo el número 410.870; acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años

30.

en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UN COMPLEJO DE PIRIDINA-COBALTO-ALUMINIO; caracterizándose por lo siguiente:

5. 1.- Procedimiento para preparar un complejo de piridina-cobalto-aluminio, útil como catalizador en la hidrogenación de cauchos que tienen insaturación olefínica, de fórmula:



10. en la que X es H ó R y R es un grupo alquilo con 1 a 8 átomos de carbono; caracterizado porque comprende hacer reaccionar $\text{Co}(\text{piridina})_2\text{Cl}_2$ con un compuesto de fórmula XAlR_2 en donde X y R se definen como anteriormente, a una temperatura de -20 a 500°C y una presión de 1 atmósfera a 1.050 kg/cm², siendo de 1 a 3 la relación molar de $\text{Co}(\text{piridina})_2\text{Cl}_2$ a XAlR_2 .

15. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque X es R y R es un grupo isobutilo.

20. 3.- Procedimiento para preparar un complejo de piridina-cobalto-aluminio, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 7 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

27 JUL. 1976

THE FIRESTONE TIRE & RUBBER COMPANY,

GOMEZ ACEBO Y MODET

Firmador: L. Goeta Fernández

