

PATENTE DE INVENCION

Case 35-1.
Int. Cl.²: C08 G // B29H

432903

CONCEDIDA

11 OCT. 1976

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR COMPUESTOS COBALTOSOS

=====

Solicitante: THE FIRESTONE TIRE & RUBBER COMPANY, entidad norteamericana, residente en 1200 Firestone Parkway, Akron 17, Ohio 44317, EE.UU. de A.

=====

La invención se relaciona con la hidrogenación catalítica de elastómeros insaturados. Igualmente, se relaciona con el nuevo catalizador utilizado en dicha hidrogenación.

5

El elastómero puede ser un caucho natural o sin-

tético, por ejemplo, polibutadieno, polipentenámero o poliisopreno; un copolímero alternante de butadieno-etileno, butadieno-propileno o butadieno-acrilonitrilo; butadieno-isopreno; terpolímero de etileno-propileno (EPT); o un copolímero de butadieno o isopreno con (1) estireno o un derivado alquílico de estireno (por ejemplo, alfa-metilestireno, etc.) o (2) acrilonitrilo. La hidrogenación de tales elastómeros es conocida en la técnica.

El catalizador es el producto de reacción reducido de cloruro cobaltoso con una sal N-metálica de una lactama u otra amida o urea, en la cual el metal es litio, sodio o potasio. El producto de reacción reducido de bis-caprolactama cobaltosa es el catalizador preferido.

Con el uso del catalizador de esta invención, resultan varias ventajas. Es soluble en disolventes hidrocarbonados. Debido a que forma una solución homogénea, se puede manejar fácilmente y utilizar en la hidrogenación continua y es todavía activo a temperaturas superiores, por ejemplo, de 121-177°C.

Los elastómeros hidrogenados, en función del grado de saturación, son útiles como elastómeros termoplásticos. Son estables a elevadas temperaturas y son resistentes a la degradación oxidativa. Son útiles para la fabricación de neumáticos, suelas para zapatos, mangueras, maletas, tapicerías de automóviles, etc., y son útiles como adhesivos.

La Patente USA 3.412.174 de Kroll utiliza el producto de reacción de una sal de metal de transición (por ejemplo, una sal de cobalto de un ácido carboxílico); un compuesto organometálico (por ejemplo, triisobutilaluminio) y una base de Lewis, como catalizador de hidrogenación. El catalizador es ineficaz a temperaturas elevadas e inestable durante un

largo periodo de tiempo. La patente no sugiere el empleo de lactama en la producción del producto de reacción catalítico ni sugiere tampoco el empleo, alternativo, en una amida o urea, tal como en esta invención se contempla, o el empleo de los reactantes en la relación preferida aquí descrita.

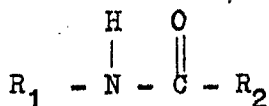
La sal cobaltosa de caprolactama, etc., se produce facilmente calentando de modo suave una producción de la lactama u otra amida o urea, con n-butyl-litio o similar, para formar la sal de litio, y haciendo reaccionar entonces ésta con cloruro cobaltoso calentando la solución antes de añadir el agente reductor de aluminio.

A continuación se ofrecen ejemplos de lactamas, amidas y ureas que pueden ser empleadas.

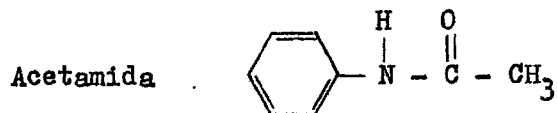
La fórmula general para la lactama es:

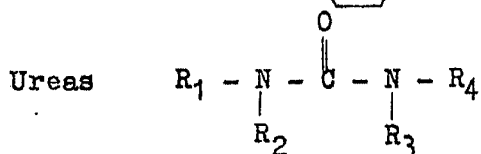
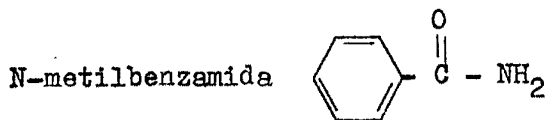
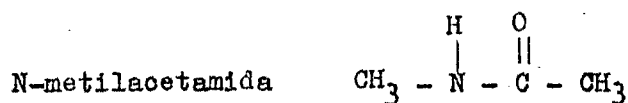
$\text{CH}_2 \cdot (\text{CH}_2)_n \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}$ en la que n es 0 a 20. Se prefiere la caprolactama en la cual n es 4.

La fórmula general de las otras amidas es:



en la que R_1 y R_2 , iguales o diferentes, son hidrógeno o un grupo alquilo con 1 a 10 o más átomos de carbono, o un grupo arilo de la clase consistente en fenilo, tolilo, xililo o similares. Compuestos representativos incluyen:





5 en donde R_1 , R_2 , R_3 y R_4 , iguales o diferentes, pueden ser hidrógeno, un grupo alquilo de cadena recta o ramificada (saturado o insaturado) o cíclico de 1 a 21 átomos de carbono, o un grupo arilo de la clase consistente en fenilo, tolilo, xililo, etc. A continuación se mencionan los siguientes com-
10 puestos, a modo ilustrativo: urea, metilurea, dimetilurea, etilhexilurea, dioctilurea, dialilurea, difenilurea, butilfe-
nilurea, etc.

La reacción se efectúa preferiblemente en tolueno, pero se puede emplear otro disolvente (normalmente aromático) en el cual sea soluble el producto de reacción. El producto
15 de reacción se aísla y caracteriza.

La bis-caprolactama de cobalto u otra sal, se reduce entonces con un trialquil- o triaril-aluminio o un hidruro de dialquil- o diaril-aluminio. Los grupos alquilo pueden com-
20 prender de 1 a 8 o más átomos de carbono y los grupos arilo comprenden fenilo, tolilo, xililo, etc. Pueden estar presentes grupos alquilo y arilo mezclados como en el dialquil-fenil-aluminio, etc. Se prefiere el empleo de trimetil- o trietil- o triisobutil-aluminio o hidruro de diisobutil-aluminio. Durante la reacción de la lactama de cobalto u otra sal con el

agente reductor de aluminio, se forma un producto reducido que es activo en la hidrogenación de polímero insaturado, pudiendo tener otros empleos.

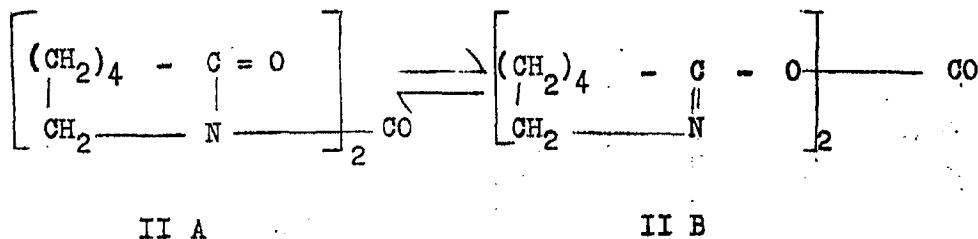
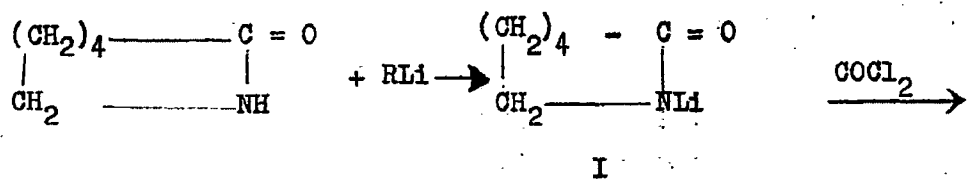
5 La relación molar preferida del compuesto de cobalto a la lactama, etc. al compuesto de aluminio es de 1:2:3. Sin embargo, se puede emplear más agente reductor, pero esto es innecesario y antieconómico. La presencia de la lactama y similar en el medio catalítico de hidrogenación, estabiliza el cobalto (I) intermedio que es el catalizador activo en la hidrogenación. Probablemente, la bis-lactama se quelata con el cobalto. Hace que el compuesto de hidrogenación sea soluble en el medio de reacción y lo evita que se agregue en un compuesto insoluble.

15 La relación molar del agente reductor al complejo de metal de transición de la lactama, amida o urea, es muy crítica. Para una relación Al/Co del 10 ó más, se produce un incremento desventajoso en el peso molecular del polímero. A veces la reacción conduce a una gelación. La relación preferida de Al/Co es de 3:1.

20 La relación molar del metal de transición a la lactama, amida o urea, en la reacción, es muy crítica. La mejor relación es la de 2 lactama, amida o urea/1. sal de cobalto, tal como el cloruro, bromuro o yoduro.

25 Los compuestos $\text{Co}(\text{lactama})_2$, $\text{Co}(\text{amida})_2$ y $\text{Co}(\text{urea})_2$ no son conocidos en la literatura y su formación se ilustra por las siguientes series de reacciones. Las ecuaciones se refieren al empleo de lactama, la cual es la preferida.

A continuación se ilustra esquemáticamente la formación de lactama cobaltosa:



5 El compuesto I es bien conocido en la literatura como la sal de litio de caprolactama; sin embargo, la sal de cobalto es desconocida en la literatura. Esta tiene una estructura definida. Puede existir en cualquiera de sus formas tautoméricas como compuesto II A ó II B. En cualquier caso, ambos compuestos, después de la reducción por trialquil- o triaril- aluminio o haluro de dialquil- o diaril- aluminio, se pueden emplear como catalizadores activos en la hidrogenación de elastómeros.

10 A partir del esquema anterior se puede observar que cualquier compuesto con un protón enolizable o un nitrógeno adyacente a un carbonilo, se puede hacer reaccionar con cloruro cobaltoso para producir derivados de cobalto que son activos como catalizadores de hidrogenación, al igual que las lactamas, otras amidas o ureas.

15 Lo siguiente, que se refiere a la preparación de lactama cobaltosa, ilustra, en general, la preparación de cualquier amida cobaltosa o urea cobaltosa. El empleo del catalizador se refiere a la hidrogenación de butadieno-estireno y polibutadieno, si bien es ilustrativo de la hidrogenación

20

de otros elastómeros insaturados.

Preparación del catalizador

5 A continuación se describe la preparación del catalizador a partir de caprolactama. Debe entenderse que esta preparación es ilustrativa del proceso general para producir catalizadores a partir de otras lactamas, otras amidas y urea.

10 En la preparación del catalizador a partir de caprolactama, se disuelven 19 milimoles de caprolactama (anhidra, de calidad de polimerización) en 200 ml de tolueno. A esta solución se añaden 38 mmoles de n-butil-litio en hexano. La sal de litio de caprolactama, esponjosa, se forma inmediatamente y se pone en solución en tolueno tras suave calentamiento. Se prefiere una temperatura entre 0 y 50°C, si bien es especial una temperatura de unos 50°C.

15 A esta solución se añaden 19 mmoles de cloruro cobaltoso anhidro. La solución se torna azul inmediatamente y adquiere un color azul intenso, profundo, cuando la mezcla de reacción se calienta a 80°C durante 15 minutos. La mezcla de reacción se puede calentar a cualquier temperatura entre 50 y 200°C aproximadamente. Tras enfriar la solución en tolueno de bis-caprolactama cobaltosa a una temperatura de -10 hasta 20°C aproximadamente, con preferencia 5°C, se efectúa la reducción con 57 mmoles de triisobutil-aluminio. La solución azul tira a marrón, permaneciendo en solución el compuesto reducido. Esta solución se utiliza entonces para la hidrogenación del elastómero. En la realización de la reacción, la relación molar de cloruro cobaltoso/lactama/triisobutilaluminio es de 1:2:3 prácticamente. Más generalmente, la relación molar de la bis-lactama cobaltosa u otra amida o urea cobaltosa, al

20

25

30

compuesto de aluminio, es de 1:3 practicamente.

Hidrogenación

La reacción de hidrogenación se puede efectuar en un autoclave de acero inoxidable, equipado con un manómetro y un conducto adecuado para la introducción de hidrógeno en el reactor. El elastómero insaturado se disuelve en un disolvente orgánico. La temperatura del autoclave se ajusta a unos 122°C y se añade entonces el catalizador a la solución con agitación continua. La cantidad de catalizador empleado es de 0,02 a 1 mmol aproximadamente por gramo de elastómero. La reacción de hidrogenación avanza inmediatamente y en el espacio de 1 a 2 horas termina la hidrogenación. El índice de refracción del caucho puede utilizarse para medir la absorción de hidrógeno. El polímero se aísla y caracteriza por RMN lo que demuestra la ausencia de picos olefínicos entre 275 y 325 Hz.

Las condiciones de hidrogenación se pueden variar en función del polímero particular a hidrogenar. Normalmente, las reacciones de hidrogenación se pueden realizar a temperaturas entre 25 y 500°C. Sin embargo, las condiciones preferidas son de 25 a 150°C, con presiones comprendidas entre 0,14 y 1.050 kg/cm² relativos, siendo la gama preferida de 7 a 14 kg/cm² relativos y en especial de 1,75 a 70 kg/cm² relativos. Para los elastómeros que contienen unidades olefínicas terminales o internas, por ejemplo polibutadieno, poliisopreno, copolímero de butadieno-isopreno, copolímero de butadieno-estireno, copolímero de butadieno-etileno, copolímero de isopreno-isobutileno; copolímero de isopreno-etileno, copolímero de butadieno-isobutileno, copolímero de butadieno-cloruro de vinilo, copolímero de isopreno-cloruro de vinilo, copolímero de butadieno-propileno y copolímero de isopreno-propileno, etc., la temperatura

de hidrogenación preferida oscila entre 1 y 120°C a presiones de 1,75 a 35 kg/cm² relativos. Sin embargo, para cauchos que contienen algunos grupos aromáticos, tal como butadieno-estireno, etc., las condiciones preferidas de hidrogenación son temperaturas entre 0 y 120°C y presiones entre 35 y 1.050 kg/cm² relativos.

El tiempo de hidrogenación no es demasiado crítico y puede oscilar entre 1 minuto y 20 horas, en función del proceso empleado y del caucho utilizado.

El sistema catalítico aquí descrito se puede utilizar para la hidrogenación selectiva de varios grupos alifáticos insaturados y aromáticos. Se puede emplear para la hidrogenación de olefinas terminales además de olefinas internas, tal como 1,2-polibutadieno, etc.

El grado de hidrogenación se puede controlar por la cantidad de hidrógeno introducido y la velocidad a la cual tiene lugar la hidrogenación se controla por la temperatura y la presión.

EJEMPLO I

Se prepara una solución al 10 % de 200 g de butadieno en hexano al 90 %. Se puede emplear cualquier disolvente alifático. La solución se purga varias veces con hidrógeno y con la temperatura ajustada a 100°C, se añade 1 mmol del complejo de bis-caprolactama cobaltosa reducido con 3 mmoles de triisobutil-aluminio y la reacción se somete a presión de hidrógeno de 14 kg/cm² relativos, agitándose durante 4 horas bajo una presión constante de hidrógeno de 14 kg/cm² relativos. La mezcla de reacción se enfría a temperatura ambiente aproximadamente y el polímero se coagula agitándolo en isopropanol.

El polímero se satura completamente lo cual indica

que se ha llevado a cabo la hidrogenación completa del polímero, como se demuestra por los picos de absorción característicos en 100 Hz de grupos metileno alifáticos, obtenidos por análisis RMN. El espectro estaba libre de grupos olefinicos en 275 - 325 Hz.

EJEMPLO II

Se sigue el procedimiento del ejemplo I, utilizando 200 g del copolímero butadieno-estireno (75/25) y 1 mmol de Co(lactama)₂ reducida con 3 mmoles de triálquil-aluminio. El análisis demuestra la hidrogenación completa.

EJEMPLO III

Se sigue el procedimiento del ejemplo I, utilizando 200 g de copolímero de butadieno-estireno (75/25) y 0,46 mmoles de Co(lactama)₂ reducida con 1,38 mmoles de triisobutil-aluminio. La temperatura de hidrogenación es de 121°C y la hidrogenación se efectúa a 14 kg/cm² relativos. El producto aislado demuestra una hidrogenación del 100 %, según se detecta por análisis RMN.

EJEMPLO IV

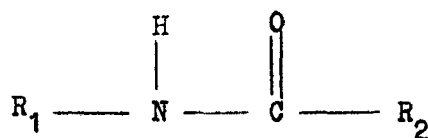
Se sigue el procedimiento del ejemplo I, utilizando 200 g de copolímero de isopreno-estireno (80/20) y un mmol de Co(lactama)₂ reducida con 3 mmoles de triisobutil-aluminio, a 121°C y una presión de hidrógeno de 14 kg/cm² relativos. El análisis del producto por RMN demuestra una hidrogenación del 100 %.

N O T A
=====

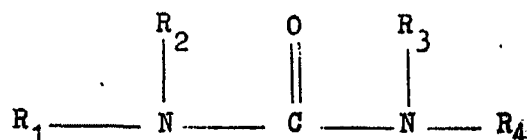
Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren

su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de Patente presentada en Norteamérica con el nº 424.263 de 13 de diciembre de 1.973; acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR COMPUESTOS COBALTOSOS, caracterizándose por lo siguiente:

1.- Procedimiento para preparar compuestos cobaltosos, seleccionados del grupo consistente en sales de cobalto de (a) lactamas que tienen la fórmula $\text{CH}_2 \cdot (\text{CH}_2)_n \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}$ en la que n es de 0 a 20, (b) otras amidas que tienen la fórmula



en la que R_1 y R_2 , iguales o diferentes, son cada uno hidrógeno, un grupo alquilo con 1 a 10 átomos de carbono o un grupo arilo, y (c) ureas que tienen la fórmula



en la que R_1 , R_2 , R_3 y R_4 , iguales o diferentes, son cada uno hidrógeno, un grupo saturado o insaturado de cadena recta o ramificada o un grupo alquilo cíclico de 1 a 2 átomos de carbono, o un grupo arilo; caracterizado porque comprende reducir un compuesto cobaltoso como el anteriormente indicado con un trialquil- o triaril-aluminio o hidruro de dialquil- o diaril-aluminio como agente reductor.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la reducción se efectúa en un disolvente aromático a una temperatura de -10 a 20°C.

5 3.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque la relación molar de sal de cobalto a la lactama, otra amida o urea al compuesto de aluminio es de 1:2:3.

10 4.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el compuesto cobaltoso se reduce en tolueno con triisobutil-aluminio.

5.- Procedimiento para preparar compuestos cobaltosos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

15 Esta Memoria consta de 12 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 12 AGO. 1976

THE FIRESTONE TIRE & RUBBER
COMPANY.

GONZALEZ ACEBO Y MUDEY
S. A. Madrid, L. Gasta Fernández