

LU 1687

Brevet N°

8 2 1 0 6

GRAND-DUCHÉ DE LUXEMBOURG

du

22 janvier 1980

Titre délivré :

23 AVR. 1980



Monsieur le Ministre
de l'Économie Nationale et des Classes Moyennes
Service de la Propriété Industrielle
LUXEMBOURG

Demande de Brevet d'Invention

I. Requête

La société dite: MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADEMIA KOZPONTI HIVATALA, Münnich (1)
Ferenc utca 7, BUDAPEST V. HONGRIE
représentée par Monsieur A. Zewen, ing.-conseil en propriété industrielle, (2)
agissant en qualité de mandataire
dépose ce vingt-deux janvier 1980 quatre-vingt (3)
à 1500 heures, au Ministère de l'Économie Nationale et des Classes Moyennes, à Luxembourg :

1. la présente requête pour l'obtention d'un brevet d'invention concernant :

"POLYMERES CONTENANT DES METAUX SOUS FORME COMPLEXE ET PROCEDE DE PREPARA- (4)
TION DE CES POLYMERES"

déclare, en assumant la responsabilité de cette déclaration, que l'(es) inventeur(s) est (sont) :

Docteur József PETRÓ (5)
Deés utca 29.
BUDAPEST Hongrie

2. la délégation de pouvoir, datée de Budapest le 19 déc. 1979
3. la description en langue française de l'invention en deux exemplaires ;
4. / planches de dessin, en deux exemplaires ;
5. la quittance des taxes versées au Bureau de l'Enregistrement à Luxembourg,

le 22 janvier 1980
revendique pour la susdite demande de brevet la priorité d'une (des) demande(s) de
(6) brevet déposée(s) en (7) hongrie
le 23 janvier 1979 sous le no MA-3102 (8)

au nom de la demanderesse (9)
élit domicile pour lui (elle) et, si désigné, pour son mandataire, à Luxembourg
4, place Winston-Churchill, Luxembourg (10)
solicite la délivrance d'un brevet d'invention pour l'objet décrit et représenté dans les annexes
susmentionnées, — avec ajournement de cette délivrance à / mois.

Le mandataire

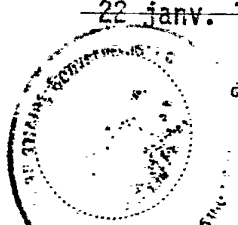
II. Procès-verbal de Dépôt

La susdite demande de brevet d'invention a été déposée au Ministère de l'Économie Nationale et des Classes Moyennes, Service de la Propriété Industrielle à Luxembourg, en date du :

22 janv. 1980

à 1500 heures

Pr. le Ministre
de l'Économie Nationale et des Classes Moyennes,



(Signature)

A 68007

(1) Nom, prénom, firme, adresse — (2) s'il y a lieu représenté par ... agissant en qualité de mandataire — (3) date du dépôt en toutes lettres — (4) titre de l'invention — (5) noms et adresses — (6) brevet, certificat d'addition, modèle d'utilité — (7) pays — (8) date — (9) déposant originaire — (10) adresse — (11) 6, 12 ou 18 mois.

LU 1657

Brevet N° **82106**
 du **22 janvier 1980**
 Titre délivré :

GRAND-DUCHÉ DE LUXEMBOURG



Monsieur le Ministre
 de l'Économie Nationale et des Classes Moyennes
 Service de la Propriété Industrielle
 LUXEMBOURG

Demande de Brevet d'Invention

I. Requête

La société dite: ~~MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADEMIA KÖZPONTI HIVATALA~~, Münnich (1)
 Ferenc utca 7, BUDAPEST V. HONGRIE
 représentée par Monsieur A. Zewen, ing.-conseil en propriété industrielle, (2)
 agissant en qualité de mandataire
 dépose ce **vingt-deux janvier 1980** quatre-vingt (3)
 à **1500** heures, au Ministère de l'Économie Nationale et des Classes Moyennes, à Luxembourg :
 1. la présente requête pour l'obtention d'un brevet d'invention concernant :
 "~~POLYMERES CONTENANT DES METAUX SOUS FORME COMPLEXE ET PROCEDE DE PREPARA-~~ (4)
~~TION DE CES POLYMERES"~~

déclare, en assumant la responsabilité de cette déclaration, que l'(es) inventeur(s) est (sont) :

Docteur József PETRÓ (5)
 Deés utca 23.
 BUDAPEST Hongrie

2. la délégation de pouvoir, datée de **Budapest** le **19 déc. 1979**
3. la description en langue **française** de l'invention en deux exemplaires ;
4. **/** planches de dessin, en deux exemplaires ;
5. la quittance des taxes versées au Bureau de l'Enregistrement à Luxembourg,

le **22 janvier 1980**
revendique pour la susdite demande de brevet la priorité d'une (des) demande(s) de
 (6) **brevet** déposée(s) en (7) **Hongrie**
 le **23 janvier 1979** sous le no **MA-3102** (8)

au nom de **la demanderesse** (9)
élit domicile pour lui (elle) et, si désigné, pour son mandataire, à Luxembourg
4, place Winston-Churchill, Luxembourg (10)
solicite la délivrance d'un brevet d'invention pour l'objet décrit et représenté dans les annexes
 susmentionnées, — avec ajournement de cette délivrance à **/** mois.

Le **mandataire**

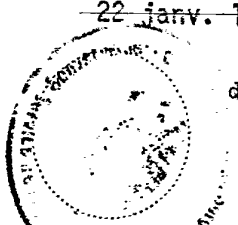
II. Procès-verbal de Dépôt

La susdite demande de brevet d'invention a été déposée au Ministère de l'Économie Nationale et des Classes Moyennes, Service de la Propriété Industrielle à Luxembourg, en date du :

22 janv. 1980

à **1500** heures

Pr. le Ministre
 de l'Économie Nationale et des Classes Moyennes,



[Signature]

A 63607

(1) Nom, prénom, firme, adresse — (2) s'il y a lieu «représenté par...» agissant en qualité de mandataire — (3) date du dépôt en toutes lettres — (4) titre de l'invention — (5) noms et adresses — (6) brevet, certificat d'addition, modèle d'utilité — (7) pays — (8) date — (9) déposant originaire — (10) adresse — (11) 6, 12 ou 18 mois.

*CO86
 CO8F
 B017*

M E M O I R E D E S C R I P T I F
déposé à l'appui d'une demande de
B R E V E T D ' I N V E N T I O N
au nom de la société dite:

MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA KÖZPONTI
HIVATALA

pour:

"POLYMERES CONTENANT DES METAUX SOUS
FORME COMPLEXE ET PROCEDE DE PREPARA-
TION DE CES POLYMERES"

C.I. Priorité de la demande de brevet
hongrois No MA-3102 déposée le
23 janvier 1979 au nom de la
demanderesse.



La présente invention est relative à un procédé pour la préparation de polymères contenant des métaux sous forme complexe, à partir de solutions d'ions ou de complexes métalliques. La présente invention est plus particulière-
5 ment relative à un procédé pour la préparation de polymères contenant des métaux sous forme complexe, dans lequel au moins l'un des agents complexants est également un constituant du polymère. La présente invention est également relative aux polymères obtenus par ce procédé.

10 La présente invention a pour but de pourvoir à un procédé simple pour la préparation de substances qui peuvent être utilisées avec avantage dans différents domaines en raison des propriétés chimiques et physiques des métaux liés à la chaîne du polymère organique par des liaisons complexes et des
15 propriétés du complexe macromolécule-métal. Ainsi, par exemple, on peut préparer à l'aide du procédé qui fait l'objet de la présente invention, des catalyseurs qui présentent les propriétés avantageuses des catalyseurs homogènes et hétérogènes sans présenter leurs principaux inconvénients.

20 On peut également préparer des macromolécules du fer ferromagnétique, qui contiennent du métal finement réparti, que l'on utilise avec avantage pour la préparation de bandes magnétiques. Le procédé qui fait l'objet de la présente invention peut également être utilisé pour préparer
25 des produits dont les propriétés de conductibilité électrique sont différentes de celles des polymères organiques qui ont la même matrice mais contiennent le métal sous une forme autre que complexée, en sorte qu'ils peuvent être utilisés de façon particulièrement avantageuse en tant que semi-
30 conducteurs.

La présente invention se fonde sur la reconnaissance du fait que lorsqu'on forme un complexe métallique avec une substance organique qui comporte des groupes ou des sites fonctionnels capables de se polymériser et que le complexe
35 est polymérisé après la formation du complexe, l'on obtient des complexes métalliques solides enrobés dans la matrice organique. L'on peut préparer de cette manière une variété très étendue de nouveaux complexes métalliques solides.

Conformément à la présente invention, on prépare le polymère contenant des métaux sous forme complexe, en mettant en contact les ions et/ou des complexes d'au moins un métal dans une solution, avec au moins un composé qui est capable de former un complexe avec le ou les métaux précité(s) ou d'entrer dans son champ de coordination et qui contient des groupes ou des sites fonctionnels capables de polymérisation, et en polymérisant le complexe résultant dans lequel au moins une position du champ de coordination du métal est occupée par la substance complexante organique polymérisable.

On préfère utiliser comme substance de départ, une solution d'un sel ou d'un complexe soluble du métal à incorporer dans la matrice du polymère. Bien entendu, si l'on utilise un complexe du métal, il est nécessaire que ce soit un complexe échangeable, c'est-à-dire que le composé complexant organique polymérisable doit être apte à entrer dans le champ de coordination du complexe de départ.

On peut utiliser comme composé complexant organique polymérisable, un composé organique qui d'une part contient des groupes fonctionnels aptes à former des complexes et peut d'autre part être transformé en polymère par polymérisation, notamment par polycondensation, polyaddition ou par tout autre procédé connu de polymérisation. On peut mentionner à titre d'exemple l'aniline et les dérivés de l'aniline, le phénol et les dérivés du phénol qui sont polymérisés de préférence avec un aldéhyde tel que le formaldéhyde par exemple. On peut également utiliser comme composé complexant organique polymérisable, un acide di- ou polycarboxylique ou un dérivé d'un tel acide, et dans ce cas, on forme le polymère de préférence avec un di- ou un polyalcool ou une di- ou une polyamine.

Conformément à un autre procédé de formation du polymère, on peut mettre en oeuvre comme agent complexant organique, un composé contenant une liaison insaturée qui, après la formation du complexe, est polymérisée à la manière usuelle, éventuellement après l'addition d'initiateurs appropriés.

Les complexes peuvent être formés dans n'importe quel solvant approprié. L'eau est un solvant préféré, mais l'on peut également mettre en oeuvre des solvants organiques miscibles à l'eau ou non miscibles à l'eau, des systèmes de solvants organiques à plusieurs composants ou des mélanges d'eau et d'un ou de plusieurs solvant(s) organique(s) miscible(s) à l'eau. On peut faire réagir le composé métallique de départ et l'agent complexant organique polymérisable, en dissolvant les réactifs dans le même solvant, mais on peut également les dissoudre dans des solvants différents, puis mélanger les solutions.

Il y a lieu de mentionner que lorsque les autres composants utilisés pour la polymérisation n'influencent pas la formation du complexe et sont inertes à l'égard du composé métallique de départ, ils peuvent être ajoutés au système avant la formation du complexe.

Après les opérations ci-dessus, il se forme un complexe dans lequel au moins une substance complexante organique polymérisable occupe le champ de coordination du métal.

Il n'est pas nécessaire que tous les sites du champ de coordination soient occupés par la substance complexante organique polymérisable. Les autres sites de coordination peuvent contenir différents autres coordinats tels que de l'ammoniaque ou d'autres agents complexants organiques, éventuellement des composés comportant un ou des centres d'asymétrie, tels que la 1-phényléthylamine par exemple.

Le complexe obtenu comme il vient d'être décrit est alors polymérisé. La polymérisation peut être effectuée par n'importe quelle méthode connue, en utilisant les initiateurs habituellement mis en oeuvre, des co-monomères de polycondensation, des adjuvants de polymérisation, et, si on le désire, des additifs. On peut modifier la matrice du polymère dans des limites étendues en ajoutant au monomère ou au mélange de monomères à polymériser, d'autres monomères qui ne participent pas à la formation du complexe, mais font partie intégrante de la matrice du polymère. Parmi de tels co-monomères qui modifient la matrice, l'on peut citer, par exemple, le phénol et la mélamine.

La polymérisation est réalisée en mettant en oeuvre les techniques habituelles. La température de polymérisation est déterminée par la nature des monomères et par le milieu réactionnel. La polymérisation est effectuée de préférence dans un ordre de température compris entre 350 et 420° K, mais l'on peut également utiliser des températures inférieures ou supérieures à ces dernières. La polymérisation peut être effectuée à la pression atmosphérique ou à des pressions plus élevées.

Une fois la polymérisation terminée, le produit obtenu peut être séparé du mélange réactionnel par des méthodes connues. Si on le désire, on peut modifier le produit en éliminant de ce dernier les composants qui peuvent être séparés par traitement thermique ou chimique et, si on le désire, en introduisant dans le produit d'autres substances capables d'entrer dans le champ de coordination.

Selon un mode de réalisation préféré du procédé qui fait l'objet de la présente invention, les sels du métal sont dissous dans un solvant approprié, dans le cas le plus simple dans de l'eau, et l'on ajoute à cette solution, sous agitation, le composé organique qui comporte des groupes ou des sites fonctionnels capables de polymérisation, qui est capable de former un complexe avec les ions du métal considéré ou, si l'on part d'une solution d'un complexe du métal, qui est capable d'entrer dans le champ de coordination du métal, de préférence dans une solution commune constituée par un solvant approprié, dans le cas des dérivés de l'aniline et du phénol, de préférence dans de l'eau à un pH optimum, éventuellement conjointement avec des substances complexantes ne contenant pas de groupes fonctionnels capables de polymérisation et éventuellement avec des substances non complexantes qui participent à la polymérisation. Au bout de quelques minutes d'agitation, on ajoute le composant polymérisant ; dans le cas des dérivés de l'aniline et du phénol, il peut s'agir d'une solution aqueuse d'un aldéhyde, dans le cas le plus simple de formaline. Pour assurer une polymérisation complète, on agite la suspension résultante éventuellement pendant 30 à 60 minutes à 350-400° K, on la

filtre, on lave pour éliminer les substances d'accompagnement, et l'on sèche. Si l'on cherche à former un polymère du type des polyesters, par exemple le polymère de l'acide diaminotétracétique et de l'éthylèneglycol, ou si l'on cherche à former un polymère du type polyamide, par exemple le polymère de la triéthylènetétramine et de l'acide téréphtalique, le procédé mis en oeuvre est analogue à celui qui vient d'être décrit. On fait tout d'abord réagir la solution aqueuse ou organique de l'agent complexant avec la solution de l'ion ou du complexe métallique. Le précipité est filtré, puis on le fait réagir avec le composant polymérisant ou de préférence avec sa solution non aqueuse, de préférence à une température supérieure à 360° K, pour éliminer l'eau qui s'est formée au cours de la réaction. Dans le cas où on réalise la polymérisation en partant par exemple du p-amino-styrène, on forme tout d'abord le complexe, puis on le dissout dans un solvant approprié, on ajoute un peroxyde organique, on chauffe pendant quelques heures, puis l'on élimine le solvant par filtration et l'on sèche le produit sous vide.

En cas de besoin, les coordinats qui ne participent pas à la polymérisation sont alors éliminés partiellement ou complètement par traitement thermique ou chimique et, si on le désire, on peut les remplacer par d'autres coordinats, par imprégnation, par sorption ou par d'autres méthodes appropriées.

Les complexes métal-polymère peuvent également être préparés sur les surfaces de supports à l'aide du procédé qui fait l'objet de la présente invention. Ces supports peuvent être du charbon actif, de l' Al_2O_3 , du gel de silice et analogues, et en particulier des substances largement utilisées pour la préparation de catalyseurs. La substance est déposée sur le support, de préférence par imprégnation. On peut y parvenir en imprégnant tout d'abord le support de l'agent complexant organique, puis d'une solution d'un sel ou d'un complexe du métal. L'on ajoute alors le composant polymérisant (par exemple le formaldéhyde), on chauffe le système, puis l'on sépare finalement le produit et on le lave.

Un type particulier de support peut être constitué par un polymère qui contient des sites pour la polymérisation ultérieure. Le polymère support peut contenir les mêmes composants que la matrice du polymère qui contient le métal complexé, mais il peut également être différent. Le polymère support lui-même peut également contenir un métal complexé. Dans ce cas, on peut former une structure en sandwich avec la matrice du polymère contenant le métal déposée sur le support lorsque les différentes couches de la matrice contiennent différents métaux complexés. Cette propriété peut également être avantageuse dans l'utilisation des produits conformes à la présente invention en tant que catalyseurs. En pareils cas, on peut préparer la substance sur un support de préférence en imprégnant tout d'abord le polymère utilisé comme support, par exemple du composant complexant organique polymérisable, puis en ajoutant la solution de sel métallique et finalement l'autre composant polymérisant qui d'une part forme la matrice du polymère de surface et relie d'autre part les deux systèmes polymères.

Comme on l'a mentionné plus haut, les produits préparés conformément à la présente invention peuvent être utilisés dans les domaines les plus divers, y compris en tant que catalyseurs. Le procédé qui fait l'objet de la présente invention est très important, car il permet de préparer des types de catalyseurs qui étaient inconnus jusqu'alors, et qui présentent des propriétés totalement nouvelles. Ces catalyseurs présentent les avantages des catalyseurs constitués par des complexes métalliques, aussi bien que ceux des catalyseurs constitués par des métaux hétérogènes.

Un des avantages des catalyseurs constitués par des complexes métalliques est leur sélectivité élevée. Ils présentent cependant plusieurs inconvénients au nombre desquels il y a lieu de citer leurs méthodes de préparation qui sont relativement compliquées et coûteuses, leur sensibilité occasionnelle à l'égard de l'humidité, et la difficulté de les séparer du mélange réactionnel. La préparation de catalyseurs constitués par des métaux hétérogènes est fréquemment plus simple, moins coûteuse et moins vulnérable que

celle des complexes métalliques correspondants. Leurs activités sont habituellement plus élevées, ils peuvent être séparés aisément du mélange réactionnel et régénérés simplement, mais leur sélectivité est fréquemment inférieure à celle des complexes métalliques. On a récemment accordé la plus grande attention à l'unification des avantages des catalyseurs constitués par des complexes métalliques et par des métaux. Dans ce but, on a, par exemple, transformé chimiquement les surfaces de différentes substances solides de manière à permettre de lier des complexes métalliques par des liaisons chimiques aux groupes chimiques résultants sur la surface. Ces opérations sont toutefois très compliquées, vulnérables et les catalyseurs formés sont fréquemment sensibles même à l'égard de l'humidité atmosphérique.

Grâce au procédé qui fait l'objet de la présente invention, on peut préparer des catalyseurs qui présentent les avantages des deux types de catalyseurs dont il a été fait mention plus haut et qui sont dépourvus des divers inconvénients qui caractérisent ces catalyseurs. Le procédé qui fait l'objet de la présente invention permet de préparer de nombreux catalyseurs comprenant un complexe métallique ou un métal, qui n'ont jamais été étudiés jusqu'ici.

Le nombre des variantes est extrêmement étendu, attendu que l'on peut mettre en oeuvre les combinaisons de métaux les plus variées. L'on peut également faire varier les agents complexants, et même utiliser des substances optiquement actives, et le champ de coordination influence les propriétés catalytiques. La composition de la matrice du polymère qui contient le complexe peut également être influencée par les substances non-complexantes qui font partie intégrante de la matrice du polymère et qui affectent également les propriétés des catalyseurs solides métal-complexe. Par voie de conséquence, à partir d'un métal tel que le palladium seul, l'on peut produire toute une famille de catalyseurs.

Les poudres solides métal-complexe préparées conformément à la présente invention présentent une stabilité thermique et une stabilité de complexe élevées jusqu'à au moins 460-600° K et leur résistance aux solvants est également

très bonne. Du fait de leur faible poids spécifique, elles sont aisément miscibles et remplissent un grand volume, en phase liquide. Elles peuvent également présenter d'excellentes propriétés de filtration.

5 Les techniques de préparation sont simples ; dans le cas de l'aniline, des dérivés de l'aniline, du phénol ou des dérivés du phénol utilisés comme composants complexants, par exemple, la méthode de préparation est plus simple que celle
10 utilisée pour préparer les catalyseurs métalliques les plus simples. Dans de nombreux cas, on peut utiliser des milieux aqueux, les étapes de préparation sont simples, non vulnérables et sont extrêmement brèves.

La méthode mise en oeuvre requiert l'appareillage le plus simple possible en sorte que les frais d'investissement
15 sont extrêmement bas, ce qui est extrêmement avantageux pour la réalisation à l'échelle industrielle.

Certains des catalyseurs, tels que le catalyseur solide complexe-palladium, préparés avec des dérivés du phénol comme agent complexant, sont des catalyseurs d'hydrogéné-
20 tion actifs et sélectifs, même à la température ambiante et à la pression atmosphérique, sans être pyrophores. Cette dernière propriété, qui est particulièrement avantageuse dans les applications industrielles, est généralement caractéristique des catalyseurs préparés conformément à la présente invention. Les complexes de métaux nobles sont habituellement actifs dans l'hydrogénation et dans l'oxydation catalytiques ; les complexes de métaux de transition sont habituellement actifs, dans l'oxydation et dans la réduction de l'oxyde de carbone. Ces exemples ont uniquement
25 pour but d'illustrer les propriétés catalytiques des catalyseurs conformes à la présente invention ; le champ d'application de ces catalyseurs est beaucoup plus étendu que ce qui vient d'être mentionné.

La sensibilité à l'empoisonnement des catalyseurs
35 métal-complexe préparés conformément à la présente invention est plus faible que celle des catalyseurs métalliques correspondants.

Du fait du grand nombre de combinaisons possibles,

les propriétés catalytiques des catalyseurs préparés conformément à la présente invention, ont été testées uniquement dans quelques cas simples. Ces exemples ne constituent pas une limitation de la portée des possibilités d'application.

5

Une hydrogénation catalytique en phase liquide à la température ambiante et à la pression atmosphérique, a été réalisée comme suit : on a placé 20 cm^3 d'éthanol, $0,1 \text{ g}$ du catalyseur à tester, $0,5 \text{ cm}^3$ d'eugénol, de cyanure de benzyle ou d'acétophénone, ou $0,17 \text{ cm}^3$ de nitrobenzène, dans un ballon à fond rond de 250 cm^3 . Après avoir fermé le ballon, on y a fait passer un courant d'azote puis un courant d'hydrogène. Le mélange a ensuite été soumis à une agitation à 160 tours/minute, puis l'on a mesuré volumétriquement la quantité d'hydrogène consommée. L'activité a été calculée à partir de la vitesse de la consommation initiale d'hydrogène en $\text{cm}^3/\text{minute}$, par rapport à $0,1 \text{ g}$ de catalyseur.

10
15

L'activité d'oxydation en phase liquide a été déterminée comme suit :

20

20 cm^3 d'acide ascorbique à 10 % et $0,1 \text{ g}$ du catalyseur à tester ont été introduits dans un flacon de verre de 80 cm^3 . On a fait passer à travers le ballon, tout d'abord de l'azote, puis de l'oxygène, et l'on a réglé la température avec une précision de $\pm 0,2^\circ\text{C}$, à l'aide d'un thermostat. On a alors commencé l'agitation magnétique à 120 tours/minute environ. L'activité a été calculée à partir de la vitesse initiale de la consommation d'oxygène en $\text{cm}^3/\text{minute}$, par rapport à $0,1 \text{ g}$ de catalyseur.

25

Les mesures magnétiques ont été effectuées avec un instrument du type FARADAY à des températures comprises entre la température ambiante et 623°K . Pour les substances préparées conformément aux Exemples 1, 34 et 38 ci-après, on a également effectué des mesures thermogravimétriques. Celles-ci ont indiqué que dans les échantillons contenant du m-aminophénol, on peut observer un changement de poids et une décomposition importants à 573°K environ, alors que dans les échantillons contenant de l'o-aminophénol, ce phénomène se produit à 443 et à 573°K environ. Les mesures

30
35

ont été effectuées avec un dérivatographe d'Erdey-Paulik-Paulik. Dans les mesures thermogravimétriques, des échantillons de 35 à 45 mg ont été étudiés dans un creuset de quartz, dans une atmosphère d'azote.

5 Les activités dans l'hydrogénation de l'oxyde de carbone ont été déterminées dans un réacteur tubulaire dynamique, en utilisant environ 0,1 à 0,2 g de catalyseur, et un mélange gazeux de 12 cm³ d'hydrogène et de 3 cm³ d'oxyde de carbone, à la pression atmosphérique. Le réacteur a été
10 relié à un appareil de chromatographie en phase gazeuse. Dans les exemples, la température d'inflammation est donnée, c'est-à-dire la température la plus basse à laquelle la réaction démarre.

Outre les dispositions qui précèdent, l'invention
15 comprend encore d'autres dispositions, qui ressortiront de la description qui va suivre.

L'invention sera mieux comprise à l'aide du complément de description qui va suivre, qui se réfère à des exemples de mise en oeuvre du procédé objet de la présente invention.
20

Il doit être bien entendu, toutefois, que ces exemples de mise en oeuvre, sont donnés uniquement à titre d'illustration de l'objet de l'invention, dont ils ne constituent en aucune manière une limitation.

25 EXEMPLE 1

On introduit dans un flacon cylindrique de 250 cm³, une solution de 1,78 g de PdCl₂ dans 50 cm³ d'eau, et on ajoute alors une solution de 4,4 g de m-aminophénol dans 20 cm³ d'eau, à la température ambiante et sous agitation
30 vigoureuse. On ajoute encore 20 cm³ d'eau supplémentaire à la suspension résultante, puis l'on introduit 12 cm³ d'une solution aqueuse concentrée de formaldéhyde. Le mélange est alors soumis à agitation pendant 30 minutes à 363-368° K. Le précipité brun foncé qui se forme est séparé par filtration
35 sur un filtre de verre fritté, lavé jusqu'à neutralité, puis séché à l'air à 353° K. L'on obtient 6,7 g d'un catalyseur contenant du palladium. En utilisant ce catalyseur, on peut réduire de l'aldéhyde cinnamique en aldéhyde

hydrocinnamique avec une sélectivité et un rendement de 95 à 98 %. L'activité d'hydrogénation du catalyseur est 11 sur l'eugénol et 12 sur le nitrobenzène ; il ne réduit pas l'acétophénone ni le cyanure de benzyle. La réduction de l'oxyde de carbone a lieu à 383° K (analyse DTG).

EXEMPLE 2

On procède comme décrit à l'Exemple 1 à ceci près que l'on introduit également 0,58 g de $\text{CuCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ avec le PdCl_2 . On obtient 6,6 g d'un catalyseur Pd/Cu. L'activité d'hydrogénation du catalyseur est 1 sur l'eugénol et 3 sur le nitrobenzène ; il ne réduit pas l'acétophénone ni le cyanure de benzyle. La réduction de l'oxyde de carbone a lieu à 423° K.

EXEMPLE 3

On procède comme décrit à l'Exemple 1 à la différence que l'on dissout également 2 g de D-glucose dans la solution aqueuse de PdCl_2 . L'on introduit également 0,2 g de copeaux d'aluminium dans le mélange réactionnel en même temps que l'on ajoute le formaldéhyde, après quoi l'hydrogène se dégage dans le milieu acide. Au bout de 10 à 15 minutes de chauffage, on ajuste le pH du mélange à 8 environ à l'aide d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium. L'on obtient 6,8 g d'un catalyseur au palladium. L'activité d'hydrogénation du catalyseur est de 11 sur l'eugénol et de 11 sur le nitrobenzène ; il ne réduit pas l'acétophénone ni le cyanure de benzyle. L'activité d'oxydation du catalyseur est de 0,3.

EXEMPLE 4

On procède comme décrit à l'Exemple 1 à la différence près que l'on remplace le m-aminophénol par de l'o-aminophénol. L'on obtient 5,7 g d'un catalyseur au palladium. L'activité d'hydrogénation du catalyseur est de 9 sur l'eugénol et de 10 sur le nitrobenzène ; il ne réduit pas l'acétophénone ni le cyanure de benzyle. L'activité d'oxydation du catalyseur est de 0,2.

EXEMPLE 5

On procède comme décrit à l'Exemple 1 à ceci près que l'on remplace le m-aminophénol par du p-aminophénol. L'on obtient 4,7 g d'un catalyseur au palladium. L'activité

d'hydrogénation du catalyseur est de 21 sur l'eugénol et de 15 sur le nitrobenzène ; il ne réduit ni l'acétophénone, ni le cyanure de benzyle. L'activité d'oxydation du catalyseur est de 0,35.

5 EXEMPLE_6

On procède comme décrit à l'Exemple 1, à ceci près que l'on remplace le m-aminophénol par une solution de 4 cm³ d'aniline et de 4 cm³ d'acide chlorhydrique concentré dans 20 cm³ d'eau, puis, pendant le chauffage, le pH
10 du mélange acide est ajusté jusqu'à neutralité à l'aide de NaOH. On obtient 5 g d'un catalyseur au palladium. L'activité d'hydrogénation du catalyseur est de 6 sur l'eugénol et de 12 sur le nitrobenzène ; il ne réduit ni l'acétophénone, ni le cyanure de benzyle. L'activité d'oxydation du
15 catalyseur est de 0,3.

EXEMPLE_7

On procède comme décrit à l'Exemple 1, à la différence près que l'on dissout du m-aminophénol dans 40 cm³ d'eau et que l'on ajoute à cette solution une solution de
20 9,4 g de phénol dans 50 cm³ d'eau. L'on met en oeuvre 23 cm³ d'une solution aqueuse concentrée de formaldéhyde. On obtient 7,9 g d'un catalyseur au palladium. L'activité d'hydrogénation du catalyseur est de 9 sur l'eugénol et de 12 sur le nitrobenzène ; il ne réduit ni l'acétophénone, ni le
25 cyanure de benzyle.

EXEMPLE_8

On procède comme décrit à l'Exemple 1, à la différence toutefois que l'on remplace le m-aminophénol par une solution de 5 cm³ de m-chloraniline et de 4 cm³ d'acide
30 chlorhydrique concentré dans 10 cm³ d'eau. On obtient 6,7 g d'un catalyseur au palladium. L'activité d'hydrogénation du catalyseur est de 1 sur l'eugénol et de 2 sur le nitrobenzène ; il ne réduit ni l'acétophénone, ni le cyanure de benzyle.

35 EXEMPLE_9

On procède comme décrit à l'Exemple 1, à ceci près que l'on remplace le m-aminophénol par une solution de 6,9 g de p-aminobenzènesulfonamide et de 1 cm³ d'acide

chlorhydrique concentré dans 50 cm³ d'eau. On obtient 10,8 g d'un catalyseur au palladium. L'activité d'hydrogénéation du catalyseur est de 3 sur l'eugénol et de 5 sur le nitrobenzène ; il ne réduit ni l'acétophénone, ni le cyanure de benzyle. L'activité d'oxydation du catalyseur est de 0,25.

EXEMPLE 10

On procède comme décrit à l'Exemple 1, à la différence toutefois que l'on remplace le m-aminophénol par une solution de 5,76 g de chlorhydrate de m-phénylènediamine dans 30 cm³ d'eau. On obtient 6,5 g d'un catalyseur au palladium. L'activité d'hydrogénéation du catalyseur est de 5 sur l'eugénol et de 4 sur le nitrobenzène ; il ne réduit ni l'acétophénone, ni le cyanure de benzyle. L'activité d'oxydation du catalyseur est de 0,3.

EXEMPLE 11

On procède comme décrit à l'Exemple 1, à la différence toutefois que l'on remplace le m-aminophénol par une solution de 5,76 g d'o-phénylènediamine et de 1 cm³ d'acide chlorhydrique concentré, dans 35 cm³ d'eau. On obtient 4,2 g d'un catalyseur au palladium. L'activité d'hydrogénéation du catalyseur est de 9 sur l'eugénol et de 8 sur le nitrobenzène ; son activité d'oxydation est de 0,06.

EXEMPLE 12

On procède comme décrit à l'Exemple 1, à la différence près que l'on remplace le m-aminophénol par une solution de 5,76 g de p-phénylènediamine et de 1 cm³ d'acide chlorhydrique concentré, dans 35 cm³ d'eau. L'on obtient 7,8 g d'un catalyseur au palladium. L'activité d'hydrogénéation du catalyseur résultant n'est pas mesurable, non plus que son activité d'oxydation, à la température ambiante.

EXEMPLE 13

On procède comme décrit à l'Exemple 1, à la différence près que l'on remplace le m-aminophénol par une solution de 4,28 g de m-toluidine et de 4 cm³ d'acide chlorhydrique concentré, dans 20 cm³ d'eau. L'on obtient 6,8 g d'un catalyseur au palladium. L'activité d'hydrogénéation du catalyseur est de 14 sur l'eugénol et de 11 sur le nitrobenzène ; son

activité d'oxydation est de 0,1.

EXEMPLE 14

On procède comme décrit à l'Exemple 1, à la différence près que l'on ajoute également 4 cm³ de polyéthylèneglycol (de poids moléculaire : 400) à la solution de PdCl₂. L'on obtient 7,3 g d'un catalyseur au palladium. L'activité d'hydrogénation du catalyseur est de 7 sur l'eugénol et de 10 sur le nitrobenzène ; son activité d'oxydation est de 0,3.

10 EXEMPLE 15

On procède comme décrit à l'Exemple 1, à la différence près que l'on met en oeuvre une solution de 2,2 g de m-aminophénol, 2,4 g d'urée et 2,5 g de mélamine, dans 75 cm³ d'eau (pH 8). L'on obtient 13,4 g d'un catalyseur au palladium dont l'activité d'hydrogénation n'est pas détectable à la température ambiante.

EXEMPLE 16

On procède comme décrit à l'Exemple 1, à la différence près que l'on remplace le m-aminophénol par une solution de 2,4 g d'urée et de 5 g de mélamine, dans 130 cm³ d'eau. L'on obtient 14,6 g d'un catalyseur au palladium dont l'activité d'hydrogénation n'est pas détectable à la température ambiante.

EXEMPLE 17

25 On dissout 6,6 g d'urée sous agitation dans 10 cm³ d'une solution aqueuse à 30 % de glyoxal. On ajoute une solution de 1,78 g de PdCl₂ dans 10 cm³ d'eau, puis immédiatement après, une solution de 4,4 g de m-aminophénol dans 20 cm³ d'eau. On ajoute 30 cm³ d'eau, puis 12 cm³
30 d'une solution aqueuse à 35 % de formaldéhyde, à la suspension résultante. On ajuste ensuite le pH du mélange acide à 9 environ, à l'aide de NaOH, et l'on chauffe le mélange à 353° K pendant 20 à 30 minutes. Le précipité est séparé par filtration, lavé jusqu'à neutralité, puis séché à
35 l'air à 353°K. L'on obtient 12,4 g d'un catalyseur au palladium dont l'activité d'hydrogénation sur l'eugénol est de 1 ; il ne réduit ni le nitrobenzène, ni l'acétophénone, ni le cyanure de benzyle.

EXEMPLE 18

On procède comme décrit à l'Exemple 1, à la différence toutefois que l'on met en oeuvre une solution de 3,3 g de m-aminophénol et de 1,21 g de (+)-1-phényléthylamine dans 12 cm³ d'éthanol aqueux à 35 %. L'on obtient 6,5 g d'un catalyseur au palladium. L'activité d'hydrogénation du catalyseur est de 12 sur l'eugénol et de 20 sur le nitrobenzène ; il ne réduit ni l'acétophénone, ni le cyanure de benzyle.

EXEMPLE 19

On procède comme décrit à l'Exemple 1, à la différence près que l'on met en oeuvre une solution de 3,3 g de m-aminophénol et de 12,1 g de (-)-1-phényléthylamine dans 12 cm³ d'éthanol aqueux à 50 %. L'on obtient 6,8 g d'un catalyseur au palladium. L'activité d'hydrogénation du catalyseur est de 12 sur l'eugénol et de 8 sur le nitrobenzène ; il ne réduit ni l'acétophénone, ni le cyanure de benzyle.

EXEMPLE 20

On homogénéise parfaitement 13 g de charbon activé ("Carbo C extra") avec une solution de 1,78 g de PdCl₂ dans 15 cm³ d'eau. On ajoute à la masse humide, sous malaxage poussé, une solution de 4 cm³ d'aniline, 4 cm³ d'acide chlorhydrique concentré et 2 g de D-glucose, dans 5 cm³ d'eau. La masse résultante est homogénéisée avec 12 cm³ d'une solution aqueuse à 35 % de formaldéhyde, puis elle est chauffée à 373° K dans un four de séchage, pendant une heure. On verse 60 cm³ d'eau sur la masse et on ajuste le pH de la phase liquide à 8 environ à l'aide de NaOH, sous agitation. La suspension résultante est chauffée pendant 20 minutes encore à 353-363° K, après quoi les solides sont séparés par filtration, lavés jusqu'à neutralité et séchés à l'air à 353° K. L'on obtient 20 g d'un catalyseur au palladium. L'activité d'hydrogénation du catalyseur est de 6 sur l'eugénol et de 1 sur le nitrobenzène ; il ne réduit ni l'acétophénone, ni le cyanure de benzyle.

EXEMPLE 21

On verse une solution de 1,28 g de H₂PtCl₄ et de 2 g D-glucose dans 10 cm³ d'eau, à la température ambiante, dans une solution sous agitation, de 1,6 g de m-aminophénol

et de 2 cm³ de NaOH aqueuse à 40 %, dans 20 cm³ d'eau. On ajoute 4 cm³ d'une solution aqueuse à 35 % de formaldéhyde à la solution résultante, sous agitation, après quoi il se forme un précipité blanc. Le précipité tourne au jaune citron ou fonce, respectivement. La suspension est soumise à agitation à 353-363° K pendant 30 à 40 minutes et le pH du mélange est maintenu à 9 environ par introduction d'un alcali. Le précipité est ensuite séparé par filtration, lavé jusqu'à neutralité et séché à l'air à 333-353° K. L'on obtient 3,1 g d'un catalyseur au Pt. L'activité d'hydrogénation du catalyseur est de 7 sur l'eugénol et de 4 sur le nitrobenzène ; il ne réduit ni l'acétophénone, ni le cyanure de benzyle. L'activité d'oxydation du catalyseur est de 0,7.

15 EXEMPLE 22

On procède comme décrit à l'Exemple 21, à la différence près que l'on utilise une solution de 5,5 g de m-aminophénol dans 20 cm³ d'eau et une solution de 1,5 cm³ d'aniline et de 1,5 cm³ d'acide chlorhydrique concentré, dans 5 cm³ d'eau. On obtient 12 g d'un catalyseur au Pt. L'activité d'hydrogénation du catalyseur est de 2 sur l'eugénol et de 0,4 sur le nitrobenzène ; il ne réduit ni l'acétophénone, ni le cyanure de benzyle. L'activité d'oxydation du catalyseur est de 0,04.

25 EXEMPLE 23

On dissout 1,038 g de K₂PtCl₄ dans 20 cm³ d'eau chaude et on ajoute une solution de 1,6 g de m-aminophénol et de 1 cm³ de NaOH aqueuse à 40 %, dans 5 cm³ d'eau, sous agitation, à la solution encore chaude. Le mélange est soumis à agitation pendant 5 minutes environ, puis on lui ajoute goutte-à-goutte 3,7 cm³ d'une solution aqueuse à 35 % de formaldéhyde et le mélange résultant est soumis à agitation pendant 10 minutes encore. Le précipité brun-café qui se sépare est soumis à agitation pendant environ 50 minutes à 353-363° K, après quoi il est séparé par filtration, lavé jusqu'à neutralité et séché à l'air à 353° K environ. On obtient 2,3 g d'un catalyseur au Pt. L'activité d'hydrogénation du catalyseur est de 7 sur l'eugénol et de 5 sur le

nitrobenzène ; il ne réduit ni l'acétophénone, ni le cyanure de benzyle.

EXEMPLE 24

L'on dissout 1,32 g de $\text{RhCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dans 40 cm^3 d'eau. On ajoute une solution de $3,3 \text{ cm}^3$ d'aniline et de $3,3 \text{ cm}^3$ d'acide chlorhydrique concentré, dans 5 cm^3 d'eau, sous agitation, à la température ambiante, après quoi il se sépare un précipité rose. On ajoute 8 cm^3 d'une solution aqueuse à 35 % de formaldéhyde et 8 cm^3 d'eau à la suspension résultante et le pH du mélange est ajusté à 8 à 9 environ à l'aide de NaOH. Le mélange est soumis à agitation à $353\text{--}363^\circ \text{K}$ pendant 30 à 40 minutes et le pH est maintenu entre 8 et 9 environ en introduisant un alcali. Le précipité est séparé par filtration, lavé jusqu'à neutralité et séché à l'air à 353°K . On obtient 4,8 g d'un catalyseur au Rh. L'activité d'hydrogénation du catalyseur est de 15 sur l'eugénol ; il ne réduit ni le nitrobenzène, ni l'acétophénone, ni le cyanure de benzyle. L'activité d'oxydation du catalyseur est de 0,4 ; l'activité sur le monoxyde de carbone s'exerce à 503°K .

EXEMPLE 25

On procède comme décrit à l'Exemple 24, à la différence près que l'on utilise une solution de $3,3 \text{ cm}^3$ d'aniline et de 2,7 g d'acide glycolique, dans 5 cm^3 d'eau. On obtient 4,8 g d'un catalyseur au Rh. L'activité d'hydrogénation du catalyseur est de 15 sur l'eugénol et de 0,4 sur le nitrobenzène ; il ne réduit ni l'acétophénone, ni le cyanure de benzyle. L'activité d'oxydation du catalyseur est de 0,4.

EXEMPLE 26

On ajoute une solution de 4,4 g d'o-aminophénol et de $1,5 \text{ cm}^3$ d'acide nitrique concentré, dans 30 cm^3 d'eau, à la température ambiante, à une solution sous agitation de 1,7 g de AgNO_3 dans 40 cm^3 d'eau. On ajoute ensuite 12 cm^3 d'une solution aqueuse à 35 % de formaldéhyde, on ajuste le pH du mélange à 8 à 9 à l'aide de lessive de soude, et le mélange résultant est chauffé pendant 30 minutes. Le mélange est refroidi, le précipité est lavé par décantation, puis séché à l'air à 353°K environ. On obtient 6 g

de catalyseur à l'argent dont l'activité d'oxydation n'est pas détectable à la température ambiante.

EXEMPLE 27

On ajoute une solution de 1,7 g de AgNO_3 dans 40 cm^3
5 d'eau à une solution sous agitation de 1,5 g de 8-oxyquino-
léine et de 1 cm^3 d'acide nitrique concentré, dans 40 cm^3
d'eau. Le pH du mélange résultant est ajusté jusqu'à neu-
tralité à l'aide de lessive de soude. On introduit ensuite
une solution de 4,4 g de m-aminophénol dans 40 cm^3 d'eau,
10 puis 12 cm^3 d'une solution aqueuse à 35 % de formaldéhyde.
Le mélange est chauffé à $353\text{-}363^\circ \text{ K}$ pendant 30 à 40 minu-
tes et le pH est maintenu à 9 environ en introduisant de
la lessive de soude. Le précipité est filtré, lavé jusqu'à
neutralité et séché. On obtient 7,9 g d'un catalyseur à
15 l'argent dont l'activité d'oxydation n'est pas détectable
à la température ambiante.

EXEMPLE 28

On ajoute une solution de 1,7 g de AgNO_3 dans 40 cm^3
d'eau, à une solution sous agitation de 1,37 g de
20 salicylaldoxime, de 2 cm^3 de lessive de soude à 20 % et de
 50 cm^3 d'eau. On ajoute ensuite une solution de 2,2 g de
m-aminophénol dans 20 cm^3 d'eau, puis 6 cm^3
solution aqueuse à 35 % de formaldéhyde. Durant ces opéra-
tions, le pH du mélange est maintenu à 9 environ par intro-
duction de lessive de soude. Le mélange est chauffé à
25 $353\text{-}363^\circ \text{ K}$ pendant 30 minutes, après quoi le précipité est
séparé par filtration, lavé jusqu'à neutralité et séché à
 $353\text{-}363^\circ \text{ K}$. L'on obtient 4,3 g d'un catalyseur à l'argent
dont l'activité d'oxydation n'est pas détectable à la
30 température ambiante.

EXEMPLE 29

On ajoute une solution de 4,4 g de m-aminophénol dans
 15 cm^3 d'eau à une solution, sous agitation, de 1,34 g de
 NH_4ReO_4 dans 40 cm^3 d'eau. Au bout de 5 à 10 minutes d'agi-
35 tation, on introduit 12 cm^3 d'une solution aqueuse à 35 %
de formaldéhyde. Si nécessaire, on ajoute une petite quan-
tité de lessive de soude au mélange, afin de maintenir le
pH à 8 environ et le mélange est chauffé à $353\text{-}363^\circ \text{ K}$ pendant

30 minutes. Le précipité est séparé par filtration, lavé jusqu'à neutralité et séché à l'air à 353° K. On obtient 7 g d'un catalyseur au Re.

EXEMPLE 30

5 On dissout 2,4 g de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dans 45 cm³ d'eau et on ajoute 10 cm³ d'une solution aqueuse à 25 % d'ammoniaque. On ajoute une solution de 4,4 g de m-aminophénol dans 40 cm³ d'eau, sous agitation, au complexe d'ammonium résultant, puis 12 cm³ d'une solution aqueuse à 35 % de formaldéhyde.

10 Le mélange est chauffé à 353-363° K pendant 30 minutes, puis le précipité est séparé par filtration, lavé jusqu'à neutralité et séché à l'air à 353° K. On obtient 7,8 g d'un catalyseur au Ni dont l'activité d'hydrogénation et l'activité d'oxydation ne sont pas détectables à la température

15 ambiante.

EXEMPLE 31

On procède comme décrit à l'Exemple 30, à la différence près toutefois qu'après le chauffage, on ajoute à la suspension une solution de 3 g de $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ dans 10 cm³

20 d'eau. Le pH du mélange est ajusté à 4 environ à l'aide d'acide chlorhydrique, et on laisse reposer le mélange résultant à la température ambiante pendant 15 minutes environ. Le précipité noir résultant est séparé par filtration, lavé jusqu'à neutralité et séché à l'air à 353° K. On obtient

25 6,4 g d'un catalyseur au Ni dont l'activité d'hydrogénation et l'activité d'oxydation ne sont pas détectables à la température ambiante.

EXEMPLE 32

On ajoute 40 cm³ d'une solution aqueuse concentrée

30 d'ammoniaque à une solution de 9,6 g de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dans 20 cm³ d'eau, et l'on filtre la solution résultante. On ajoute une solution de 4,4 g de m-aminophénol dans 20 cm³ d'eau au filtrat maintenu sous agitation, puis un mélange de 30 cm³ d'une solution aqueuse à 35 % de formaldéhyde et de 6 cm³

35 d'une solution aqueuse à 20 % d'hydroxyde de sodium, après quoi il se forme un précipité brun foncé. Le pH de la suspension est ajusté à 9 environ par introduction d'une lessive et l'on chauffe le mélange à 353° K environ pendant

30 minutes environ. Le précipité est séparé par filtration, lavé jusqu'à neutralité et séché à 353° K environ. On obtient 8,6 g d'un catalyseur au cobalt dont l'activité d'oxydation est de 0,04.

5 EXEMPLE 33

On ajoute une solution de 4,4 g d'o-aminophénol, 15 cm³ d'une solution aqueuse d'ammoniaque concentré, 2 cm³ d'une solution aqueuse à 40 % d'hydroxyde de sodium, dans 40 cm³ d'eau, à une solution, maintenue sous agitation, de 2,4 g de CoCl₂·6H₂O dans 25 cm³ d'eau. On ajoute ensuite goutte-à-goutte 12 cm³ d'une solution aqueuse à 33 % de formaldéhyde dans le mélange. Le mélange est chauffé à 353° K environ pendant 30 minutes, après quoi le précipité est séparé par filtration, lavé jusqu'à neutralité et séché à l'air à 353° K. On obtient 5,1 g d'un catalyseur au cobalt dont l'activité d'oxydation est de 0,1.

15 EXEMPLE 34

On ajoute une solution de 8,7 g d'o-aminophénol et de 5 cm³ d'une solution aqueuse à 40 % de NaOH dans 60 cm³ d'eau, à une solution maintenue sous agitation, de 3,4 g de CuCl₂·2H₂O dans 40 cm³ d'eau. Il se forme immédiatement un précipité brunâtre qui est dilué par 60 cm³ d'eau. On introduit ensuite 20 cm³ d'une solution aqueuse à 35 % de formaldéhyde et l'on ajuste le pH du mélange à 8 environ à l'aide d'acide chlorhydrique. Le mélange est chauffé à 353-363° K pendant 30 minutes environ, après quoi l'on sépare le précipité par filtration, on le lave jusqu'à neutralité et on le sèche à l'air à 353° K. On obtient 10,5 g d'un catalyseur au cuivre dont l'activité d'oxydation est de 1,4 (analyse DTG).

25 EXEMPLE 35

On procède comme décrit à l'Exemple 34, à la différence près toutefois que l'on ajoute également 15 cm³ d'une solution aqueuse concentrée d'ammoniaque à la solution qui contient l'o-aminophénol. On obtient 5,2 g d'un catalyseur au cuivre dont l'activité d'oxydation est de 0,4.

35

EXEMPLE 36

On ajoute une solution de 4,4 g de p-aminophénol, 15 cm³ d'une solution aqueuse concentrée d'ammoniaque, 3 cm³ d'une solution aqueuse à 40 % de NaOH dans 40 cm³ d'eau, à 333° K, à une solution maintenue sous agitation, de 2,67 g de CoCl₃·6H₂O dans 50 cm³ d'eau. On ajoute ensuite goutte-à-goutte au mélange résultant, un mélange de 12 cm³ d'une solution aqueuse à 35 % de formaldéhyde et de 12 cm³ d'eau. Le mélange est chauffé à 353° K pendant 30 minutes environ ; durant cette opération, le pH du mélange est maintenu à 9 environ. Le précipité est séparé par filtration, lavé jusqu'à neutralité et séché à l'air à 353° K environ. On obtient 4,0 g d'un catalyseur au cobalt dont l'activité d'oxydation n'est pas détectable à la température ambiante.

EXEMPLE 37

On ajoute une solution de 4,4 g de m-phénylènediamine, 15 cm³ d'une solution aqueuse concentrée d'ammoniaque et 2 cm³ d'une solution aqueuse à 40 % de NaOH dans 40 cm³ d'eau, à la température ambiante, à une solution maintenue sous agitation, de 2,8 g de FeSO₄·7H₂O et de 2 g de D-glucose dans 50 cm³ d'eau. On introduit ensuite 12 cm³ d'une solution aqueuse à 35 % de formaldéhyde et on soumet le mélange à agitation à 353° K environ pendant 30 à 40 minutes. Le précipité est séparé par filtration, lavé jusqu'à neutralité et séché à l'air à 353° K. On obtient 7,8 g d'un catalyseur de fer paramagnétique ; $\chi = 757 \times 10^{-6}$ /g de fer. Le catalyseur n'a pas d'activité d'oxydation à la température ambiante ; son activité sur l'oxyde de carbone a lieu à 523° K.

EXEMPLE 38

L'on ajoute un mélange de 20 cm³ d'une solution aqueuse à 35 % de formaldéhyde et de 4 cm³ d'une solution aqueuse à 40 % de NaOH à une solution maintenue sous agitation, de 5,6 g de FeSO₄·7H₂O dans 50 cm³ d'eau. Il se forme immédiatement un précipité vert bleuâtre. Le pH du mélange est neutre ; il devient alcalin par introduction de 1 cm³ d'une solution aqueuse à 40 % de NaOH. La suspension

est chauffée à 353-363° K et on ajoute une solution de 8,8 g de m-aminophénol dans 30 cm³ d'eau. Le mélange est chauffé à 353-363° K pendant 30 minutes environ, après quoi le précipité est séparé par filtration, lavé jusqu'à neutralité et séché à l'air à 373° K. L'on obtient 12,8 g d'un catalyseur au fer ferromagnétique ($\sigma = 70,3$ g/Fe). Le catalyseur ne présente pas d'activité d'oxydation à la température ambiante (analyse DTG).

EXEMPLE 39

On ajoute une solution de 4,4 g de m-aminophénol dans 15 cm³ d'eau à une solution maintenue sous agitation, de 12,35 g de molybdate d'ammonium tétrahydraté, dans 50 cm³ d'eau, puis 15 cm³ d'une solution aqueuse à 35 % de formaldéhyde. Un précipité légèrement brunâtre se sépare du mélange acide (pH 3). Le pH du mélange est ajusté à 8-9 environ à l'aide d'une solution de NaOH et le mélange est soumis à agitation à 353-363° K pendant 30 minutes. Le précipité est séparé par filtration, lavé jusqu'à neutralité et séché à l'air à 373° K. On obtient 10,5 g d'un catalyseur au molybdène qui n'a pas d'activité d'oxydation à la température ambiante.

EXEMPLE 40

On ajoute une solution de 4,4 g de m-aminophénol dans 15 cm³ d'eau à une solution maintenue sous agitation, de 1,17 g de NH₄VO₃ dans 10 cm³ d'eau, puis 24 cm³ d'une solution aqueuse à 18 % de formaldéhyde. Le mélange est soumis à agitation à 353-363° K pendant 30 minutes environ, après quoi le précipité est séparé par filtration, lavé jusqu'à neutralité et séché à l'air à 373°K. On obtient 5,3 g d'un catalyseur au vanadium dont l'activité d'oxydation est de 0,02.

EXEMPLE 41

On ajoute un mélange de 4,4 g d'o-aminophénol, 15 cm³ d'une solution aqueuse concentrée d'ammoniaque 2 cm³ d'une solution aqueuse à 40 % de NaOH et 40 cm³ d'eau à une solution maintenue sous agitation, de 0,85 g de CuCl₂·2H₂O et de 1,34 g de CrCl₃·6H₂O dans 50 cm³ d'eau, puis 12 cm³ d'une solution aqueuse à 35 % de formaldéhyde. Le mélange est

soumis à agitation à 353-363° K pendant 30 minutes environ, après quoi le précipité est séparé par filtration, lavé jusqu'à neutralité et séché à l'air à 373° K. On obtient 4,45 g d'un catalyseur Cu/Cr dont l'activité d'oxydation est de 0,5.

EXEMPLE 42

On procède comme décrit à l'Exemple 41, à la différence près toutefois qu'on met en oeuvre une solution de 4,4 g de p-aminophénol et de 4 cm³ d'acide chlorhydrique concentré dans 25 cm³ d'eau, et, après introduction de cette solution, on ajoute 4 cm³ d'une solution aqueuse à 40 % de NaOH au mélange. On obtient 4,25 g d'un catalyseur Cu/Cr dont l'activité d'oxydation est de 0,9.

EXEMPLE 43

On ajoute un mélange de 8,8 g d'o-aminophénol, 30 cm³ d'une solution aqueuse concentrée d'ammoniaque, 4 cm³ d'une solution aqueuse à 40 % de NaOH et 80 cm³ d'eau à une solution de 7,4 g de NiCl₂·6H₂O, 1,2 g de molybdate d'ammonium tétrahydraté, 0,2 g de CuCl₂·6H₂O et 0,14 g de CoCl₂·6H₂O, dans 50 cm³ d'eau, sous agitation. On introduit ensuite 24 cm³ d'une solution aqueuse à 35 % de formaldéhyde et le mélange est soumis à agitation à 353-363° K pendant environ 30 minutes. Le précipité est séparé par filtration, lavé jusqu'à neutralité et séché à l'air à 373° K. On obtient 11,6 g d'un catalyseur Ni/Mo/Cu/Co dont l'activité d'oxydation est de 0,08.

EXEMPLE 44

On introduit 30 cm³ d'eau et une faible quantité d'un agent mouillant dans un flacon cylindrique de 150 cm³ et l'on ajoute 2 g d'un gel de silice présentant une surface spécifique élevée (tel que l' "Aérosil" R 972). On ajoute ensuite au mélange une solution de 4 cm³ d'aniline et de 4 cm³ d'acide chlorhydrique concentré, dans 10 cm³ d'eau. On introduit alors une solution légèrement acide de 1,78 g de chlorure de palladium et de 1 g de D-glucose dans 15 cm³ d'eau, puis 12 cm³ d'une solution aqueuse concentrée de formaldéhyde. Le pH du mélange acide est ajusté à 9-10 à l'aide d'une solution d'hydroxyde de sodium, et le mélange

résultant est chauffé à 360° K pendant 30 minutes. Le précipité est séparé par filtration, lavé jusqu'à ce qu'il soit neutre et dépourvu d'ions chlorure. L'activité d'hydrogénéation du catalyseur au palladium résultant est de 8 sur l'eugénol et de 2 sur le nitrobenzène.

EXEMPLE 45

On introduit 14 g d'oxyde d'aluminium présentant une surface spécifique élevée (d'environ 250 m²/g) dans un flacon cylindrique de 150 cm³ et on ajoute une solution de 4 cm³ d'aniline et de 4 cm³ d'acide chlorhydrique concentré, dans 10 cm³ d'eau. La suspension est homogénéisée et on ajoute une solution légèrement acide de 1,78 g de chlorure de palladium dans 10 cm³ d'eau, en une seule fois. On verse ensuite 12 cm³ d'une solution aqueuse concentrée de formaldéhyde dans le mélange. Le pH du mélange acide est ajusté jusqu'à neutralité à l'aide d'une solution d'hydroxyde de sodium et le mélange est évaporé jusqu'à siccité dans un four de séchage à 380° K. La substance solide résultante est mise en suspension dans l'eau, filtrée, puis lavée jusqu'à ce qu'elle soit neutre et dépourvue d'ions chlorure. L'activité d'hydrogénéation du catalyseur résultant au palladium est de 1 sur l'eugénol et de 0 sur le nitrobenzène.

EXEMPLE 46

On imprègne 2,5 g du catalyseur préparé conformément à l'Exemple 30, d'une solution de 2,2 g de m-aminophénol dans 5 cm³ d'eau. La masse résultante est triturée uniformément avec une solution légèrement acide de 0,6 g de chlorure de palladium dans 5 cm³ d'eau et on ajoute finalement 6 cm³ d'une solution aqueuse concentrée de formaldéhyde. La masse est homogénéisée, chauffée à 273° K pendant 4 heures, puis le solide est lavé jusqu'à ce qu'il soit neutre et dépourvu d'ions chlorure, et séché à 350° K. L'activité d'hydrogénéation du catalyseur résultant est de 4 sur l'eugénol et de 2 sur le nitrobenzène.

EXEMPLE 47

On ajoute goutte-à-goutte un mélange de 2 cm³ d'une solution aqueuse concentrée de formaldéhyde et de 2 cm³ d'eau à une solution de 2,2 g de m-aminophénol et de 1 cm³

d'acide chlorhydrique concentré, dans 10 cm^3 d'eau à 303° K .
On ajoute ensuite goutte-à-goutte 1 cm^3 d'une solution
aqueuse à 40 % d'hydroxyde de sodium au mélange, tout en
assurant le refroidissement. Un précipité jaune clair peu
5 cohérent, se sépare. On introduit immédiatement une solu-
tion de 2,2 g de m-aminophénol dans 5 cm^3 d'eau, on homo-
généise le mélange et l'on ajoute une solution légèrement
acide de 0,6 g de chlorure de palladium dans 5 cm^3 d'eau.
Le mélange est à nouveau homogénéisé et on ajoute goutte-à-
10 goutte 6 cm^3 d'une solution aqueuse concentrée de formal-
déhyde au mélange maintenu sous agitation. La masse fluide,
diluée, est maintenue à 370° K pendant 4 à 5 heures, après
quoi le catalyseur est lavé jusqu'à ce qu'il soit neutre
et dépourvu d'ions chlorure, et il est séché à 350° K .
15 L'activité d'hydrogénation du catalyseur résultant est de
4 sur l'eugénol et de 2 sur le nitrobenzène.

Ainsi que cela ressort de ce qui précède, l'inven-
tion ne se limite nullement à ceux de ses modes de mise en
oeuvre, de réalisation et d'application qui viennent d'être
20 décrits de façon plus explicite ; elle en embrasse au contrai-
re toutes les variantes qui peuvent venir à l'esprit du
technicien en la matière, sans s'écarter du cadre, ni de la
portée, de la présente invention.

REVENDEICATIONS

1°- Procédé de préparation d'un polymère contenant un métal sous forme complexée, caractérisé en ce que les ions et/ou le complexe d'au moins un métal, en solution, est mis en contact avec au moins un composé qui est apte à former un complexe avec le ou les métaux précité(s) ou d'entrer dans son ou leur champ de coordination, qui contient des groupes ou des sites fonctionnels capables de polymérisation, et en ce que le complexe résultant dans lequel au moins une position du champ de coordination du métal est occupée par la substance complexante organique polymérisable, est soumis à un processus de polymérisation.

2°- Procédé selon la Revendication 1, caractérisé en ce qu'un second composant non complexant, capable d'être incorporé dans le polymère, est également mis en oeuvre dans la polymérisation.

3°- Procédé selon la Revendication 1, caractérisé en ce que l'agent complexant non polymérisé est éliminé par traitement thermique ou chimique, du produit de la polymérisation et, si on le désire, il est remplacé par un autre agent complexant.

4°- Procédé selon la Revendication 1, caractérisé en ce que le polymère contenant un métal sous forme complexée est formé sur un support.

5°- Procédé selon la Revendication 1, caractérisé en ce que la substance complexante organique polymérisable mise en oeuvre, est l'aniline, un dérivé de l'aniline, le phénol ou un dérivé du phénol et en ce que le complexe résultant est polymérisé avec un aldéhyde, de préférence avec le formaldéhyde.

6°- Procédé selon la Revendication 1, caractérisé en ce que la substance complexante organique polymérisable mise en oeuvre est un acide di- ou polycarboxylique ou un dérivé d'un tel acide, et en ce que le complexe résultant est polymérisé avec un dialcool ou avec un polyalcool.

7°- Procédé selon la Revendication 1, caractérisé en ce qu'on utilise comme substance complexante organique polymérisable, un composé organique qui contient une liaison

insaturée et qui est capable de se polymériser sous l'action d'un initiateur.

8°- Procédé selon la Revendication 1, caractérisé en ce que le polymère qui contient un métal sous forme complexée est formé sur la surface d'un second polymère qui contient encore des sites libres capables de polymérisation, ledit second polymère contenant éventuellement un métal sous forme complexée, et en ce que les deux matrices de polymères sont ensuite couplées entre elles par l'intermédiaire du composant polymérisant.

9°- Procédé selon l'une quelconque des Revendications 1 à 8, pour la préparation de catalyseurs complexes solides, caractérisé en ce que les ions ou le complexe d'au moins un métal actif en tant que catalyseur est ou sont mis en oeuvre en tant que substance de départ.

10°- Polymère contenant un métal sous forme complexée, préparé en mettant en oeuvre le procédé selon l'une quelconque des Revendications 1 à 8.

11°- Catalyseur complexe solide préparé en mettant en oeuvre le procédé selon la Revendication 9.

BREVET D'INVENTION

Société dite : MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADEMIA KÖZPONTI HIVATALA

Invention : Docteur József PETRÓ

POLYMERES CONTENANT DES METAUX SOUS FORME COMPLEXE ET PROCEDE
DE PREPARATION DE CES POLYMERES

PRIORITE d'une Demande de Brevet en HONGRIE n° MA-3102
du 23 Janvier 1979

ABREGE DESCRIPTIF

Procédé de préparation de polymères contenant des métaux sous forme complexée et nouveaux polymères obtenus par ce procédé.

Pour préparer de tels polymères, on met en contact les ions et/ou un complexe d'au moins un métal, en solution, avec au moins un composé qui est apte à former un complexe avec le métal ou les métaux précités ou d'entrer dans son ou leur champ de coordination et qui contient des groupes ou des sites fonctionnels capables de polymérisation et le complexe résultant, dans lequel au moins une position du champ de coordination du métal est occupée par la substance complexante organique polymérisable, est soumis à polymérisation.

Application de ces nouveaux polymères en tant que catalyseurs ainsi que pour la production de bandes magnétiques et de semi-conducteurs.

