



REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL



Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

CARTA PATENTE N.º PI 0406845-9

Patente de Invenção

O INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL concede a presente PATENTE, que outorga ao seu titular a propriedade da invenção caracterizada neste título, em todo o território nacional, garantindo os direitos dela decorrentes, previstos na legislação em vigor.

(21) Número do Depósito : PI 0406845-9

(22) Data do Depósito : 19/01/2004

(43) Data da Publicação do Pedido : 05/02/2004

(51) Classificação Internacional : C07C 11/18; C10G 70/00; C08F 136/08

(30) Prioridade Unionista : 22/01/2003 FR 0300694

(54) Título : PROCESSOS DE OBTENÇÃO DE UMA FRAÇÃO C5 FINAL ENRIQUECIDA EM ISOPRENO E PURIFICADA A PARTIR DE UMA FRAÇÃO C5 INICIAL DE CRAQUEAMENTO CATALÍTICO SOBRE LEITO FLUIDO E DE OBTENÇÃO DE UM HOMOPOLÍMERO DE ISOPRENO

(73) Titular : MICHELIN RECHERCHE ET TECHNIQUE S.A, Sociedade Suíça. Endereço: Route Louis-Braille 10 et 12, CH-1763 Granges Paccot, Suíça (CH).; COMPAGNIE GÉNÉRALE DES ETABLISSEMENTS MICHELIN, Companhia Francesa. Endereço: 12, COURS SABLON, FR-63000 CLERMONT-FERRAND, França (FR).

(72) Inventor : Sylvie Gandon-Pain, Pesquisador(a). Endereço: 44, Rue des Gravouses, F-63100 Clermont-ferrand, França. Cidadania: Francesa.

Prazo de Validade : 10 (dez) anos contados a partir de 22/04/2014, observadas as condições legais.

Expedida em : 22 de Abril de 2014.

Assinado digitalmente por
Júlio César Castelo Branco Reis Moreira
Diretor de Patentes

75 de Novembro
REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL
de 1889

“PROCESSOS DE OBTENÇÃO DE UMA FRAÇÃO C5 FINAL ENRIQUECIDA EM ISOPRENO E PURIFICADA A PARTIR DE UMA FRAÇÃO C5 INICIAL DE CRAQUEAMENTO CATALÍTICO SOBRE LEITO FLUIDO E DE OBTENÇÃO DE UM HOMOPOLÍMERO DE ISOPRENO”

A presente invenção refere-se a um processo de obtenção, a partir de uma fração C5 de craqueamento catalítico sobre leito fluido, de uma fração C5 enriquecida em isopreno e purificada que é utilizável para formar um meio para a polimerização seletiva do isopreno. A invenção refere-se igualmente a um processo de obtenção de um homopolímero de isopreno que apresenta notadamente uma taxa de encadeamentos cis-1,4 e uma viscosidade inerente elevadas, a partir de um meio de polimerização compreendendo o isopreno e pelo menos um metil buteno, tal como a referida fração C5 de craqueamento catalítico sobre leito fluido enriquecido em isopreno e purificada.

As frações C5 de craqueamento catalítico sobre leito fluido (ainda denominadas frações C5 de gasolinas leves de craqueamento catalítico sobre leito fluido, ou em abreviação frações F. C. C. para “fluid catalytic cracking”, em inglês) contém geralmente isopreno de acordo com uma fração em massa inferior a 1%. Além disso, elas contêm essencialmente:

- de acordo com uma fração em massa tipicamente compreendida entre 40% e 65%, monoolefinas compreendendo, de um lado, α -olefinas tais como buteno-1, 3-metil 1-buteno, 1-penteno, 2-metil 1-buteno e, por outro lado, β -olefinas tais como o buteno-2, o 2-penteno e o metil-2-buteno-2;

- de acordo com uma fração em massa tipicamente compreendida entre 55% e 30%, alcanos compreendendo isopentano a título majoritário e do n-pentano a título minoritário, e

- de acordo com uma fração em massa tipicamente inferior a

1%, dienos tais como o ciclopentadieno, o 1,3-pentadieno e o 1,4-pentadieno, e outros compostos tais como compostos acetilênicos.

Essas frações C5 de craqueamento catalítico sobre leito fluido não devem, em particular, ser confundidas como fração C5 de vapo-
5 craqueamento de nafta, que contém tipicamente o isopreno de acordo com uma fração em massa indo de 10% a 30%, mono-olefinas (α -olefinas e β -olefinas) de acordo com uma fração em massa indo de 20% a 40%, dienos tais como o ciclopentadieno e pentadienos de acordo com uma fração em massa indo de 20% a 30%, e, a título minoritário, alcanos, do limoneno e compostos
10 acetilênicos e aromáticos.

Para poder proceder à polimerização seletiva do isopreno com uma atividade elevada a partir de uma tal fração C5 de vapo-craqueamento de nafta, deve-se, previamente, enriquecer esta última em isopreno na fração enriquecida seja próximo de 100%. Com efeito, averigua-se que os outros
15 compostos precitados prejudicam o rendimento da reação de polimerização do isopreno. Em particular, esta fração enriquecida deve ser praticamente isenta de ciclopentadieno, que é um veneno para os sistemas catalíticos.

O documento de patente internacional WO-A-02/48218 em nome dos requerentes divulga um processo de obtenção de um poliisopreno que apresenta uma taxa bastante elevada de encadeamentos cis-1,4 a partir de
20 uma tal fração C5 de vapo-craqueamento de nafta enriquecido em isopreno, este processo consistindo essencialmente em fazer reagir um sistema catalítico na presença da fração C5 enriquecida de tal modo que a fração em massa de isopreno na fração enriquecida varia de uma maneira surpreendente de 30% a 95% somente.
25

Esse sistema catalítico é à base de um monômero dieno conjugado, de um sal de terra rara de um ácido fosfórico orgânico em suspensão em um solvente hidrocarboneto inerte, saturado e de tipo alifático ou alicíclico, de um agente de alquilação constituído de um alquilalumínio de

fórmula Al_3 ou $HAlR_2$, no qual Al representa o átomo de alumínio, H representa um átomo de hidrogênio e R representa um radical hidrocarboneto, de acordo com uma relação molar (agente de alquilação/ sal de terra rara) variando de 1 a 5, e de um doador de halogênio constituído de um halogeneto de alquilalumínio.

Para poder proceder à polimerização seletiva do isopreno com uma atividade elevada a partir de uma fração C5 de craqueamento catalítico sobre leito fluido, deve-se igualmente enriquecer esta fração C5 em isopreno para que a fração em massa de isopreno na fração enriquecida esteja próxima de 100%, tipicamente superior a 99%. Com efeito, averigua-se que alguns compostos desta fração C5 enriquecida, tais como os metil butenos, prejudicam o rendimento da reação de polimerização do isopreno. Além disso, a fração enriquecida deve ser praticamente isenta de 1,3-pentadieno e 1,4-pentadieno, conhecidos como prejudicando a cinética de polimerização do isopreno em comparação com a do isopreno tomado isoladamente.

De uma maneira conhecida, esta obtenção em massa de isopreno próxima de 100% em uma fração C5 de craqueamento catalítico sobre leito fluido pode ser alcançada, em uma primeira etapa, por decomposição de um éter amílico obtido por reação de um álcool com esta fração C5 para obter uma fração em massa de metil butenos próxima de 100% na fração C5 assim tratada e purificada, e depois em uma segunda etapa, por desidrogenação oxidante dos metil butenos em isopreno. Reportar-se-á ao documento de patente FR-A-2 782 996 para a descrição deste enriquecimento em isopreno de uma fração C5 "F.C.C."

Um inconveniente maior dos processos conhecidos de polimerização seletiva do isopreno a partir de uma fração C5 de craqueamento catalítico sobre leito fluido reside na necessidade de enriquecer consideravelmente em isopreno esta fração C5 via um processo de enriquecimento complexo tal como este acima citado em referência ao

documento FR-A-2 782 996 e, por consequência, implicar um custo operatório global relativamente elevado para esta polimerização.

O objeto da presente invenção é de remediar este inconveniente, sendo alcançado pelo fato de que o requerente verificou de
5 uma maneira surpreendente que um sistema catalítico à base:

- de pelo menos um monômero dieno conjugado,

- de um sal de um ou mais metais de terra rara (metais tendo um número atômico compreendido entre 57 e 71 na tabela de Mendeleev) de um ácido fosfórico orgânico,

10 - de um agente de alquilação constituído de um alquilalumínio de fórmula AlR_3 ou $HAlR_2$, no qual Al representa o átomo de alumínio, H representa um átomo de hidrogênio, os radicais R, idênticos ou diferentes, lineares ou ramificados, representam grupos hidrocarbonetos tendo de 1 a 8 átomos de carbono, e

15 - de um doador de halogênio constituído de um halogeneto de alquilalumínio,

o referido sal estando em suspensão em, pelo menos um solvente hidrocarboneto inerte, saturado e do tipo alifático ou alicíclico que está compreendido no referido sistema catalítico, e a relação molar (agente de
20 alquilação/ sal de terra rara) pertencente a um domínio indo de 1 a 5,

permite a polimerização seletiva do isopreno com uma atividade catalítica elevada para a obtenção de um poliisopreno com taxa elevada de encadeamentos cis-1,4, a partir de uma fração C5 inicial de craqueamento catalítico sobre leito fluido que foi pouco enriquecido em
25 isopreno, de modo que a fração em massa de isopreno na fração C5 final enriquecida e purificada seja inferior a 30% e, vantajosamente inferior ou igual a 105.

Resulta desta possibilidade homopolimerizar o isopreno a partir desta fração C5 final purificada, muito pouco enriquecida em isopreno,

uma simplificação da operação de enriquecimento da fração C5 inicial e, conseqüentemente, uma diminuição substancial do custo global de obtenção dos poliisoprenos a partir da referida fração C5 inicial.

De acordo com um outro aspecto da presente invenção, um processo de obtenção da referida fração C5 final enriquecida em isopreno e purificada que é utilizável para formar um meio para a polimerização seletiva do isopreno na presença do referido sistema catalítico, a partir da referida fração C5 inicial de craqueamento catalítico sobre leito fluido, compreende:

- uma desidrogenação que é aplicada a uma fração C5 intermediária, compreendendo metil butenos e proveniente da referida fração C5 inicial, e que produz a referida fração C5 final,

- uma purificação da referida fração C5 final assim obtida para a obtenção da referida fração C5 final e purificada que esteja praticamente isenta de alcinos di-substituídos, de alcinos verdadeiros (aí compreendidos vinilacetilênicos) e de ciclopentadieno,

e este processo de obtenção da referida fração C5 final e purificada é tal que a fração em massa dos referidos metil butenos na referida fração C5 intermediária é inferior a 30%.

Vantajosamente, a fração em massa dos referidos metil butenos na referida fração C5 intermediária é inferior ou igual a 20%.

Notar-se-á que esta fração em massa dos metil butenos nesta fração C5 intermediária (isto é, antes da desidrogenação) é extremamente reduzida, em relação às frações em massa em metil butenos próximas de 100% que caracterizam as frações C5 antes da desidrogenação utilizadas nos processos conhecidos de enriquecimento em isopreno das frações de craqueamento catalítico sobre leito fluido, para a polimerização seletiva do isopreno com um rendimento elevado em vista da obtenção de um poliisopreno com elevada taxa de encadeamentos cis-1,4.

De acordo com um outro aspecto da presente invenção, a

referida fração C5 intermediária é empobrecido em n-pentenos de tal modo que ela comporta os referidos n-pentenos de acordo com uma fração em massa inferior a 0,1%.

Notar-se-á que este empobrecimento em n-pentenos da fração C5 intermediária (precursores dos pentadienos-1,3 e-1,4) permite eliminar praticamente esses pentadienos-1,3 e -1,4 da fração C5 final.

Com efeito, de acordo com um outro aspecto da invenção, a fração C5 compreende o 1,3-pentadieno e o 1,4-pentadieno de acordo com as relações em massa (1,3-pentadieno/isopreno) e (1,4-pentadieno/isopreno) que devem ser inferiores ou iguais a 0,5% e 0,2%, respectivamente, para poder polimerizar seletivamente o isopreno a partir desta fração final com uma cinética de conversão satisfatória que esteja próxima daquela relativa à polimerização isolada do isopreno (isto é o meio de polimerização compreendendo unicamente o solvente e o isopreno) e obter um poliisopreno de viscosidade elevada análoga àquela do poliisopreno obtido isoladamente.

De acordo com uma outra característica da invenção, o referido processo de obtenção da referida fração C5 final enriquecida em isopreno compreende uma reação de hidrogenação catalítica, tal como uma hidrogenação catalítica, por meio de um catalisador à base de paládio, que é aplicado à referida fração C5 inicial e que produz a referida fração C5 intermediária.

De acordo com um outro aspecto da presente invenção, a relação em massa (metil butenos/ isopreno) na referida fração C5 final e purificada é igual ou superior a 50%.

De acordo com um outro aspecto da invenção, a relação em massa (mono-olefinas/ isopreno) na referida fração C5 final e purificada pode ser vantajosamente superior a 50%.

Para a obtenção da referida fração C5 final e purificada, a fração C5 final é submetida às operações de purificação compreendendo:

- uma destilação sobre o anidrido maleico para eliminar praticamente o ciclopentadieno residual,

- uma eliminação dos alcinos verdadeiros e dos alcinos di-substituídos por uma destilação sobre o hidreto de diisobutilalumínio (HDiBA), por uma reação de hidrogenação catalítica seletiva ou qualquer
5 outra operação conhecida pelo especialista, e

- em uma passagem no alumínio ou em uma peneira molecular para eliminar as impurezas polares residuais.

Notar-se-á que a fração C5 final e assim purificado
10 compreende notadamente, a título de metil butenos, o metil-2-buteno-2, e que ele compreende, além disso, quantidades mínimas:

- de alcinos di-substituídos, a relação em massa (alcinos di-substituídos/ isopreno) sendo preferivelmente inferior ou igual a 0,75.

- de alcinos verdadeiros, a relação em massa (alcinos
15 verdadeiros/ isopreno) na fração C5 final e purificada sendo preferência inferior ou igual a 15 ppm,

- de ciclopentadieno, a relação em massa (ciclopentadieno/ isopreno) nesta fração C5 e purificado sendo preferivelmente inferior ou igual
a 5 ppm.

20 A presente invenção tem igualmente por objeto um processo de obtenção de um homopolímero de isopreno que apresenta uma taxa de encadeamentos cis-1,4 igual ou superior a 98,0, que é tal que compreende a reação do referido sistema catalítico de acordo com a invenção em um meio de polimerização compreendendo o isopreno e pelo menos um metil buteno,
25 de maneira que a relação em massa (metil buteno(s)/ isopreno) seja igual ou superior a 50% e vantajosamente igual ou superior a 100%.

Notar-se-á que esta reação de polimerização pode ser empregada em um solvente hidrocarboneto inerte, ou ainda em massa, ou seja, sem solvente.

De acordo com um outro aspecto da invenção relativa a este processo de obtenção de um homopolímero de isopreno, o meio de polimerização compreende, pelo menos uma mono-olefina e a relação em massa (mono-olefina(s)/ isopreno) é superior a 50% neste meio de polimerização.

De acordo com uma outra característica preferível deste processo de obtenção de um homopolímero de isopreno de acordo com a invenção, os referidos metil butenos compreendem o 2-metil 2-butenos.

A título ainda mais preferível, a relação em massa (2-metil 2-butenos/ isopreno) no meio de polimerização é igual ou superior a 20% e, ainda mais preferivelmente, igual ou superior a 50%.

Notar-se-á que as frações C5 de craqueamento catalítico sobre leito fluido e as referidas frações C5 finais e purificadas de acordo com a presente invenção, que são provenientes das mesmas são caracterizadas pelo fato de que elas sempre compreendem 2-metil 2-butenos.

A título ainda mais preferível, os referidos metil butenos compreendem pelo menos o 2-metil 1-butenos e o 2-metil 2-butenos, a relação em massa (2-metil 1-butenos/ isopreno) e a relação em massa (2-metil 2-butenos/ isopreno) estando cada uma compreendida entre 20 e 60%.

De acordo com um outro aspecto deste processo de obtenção de um homopolímero de isopreno de acordo com a invenção, a fração em massa de isopreno no referido meio de polimerização é inferior a 30% e vantajosamente inferior ou igual a 10%.

De acordo com um modo preferível de emprego deste processo de obtenção de um homopolímero de isopreno de acordo com a invenção, o referido processo compreende as seguintes etapas;

(i) a obtenção, a partir de uma fração C5 inicial de craqueamento catalítico sobre leito fluido, de uma fração C5 intermediária compreendendo metil butenos de acordo com uma fração em massa inferior a

30% e vantajosamente inferior ou igual a 20%.

(ii) a obtenção de uma fração C5 final enriquecida em isopreno e purificado, utilizável para formar um meio para a polimerização seletiva do isopreno na presença do referido sistema catalítico, por uma desidrogenação aplicada à referida fração C5 intermediária, e

(iii) a obtenção do referido homopolímero de isopreno por reação da referida fração C5 final enriquecida e purificado com o referido sistema catalítico.

De acordo com um outro aspecto deste modo preferencial no qual o referido meio de polimerização é formado pela referida fração C5 final e purificada, a relação em massa (mono-olefinas/ isopreno) é superior a 50% neste meio de polimerização.

De acordo com uma outra característica deste modo preferencial, a referida etapa (i) compreende uma hidrogenação catalítica, tal como uma hidrogenação catalítica, por meio de um catalisador à base de paládio.

De acordo com um outro aspecto deste modo preferencial, a referida fração C5 intermediária é empobrecido em n-pentenos de tal modo que ele compreende os referidos n-pentenos de acordo com uma fração em massa inferior a 0,1%, e a referida fração C5 final compreende o 1,3-pentadieno e o 1,4-pentadieno, de acordo com as relações em massa (1,3-pentadieno/ isopreno) e (1,4-pentadieno/ isopreno) que deve ser respectivamente inferior ou igual a 0,5% e a 0,2% pelas razões precitadas.

De acordo com um outro aspecto deste modo preferencial, a referida fração C5 final e purificada compreende o isopreno de acordo com uma fração em massa inferior a 30% e vantajosamente inferior ou igual a 10%.

De acordo com um outro aspecto deste modo preferencial, a fração em massa (metil butenos/ isopreno) na referida fração C5 final e

purificada é igual ou superior a 50%.

De acordo com um exemplo preferencial de emprego do referido processo de obtenção de um homopolímero de isopreno, emprega-se a reação de polimerização do isopreno a uma temperatura inferior ou igual a 5°C, para que o referido homopolímero de isopreno apresente uma taxa de encadeamento cis-1,4, medida de acordo com as técnicas de ressonância magnética nuclear do carbono 13 ou de dosagem por meio infravermelho, que varia de 99,0% a 99,6%.

Reportar-se-á ao documento de patente WO-A-02/38635 em nome do requerente para uma descrição detalhada do emprego desta reação a uma temperatura inferior ou igual a 5°C.

Vantajosamente, obtêm-se poliisoprenos cujas taxas de encadeamentos cis-1,4 medidas por uma ou outra das técnicas precitadas, são iguais ou superiores a 99,3% e pertencem, ainda mais particularmente, a um domínio indo de 99,3% a 99,6%, quando a polimerização é realizada a uma temperatura indo de -55 °C a -20°C.

A título ainda mais vantajoso, obtêm-se poliisoprenos cujas taxas de cis-1,4, igualmente medidas por uma ou outra das técnicas precitadas, são iguais ou superiores a 99,5% e são, por exemplo, iguais a 99,6%, quando a polimerização é realizada a uma temperatura indo de -55 °C a -45°C.

De uma maneira geral, notar-se-á que a taxa particularmente elevada de encadeamentos cis-1,4 obtida para os poliisoprenos de acordo com a invenção é independente da quantidade utilizada do referido sistema catalítico.

De acordo com uma outra característica vantajosa da invenção, os homopolímeros de isopreno que são obtidos pelo referido processo apresentam viscosidades inerentes, medidas a 0,1g/dl no tolueno a 25°C, que são superiores a 3 dl/g, vantajosamente a 4 dl/g.

Notar-se-á que o sistema catalítico de acordo com a invenção apresenta a vantagem de conferir, à reação de polimerização do isopreno, praticamente uma mesma cinética vantajosa de conversão do isopreno e, aos poliisoprenos obtidos, praticamente os mesmos valores elevados de viscosidade inerente em taxas de conversão dadas, que o meio de polimerização comporta ou não os referidos metil butenos.

De acordo com uma característica preferencial do referido sistema catalítico de acordo com a invenção, a relação molar (agente de alquilação/ sal de terra rara) pertencem a um domínio indo de 1 a 2.

De acordo com uma outra característica preferencial do referido sistema catalítico de acordo com a invenção, o referido sal de terra rara é um tris[bis(-etil-hexil)fosfato] de terra(s) rara(s), tal como o tris[bis(-etil-hexil) fosfato] de neodímio.

De acordo com uma outra característica preferencial da invenção, o referido sistema catalítico atende a pelo menos uma das seguintes condições:

(a) o referido sistema catalítico compreende o referido ou os referidos metais de terra rara de acordo com uma concentração que pertence a um domínio indo de 0,01 a 0,06 mol/l,

(b) a relação molar (doador de halogênio/ sal de terra rara) varia de 2,0 a 3,5.

(c) a relação molar (monômero dieno conjugado/ sal de terra rara) varia de 15 a 70,

(d) o referido monômero dieno conjugado é o butadieno,

(e) o referido agente de alquilação é o hidreto de diisobutilalumínio, e

(f) o referido doador de halogênio é o cloreto de dietilalumínio.

A título de monômero dieno conjugado utilizável para “pré-

formar” o sistema catalítico de acordo com a invenção, pode-se citar o 1,3-butadieno, a título preferencial.

Pode-se igualmente citar o 2-metil 1,3-butadieno (ou isopreno), os 2,3-di (alquila em C1 a C5) 1,3-butadieno tais como, por exemplo, o 2,3 dimetil-1, 3-butadieno, o 2,3-dietil-1, 3-butadieno, o 2-metil 3-etil 1, 3-butadieno, o 2-metil 3-isopropil 1, 3-butadieno, o fenil 1, 3-butadieno, o 1, 3-pentadieno, 2, 4-hexadieno, ou qualquer outro dieno conjugado tendo entre 4 e 8 átomos de carbono.

De acordo com uma outra característica da invenção, o referido sal de terra rara é constituído de um pó não higroscópico tendo uma leve tendência a se aglomerar à temperatura ambiente.

De acordo com modo preferencial de realização da invenção, o solvente hidrocarboneto inerte no qual o referido sal de terra rara está em suspensão é um solvente alifático ou alicíclico de baixo peso molecular, tal como o ciclo-hexano, o metilciclo-hexano, o n-heptano, ou uma mistura desses solventes.

De acordo com um outro modo de realização da invenção, o solvente utilizado para a suspensão do sal de terra rara é uma mistura de um solvente alifático de alto peso molecular compreendendo um óleo parafínico, por exemplo, o óleo de vaselina, e de um solvente de baixo peso molecular tal como esses acima mencionados (por exemplo, o metilciclo-hexano).

Realiza-se esta suspensão procedendo-se a uma moagem dispersiva do sal de terra rara neste óleo parafínico, de modo a obter uma suspensão bastante fina e homogênea do sal.

Como indicado acima, o referido sistema catalítico compreende o metal de terra rara de acordo com uma concentração que pertence a um domínio indo de 0,01 a 0,06 mol/l, por exemplo, igual ou sensivelmente igual a 0,02 mol/l.

A título de agente de alquilação que responde a fórmula AlR_3

ou HAlR_2 utilizável no sistema catalítico de acordo com a invenção, pode-se citar os alquilalumínios tais como:

- trialquilalumínio, por exemplo, o triisobutilalumínio, ou
- hidretos de dialquilalumínio, por exemplo, o hidreto de diisobutilalumínio.

Notar-se-á que este agente de alquilação é preferivelmente constituído do hidreto de diisobutilalumínio (denominado HDiBA em seguida a presente descrição).

A título de doador de halogênio utilizável no sistema catalítico de acordo com a invenção, pode-se citar halogenetos de alquilalumínio, preferivelmente, o cloreto de dietilalumínio (denominado CDEA em seguida a presente descrição).

Como indicado acima, a relação molar (doador de halogênio/sal de terra rara) pode apresentar um valor indo de 2,0 a 3,5.

De acordo com a invenção, o processo de preparação do referido sistema catalítico consiste:

- em uma primeira etapa, realizar uma suspensão do referido sal no referido solvente,
- em uma segunda etapa, adicionar à suspensão o referido monômero dieno conjugado,
- em uma terceira etapa, adicionar o referido agente de alquilação à suspensão que compreende o referido monômero para a obtenção de um sal alquilado, e
- em uma quarta etapa, adicionar o referido doador de halogênio ao sal alquilado.

As características precitadas da presente invenção, assim como outras, serão melhor compreendidas na leitura da descrição seguinte de diversos exemplos de realização da invenção, dados a título ilustrativo e não limitativo.

I. Preparação de um sistema catalítico de acordo com a invenção:

1) Síntese de um sal de fosfato orgânico de neodímio de acordo com a invenção:

a) Síntese de uma solução aquosa de neodímio $\text{NaCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$:

5 Em um reator, introduz-se uma quantidade de Nd_2O_3 . Adiciona-se 31,25 kg de água desmineralizada por kg de Nd_2O_3 . Adiciona-se lentamente, a temperatura ambiente, 1,56 l de HCl concentrado a 36% em peso ($d = 1,18$) por kg de Nd_2O_3 .

10 A reação $\text{Nd}_2\text{O}_3 + 6 \text{HCl} + 9 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ é bastante exotérmica.

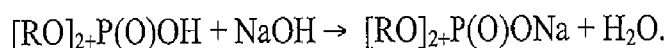
Quando todo o ácido clorídrico foi adicionado, leva-se a solução a ebulição sob agitação durante 30 minutos, para eliminar o excesso de HCl. A solução aquosa de NdCl_3 é límpida e de cor malva. Não sobra nenhum produto insolúvel (Nd_2O_3).

15 O pH da solução, medido a 25°C , é corrigido por adição de soda a 2 mol por litro. O pH final é de cerca de 4,5.

b) Síntese de um fosfato orgânico de sódio de fórmula $[\text{RO}]_{2+}\text{P}(\text{O})\text{ONa}$ (R=2-etil-hexil):

20 Em um reator vazio introduz-se 27,8 kg de água desmineralizada por kg de Nd_2O_3 da síntese do parágrafo a) acima. Dissolve-se 0,708 kg de NaOH em pastilhas por kg de Nd_2O_3 do referido parágrafo a). Em um outro reator adiciona-se, sempre por kg de Nd_2O_3 inicial, 10,4 l de acetona e 5,819 kg de um ácido fosfórico orgânico (o ácido bis(2-etil-hexil)fosfórico, descrito na obra "Aldrich", sob a referência 23,782-5).

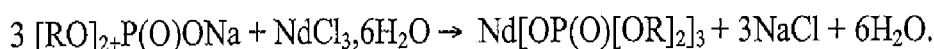
25 A temperatura ambiente, despeja-se a solução do referido ácido fosfórico orgânico na solução de NaOH. A reação é a seguinte:



Esta reação é levemente exotérmica, e obtém-se uma solução homogênea de cor clara. O pH da solução, medida a 25°C , é igual a 5,4.

c) Síntese de um sal fosfatado de neodímio de fórmula $[[RO]_{2+}P(O)O]_3$:

Despeja-se sob rápida agitação e a temperatura de 45°C a solução aquosa de $NdCl_3 \cdot 6H_2O$ obtida no parágrafo a) acima na solução de fosfato orgânico de Na obtido no parágrafo b) acima. A adição pode, de acordo com o caso, ser efetuada na ordem inversa. Forma-se imediatamente um precipitado branco bastante fino. Mantém-se a mistura obtida sob agitação durante 15 min, após a adição de todo o fosfato orgânico de Na;



Recupera-se por sedimentação o sal fosfatado de neodímio assim obtido e lava-o com uma mistura de 45 litros de água desmineralizada e 15 litros de acetona durante 15 minutos. O sal fosfatado de neodímio é em seguida recuperado por centrifugação.

O pH das águas “mães” está compreendido entre 2 e 3 a 25°C. Essas águas “mães” são incolores e límpidas. Na última água de lavagem, o teste analítico qualitativo dos cloretos é quase-negativo (a reação é: $NaCl + AgNO_3$ (meio HNO_3) $\rightarrow AgCl \downarrow + NaNO_3$).

Seca-se o sal de neodímio assim lavado em uma estufa a 60°C, a vácuo e com corrente de ar durante 72 horas.

2) Síntese de um sistema catalítico “pré-formado” de acordo com a invenção:

a) Composição do sistema catalítico:

O sistema catalítico compreende um sal fosfatado de neodímio tal como sintetizado de acordo com o parágrafo 1) acima, que está em suspensão em um solvente hidrocarboneto inerte de baixo peso molecular (constituído de metilciclo-hexano, “MCH”, em abreviação abaixo).

O sistema catalítico é caracterizado pelo fato pelas relações molares relativas seguintes, em relação ao sal de neodímio:



A concentração final em Nd do sistema catalítico é de 0,02 M.

b) Processo de síntese do sistema catalítico:

- Primeira etapa:

Em vista da obtenção do sistema catalítico, derramam-se 550 g de sal de neodímio, em pó, em um reator previamente limpo de suas
5 impurezas. Submete-se em seguida este sal a um borbulhamento com nitrogênio pelo fundo do reator, durante 15 min.

- Segunda etapa:

Introduz-se cerca de 90% (fração em massa) do solvente mencionado no parágrafo 2) acima no reator que contém o sal de neodímio, a
10 duração do contato do sal de neodímio com este solvente sendo de 30 min, a temperatura de contato sendo de 30°C.

- Terceira etapa:

Introduz-se em seguida, o butadieno no reator (de acordo com a relação sal/ butadieno de 1/30 mencionada no parágrafo 2)a) acima) a
15 temperatura de 30 °C, em vista da “pré-formação” do sistema catalítico.

- Quarta etapa:

Introduz-se em seguida no reator o HDiBA a título de agente de alquilação do sal de neodímio, de acordo com uma concentração de cerca de 1 M no MCH. A duração da alquilação é de 30 min. e a temperatura da
20 reação de alquilação é de 30°C.

- Quinta etapa:

Introduz-se em seguida no reator o CDEA a título de doador de halogênio, de acordo com uma concentração de cerca de 1 M no MCH. A temperatura do meio reacional é levada a 60°C.

25 - Sexta etapa:

Procede-se em seguida a uma “pré-formação” (ou envelhecimento) da mistura assim obtida mantendo-se esta temperatura de 60°C durante uma duração de 2 horas.

- Sétima etapa:

Obtém-se assim uma solução de sistema catalítico. Procede-se ao esvaziamento do reator e transfere-se esta solução em um frasco “Steinie” de 750 ml, previamente lavado, secado e submetido a um borbulhamento com nitrogênio.

- 5 Armazena-se por fim, a solução catalítica em atmosfera de nitrogênio em um congelador, a temperatura de -15°C .

A tabela 1 abaixo contém as características do sistema catalítico e seu processo de preparação.

Tabela 1:

	Sistema catalítico
Nd/Bd/HDiBA/CDEA	1/30/1,8/2,6
Solvatação (solvente/duração/temperatura)	MCH 30 min. 30°C
Volume MCH (litros)	20,5
Massa fosfato de Nd (g)	550
Massa de butadieno (g)	804
Alquilação (duração, temperatura)	30 min. 30°C
Volume HDiBA (ml)	1007
Título HDiBA (mol/l)	0,89
Envelhecimento CDEA (duração, temperatura)	2 horas 60°C
Volume CDEA (ml)	1310
Título CDEA (mol/l)	0,985

10 **II. Testes “testemunho” e de acordo com a invenção de polimerização de isopreno por meio do sistema catalítico preparado em parágrafo I.**

- O reator de polimerização é um frasco “Steinie” de 250 ml, que contém 10,2 g de isopreno e cuja estanqueidade é assegurada por um conjunto de tipo “junta-cápsula perfurada” permitindo a adição do referido sistema catalítico de acordo com a invenção com a ajuda de uma seringa.

15 A polimerização de isopreno é realizada em ciclo-hexano a 50°C sob atmosfera inerte de nitrogênio (o ciclo-hexano tendo sido previamente submetido a um borbulhamento com nitrogênio durante 10 min).

- 20 Os testes “testemunho” e de acordo com a invenção foram realizados usando 2,3 ml do referido sistema catalítico, seja uma quantidade

de base catalítica em neodímio de 450 micromols para 100 g de monômero isopreno (μMcm em resumo).

Além disso, usou-se, para estes testes, uma mesma relação em massa S/M (solvente / monômero isopreno) que é igual a 9 e uma mesma
5 fração em massa de isopreno em meio de polimerização que é igual a 10%.

Usou-se a acetilacetona como agente de parada de cada reação de polimerização (1 ml de uma solução de acetilacetona de concentração 1M no ciclo-hexano), e a N-1,3-dimetilbutil-N'-fenil-p-fenilenodiamina (6PPD em sigla) como agente de proteção (de acordo com uma concentração de 0,4 pce).

10 Depois, secou-se durante cerca de 18 h cada solução extraída em uma estufa a 60 °C sob vácuo (a uma pressão de 200 mm Hg), com uma leve corrente de nitrogênio.

A medida da taxa de conversão de isopreno em poliisopreno em função do tempo de reação descreve a cinética de polimerização para cada
15 teste “testemunho” e de acordo com a invenção.

A viscosidade inerente a 0,1 g/dl no tolueno, medida a 25 °C, caracteriza a macro-estrutura de cada poliisopreno obtido.

1). Teste de polimerização “testemunho” na ausência de metil buteno:

Usou-se, neste teste “testemunho” isopreno praticamente puro
20 tendo sido extraído classicamente em laboratório de uma fração C5 de vapo-
craqueamento de nafta, realizando-se:

- uma destilação da fração C5 inicial sobre o anidrido maleico para eliminar o ciclopentadieno residual, seguido
- por uma passagem em uma coluna de alumina para eliminar
25 as impurezas polares, e
- um borbulhamento com nitrogênio durante 10 min, logo antes da reação de polimerização.

Determinou-se, para técnica de cromatografia em fase aquosa (CPG, ver anexo 3), a fração em massa de isopreno extraído desta fração C5,

que é de 99,2%.

Para este teste “testemunho”, usou 15 ml de isopreno (seja 10,2 g) e 128 ml de ciclo-hexano a título de solvente de polimerização, de tal modo que fração em massa de isopreno no meio de polimerização seja
5 sensivelmente igual a 10%.

A tabela 2 abaixo detalha dos resultados obtidos para este teste “testemunho”.

Tabela 2

Tempo de polimerização (min.)	Taxa de conversão (%)	Viscosidade inerente (dl/g)
10	32	-
20	68	-
30	86	-
60	104	4,26

2) Teste de polimerização de acordo com a invenção na presença de metil

10 butenos:

Usou-se, neste teste de acordo com a invenção, um meio de polimerização compreendendo cerca de 10% de isopreno, 5% de 2-metil 1-buteno, 5% de 2-metil 2-buteno e 80% de ciclo-hexano (frações em massa).

Usou-se, neste teste, 15 ml (seja 10,2 g) de isopreno preparado
15 em II. 1) acima (puro a cerca de 99,2%) e 113 ml de ciclo-hexano.

O 2-metil 1-buteno utilizado é obtido por purificação, realizada por meio de uma passagem gota a gota em uma coluna de alumina, de um metil -2 buteno-1 puro, a cerca de 95% e comercializado pela Fluka. Usou-se 7,8 ml de 2-metil 1-buteno, seja 5,1 g.

20 O 2-metil 2-buteno utilizado é obtido por purificação, realizada por meio de uma passagem gota a gota em uma coluna de alumina, de 2-metil 2-buteno puro a cerca de 85% de 85% da empresa Fluka (este 2-metil 2-buteno foi dosado por cromatografia em fase gasosa a 93% de pureza). Usou-se 7,7 ml de 2-metil 2-buteno, seja igualmente 5,1 g.

25 A tabela 3 abaixo detalha os resultados obtidos para este teste de acordo com a invenção.

Tabela 3

Tempo de polimerização (min.)	Taxa de conversão (%)	Viscosidade inerente (dl/g)
10	25	-
20	57	-
30	77	-
60	101	4,42

3) Conclusões:

As tabelas 2 e 3 mostram que o sistema catalítico de acordo com a invenção, à base de um monômero dieno conjugado, de um sal de terra rara e de um ácido fosfórico orgânico em suspensão em um solvente hidrocarboneto inerte e saturado, de um agente de alquilação constituído de um alquil alumínio de fórmula AlR_3 ou $HAIR_2$ com uma relação molar (agente de alquilação/ sal) indo de 1 a 5, e de um doador de halogênio constituído de um halogeneto de alquil alumínio, permite polimerizar seletivamente o isopreno na presença de 2-metil 1-buteno e de 2-metil 2-buteno com uma relação em massa (metil butenos/ isopreno) igual a 100% (as relações em massa (2-metil 1-buteno/ isopreno) e (2-metil 2-buteno/ isopreno) sendo cada um de 50%), para a obtenção de um poliisopreno apresentando uma taxa de encadeamentos cis-1,4 igual ou superior a 98,0% e uma viscosidade inerente superior a 4,0 dl/g.

Nota-se que a cinética de conversão do isopreno em poliisopreno relativo ao teste de acordo com a invenção em presença de metil butenos está muito próxima da cinética relativa no teste “testemunho” sem metil buteno. Por outro lado, a viscosidade inerente do poliisopreno obtido no teste de acordo com a invenção está muito próxima da do poliisopreno obtido neste teste “testemunho”.

III. Obtenção de frações finais enriquecidas em isopreno de acordo ou não com a invenção, a partir de frações iniciais de craqueamento catalítico sobre leito fluido, para a polimerização seletiva de isopreno em presença do sistema catalítico do parágrafo I.

1). Exemplos de hidrogenações de frações iniciais A e B para a obtenção

de frações intermediárias de acordo ou não com a invenção, seguindo diversas taxas de hidrogenação:

5 Nesta primeira etapa de hidrogenação, submeteu-se uma fração bruta C5 inicial A ou B de craqueamento catalítico sobre leito fluido (ver composição da tabela 4 abaixo) a uma reação de hidrogenação, que se empregada de modo seguinte de acordo com um exemplo de realização da invenção.

10 Em um frasco de 750 ml são introduzidos 1 g de catalisador à base de paládio e de carbonato de cálcio (de fórmula Pd/CaCO₃ e contendo 5% de Pd em peso) e 100 ml de fração C5 inicial. O frasco sendo vedado sob uma pressão inicial de 4 bars de hidrogênio e sendo agitado a 25 °C, ajusta-se a pressão de hidrogênio a 4 bars o tempo todo durante 3 horas. O tempo de reação total é de 6 horas e 30 minutos.

15 Esta reação de hidrogenação tem notadamente por efeito hidrogenar os n-pentenos contidos na fração inicial de acordo com uma taxa de hidrogenação T determinada, de modo a reduzir a quantidade de n-pentenos na fração hidrogenada intermediária tendo em vista a segunda etapa de des- hidrogenação que tem, por efeito, transformar estes n-pentenos em pentadienos-1,3 e 1,4.

20 a) Fração inicial A e fração intermediária A1 de acordo com a invenção, hidrogenada de acordo com uma taxa T1:

25 A tabela 4 abaixo detalha a composição da referida fração C5 inicial A e da fração C5 intermediária A1 obtida seguindo o exemplo acima de reação de hidrogenação de acordo com uma taxa de hidrogenação T1 (as composições são expressas em frações em massa na fração correspondente em % ou em ppm, com 1 ppm = 1 parte por milhão = 10⁻⁴%).

Tabela 4

	Fração C5 inicial A	Fração C5 intermediária A1 (hidrogenação de acordo com uma taxa T1)
Isopreno	0,27%	não determinada
Isopentano	41,62%	46,83%
Pentano	4,54%	24,92%
Propeno	não determinada	não determinada
Buteno-1	0,04%	< 100 ppm
Buteno-2 (E)	0,18%	< 10 ppm
Buteno-2 (Z)	0,26%	< 10 ppm
2-penteno (E)	9,69%	750 ppm
2-penteno (Z)	5,19%	143 ppm
1-penteno	4,26%	70 ppm
2-metil 1-buteno	11,21%	1,28%
3-metil 1-buteno	1,69%	105 ppm
2-metil 2-buteno	16,39%	21,51%
1,4-pentadieno	92 ppm	< 10 ppm
1,3-pentadieno (E+Z)	0,30%	40 ppm
Ciclopentadieno	0,15%	não determinada
Soma metil butenos	29,29%	22,79%
Soma de n-pentenos	19,14%	963 ppm

Nota-se que a fração intermediária A1 obtida, que é destinada a ser submetida à reação de desidrogenação em vista de seu enriquecimento em isopreno, compreende uma fração em massa de metil butenos (menos de 30%), que é muito inferior à fração em massa próxima de 100% que é geralmente requerida para a desidrogenação, tendo em vista obter uma fração final utilizável para a homopolimerização do isopreno.

Nota-se, igualmente, que a hidrogenação permitiu empobrecer a fração inicial A em n-penteno antes da desidrogenação, de tal modo que a fração intermediária A1 compreende menos de 0,1% de n-pentenos, enquanto que a referida fração inicial A contém perto de 20%.

b) Fração inicial B e frações intermediárias B2 a B6 de acordo ou não com a invenção:

Submeteu-se uma outra fração C5 inicial B similar à fração C5 inicial A acima às reações de hidrogenação empregadas de um modo análogo e caracterizadas por outras taxas de hidrogenação de n-pentenos T2 a T5,

como ilustrado na tabela 5 abaixo.

Tabela 5:

	Fração B inicial	Fração B2 intermed.: taxa T2	Fração B3 intermed.: taxa T3	Fração B4 intermed.: taxa T4	Fração B5 intermed.: taxa T5	Fração B6 intermed.: taxa T6
1-penteno	4,20%	0,06%	0,02%	80 ppm	90 ppm	≈ 59 ppm
2-penteno (E+Z)	15,10%	4,40%	0,80%	0,34%	0,30%	≈ 9 ppm
2-metil 1-buteno	11,20%	1,70%	1,50%	1,10%	1,10%	0,70%
3-metil 1-buteno	1,60%	0,01%	0,01%	50 ppm	70 ppm	38 ppm
2-metil 2-buteno	16,70%	24,60%	23,10%	22,70%	22,50%	17,70%
isopentano	41,10%	44,20%	45,40%	46,30%	46,90%	51,60%
pentano	4,60%	20,00%	23,60%	24,30%	24,10%	24,70%
Soma de metil butenos	29,50%	26,31%	24,61%	23,81%	23,61%	18,40%
Soma dos n-pentenos	19,30%	4,46%	0,82%	0,35%	0,31%	≈ 68 ppm

Nota-se que cada uma das frações intermediárias B2 a B6 obtidas, destinadas a serem submetidas a uma desidrogenação tendo em vista seu enriquecimento em isopreno, compreende uma fração em massa de metil butenos (menos de 30%, até mesmo menos de 20% para a fração B6) muito inferior à fração em massa próxima de 100% geralmente requerida antes da desidrogenação, para obter uma fração final utilizável para homopolimerizar o isopreno.

Nota-se, igualmente, que a hidrogenação de acordo com as taxas T2 a T5, não permitiu empobrecer a fração inicial B em n-pentenos antes da desidrogenação de modo que cada fração intermediária compreende menos de 0,1% de n-pentenos. Conseqüentemente, as frações intermediárias B2 a B5 não são utilizáveis para a obtenção de frações finais de acordo com a invenção compreendendo, no máximo, 0,5% de 1,3-pentadieno e, no máximo, 0,2% de 1,4-pentadieno, condição necessária para poder polimerizar seletivamente o isopreno com uma cinética de conversão satisfatória próxima da relativa à polimerização isolada do

isopreno e obter um poliisopreno de viscosidade análoga à do poliisopreno obtido isoladamente.

Por outro lado, a hidrogenação da fração inicial B de acordo com a taxa T6 permitiu empobrecer esta em n-pentenos antes da desidrogenação, de modo que a fração intermediária B6, assim obtida, compreende menos de 0,1% de n-pentenos e é assim de acordo com a invenção.

2) Exemplos de desidrogenação das frações intermediárias A1, B5 e B6:

Dentre as frações intermediárias hidrogenadas A1 e B2 a B6, submeteu-se as frações intermediárias A1, B5 e B6 a desidrogenações por exemplo realizadas como a seguir.

a) Desidrogenação da fração intermediária A1 para obter a fração final A1' de acordo com a invenção:

Esta fração intermediária A1 é introduzida no reator contendo um leito catalítico de 140 ml aquecido a uma temperatura compreendida entre 600 °C e 700 °C, sob as correntes de vapor d'água e de nitrogênio pré-aquecidas a 650 °C.

As vazões da fração intermediária A1, do vapor d'água e do nitrogênio são respectivamente de 1,63 ml/min., 1460 ml/min. e 3,76 ml/min.

O leito catalítico é composto de óxido de ferro, de cromo e de carbonato de potássio e é comercializado por SHELL sob o nome «Shell 105».

Na saída do reator de após condensação da maior parte da água, os efluentes passam ao contato de um “circuito” de cloreto de cálcio e de um “circuito” de alumina, antes de serem condensados em um banho de “carbo-gelo” e de acetona (a cerca de - 60 °C).

A tabela 6 abaixo detalha a composição da fração final A1' assim obtida.

Tabela 6

	Fração A inicial	Fração A1 intermediária	Fração A1' final
Isopreno	0,27%	não determinada	11,0%
Isopentano	41,62%	46,83%	48,80%
Pentano	4,54%	24,92%	25,40%
Propeno	não determinada	não determinada	0,38%
Buteno-1	0,04%	< 100 ppm	1,48%
Buteno-2 (E)	0,18%	< 10 ppm	0,18%
Buteno-2 (Z)	0,26%	< 10 ppm	0,14%
2-penteno (E)	9,69%	750 ppm	220 ppm
2-penteno (Z)	5,19%	143 ppm	130 ppm
1-penteno	4,26%	70 ppm	147 ppm
2-metil 1-buteno	11,21%	1,28%	2,53%
3-metil 1-buteno	1,69%	105 ppm	0,54%
2-metil 2-buteno	16,39%	21,51%	4,10%
1,4-pentadieno	92 ppm	< 10 ppm	< 50 ppm
1,3-pentadieno (E+Z)	0,30%	40 ppm	530 ppm
Ciclopentadieno	0,15%	Não determinado	90 ppm
Soma metil butenos	29,29%	22,79%	7,17%
Soma n-pentenos	19,14%	963 ppm	497 ppm
Soma α-olefinas	17,20%	1,28%	4,93%
Soma β-olefinas	31,71%	21,51%	4,42%
Soma mono-olefinas	48,91%	22,79%	9,35%

Nota-se que a fração final A1' é notadamente caracterizada em que ela compreende:

- isopreno de acordo com uma fração em massa praticamente igual a 10%,
- metil butenos de acordo com uma relação em massa (metil butenos/ isopreno) de 65%,
- mono-olefinas de acordo com uma relação em massa (mono-olefinas/ isopreno) de 85%.

Nota-se, igualmente, que a etapa de hidrogenação, para a redução significativa da taxa de n-pentenos que ela acarreta, permite minimizar a taxa de pentadienos na fração final A1'. Com efeito, as relações em massa (1,3-pentadieno/ isopreno) e (1,4-pentadieno/ isopreno) são respectivamente inferiores a 0,5% e a 0,2% na fração final A1', o que torna esta utilizável após purificação (destinada a eliminar as alcinos di-substituídos, as alcinos verdadeiros e o ciclopentadieno), para a polimerização seletiva do isopreno.

3. Polimerização do isopreno contido na fração final A'1 por meio do sistema catalítico “pré-formado” de acordo com a invenção

a) Purificação da fração final A'1 antes da polimerização:

5 Usa-se 1100 ml da fração final A'1 antes da purificação que é submetida em uma primeira etapa a uma destilação sobre anidrido maleico nas condições seguintes:

- coluna a destilar: 20 patamares teóricos
 - taxa de refluxo: 5
 - anidrido maleico/ciclopentadieno: 30 (relação molar), seja 3
- 10 g de anidrido maleico
- colocação em contato do anidrido maleico e da fração: uma noite em temperatura ambiente

E em uma segunda etapa, a uma eluição sobre coluna de alumina contendo 250-300 cm³ de alumina regenerada, mantida sob

15 nitrogênio, com duas passagens sucessivas, gota a gota lenta (100 ml/h).

b) Polimerização do isopreno contido nesta fração final A'1 purificada:

Procede-se à polimerização da fração final A'1 contendo 3,42 g de isopreno com a ajuda do sistema catalítico “pré-formado” de acordo com a invenção, descrito em I-2) a), operando-se de acordo com o processo e as

20 condições descritas em II, fora o fato de que se usa uma quantidade de base catalítica em neodímio de 1170 micromoles para 100 gramas de monômero isopreno e que se opera a polimerização durante 220 minutos.

A tabela 7 abaixo detalha os resultados obtidos para este teste de acordo com a invenção.

25 Tabela 7

Tempo de polimerização (min)	Taxa de conversão (%)	Viscosidade inerente (dl/g)
15	25	
30	40	
50	56	
80	72	
120	83	
220	97	4,86

A taxa de cis medida por análise RMN de carbono 13 do poliisopreno é de 98,1%.

Índice de polidispersidade medido por SEC: 2,6

c) Desidrogenações da fração intermediária B5 para obter três frações finais

5 B5', B5'' e B5''' não de acordo com a invenção:

A tabela 8 seguinte detalha as composições de três frações finais B5', B5'', B5''' respectivamente obtidas por desidrogenações aplicadas à fração intermediária B5 acima citada de acordo com III.2) a) acima, em três temperaturas de 625 °C, 650 °C e 675 °C.

10 **Tabela 8**

	Fração B inicial	Fração B5 intermediária: hidrogenação de acordo com a taxa T5	Fração B5' final: desidrogen. a 625 °C	Fração B5'' final: desidrogen. a 650 °C	Fração B5''' final: desidrogen. a 675 °C
isopreno		não determinada	13,00%	12,60%	12,60%
1-penteno	4,20%	90 ppm	0,04%	0,02%	0,03%
2-penteno (E+Z)	15,10%	0,30%	0,11%	0,08%	0,08%
1,4-pentadieno/ isopreno			0,06%	0,06%	0,06%
1,3-pentadieno/ isopreno			1,40%	1,20%	0,90%
2-metil 1-buteno	11,20%	1,10%	2,80%	2,30%	1,80%
3-metil 1-buteno	1,60%	70 ppm	0,50%	0,50%	0,30%
2-metil 2-buteno	16,70%	22,50%	4,70%	3,70%	2,80%
isopentano	41,10%	46,90%	44,60%	44,80%	44,70%
pentano	4,60%	24,10%	25,80%	24,40%	24,90%
Soma metil butenos	29,50%	23,61%	8,00%	6,50%	4,90%
Soma n-pentenos	19,30%	0,31%	0,15%	0,10%	0,11%

Nota-se que cada fração final B5', B5'', B5''' compreende isopreno de acordo com uma fração em massa inferior a 15% e que a relação em massa (metil butenos/ isopreno) no interior das frações finais B5' e B5'' é de cerca de 60% e 50%, respectivamente.

15 Por outro lado, como enunciado em III.2) acima, a etapa de hidrogenação, para a redução insuficiente da taxa de n-pentenos que ela acarreta, só permite obter uma relação (1,3-pentadieno/ isopreno) nas frações finais B5', B5'', B5''' no máximo igual a 0,5%.

d) Desidrogenações da fração intermediária B6 para obter três frações finais B6', B6'' e B6''' de acordo ou não com a invenção:

A tabela 9 seguinte detalha as composições das frações finais de acordo com a invenção B6', B6'', B6''' respectivamente obtidas pelas desidrogenações aplicadas à fração intermediária B6 de acordo com III.2) a) acima, em temperaturas de 600, 625 e 650 °C.

Tabela 9:

	Fração B inicial	Fração B6 intermediária	Fração B6' final: desidrogen. a 600 °C	Fração B6'' final: desidrogen. a 625 °C	Fração B6''' final: desidrogen. a 650 °C
isopreno		não determinada	9,70%	10,10%	10,30%
1-penteno	4,20%	≈ 59 ppm	143 ppm	133 ppm	154 ppm
2-penteno (E+Z)	15,10%	≈ 9 ppm	335 ppm	358 ppm	398 ppm
1,4-pentadieno/ isopreno			0,02%	0,03%	0,03%
1,3-pentadieno/ isopreno			0,50%	0,60%	0,70%
2-metil 1-buteno	11,20%	0,70%	2,50%	2,20%	1,80%
3-metil 1-buteno	1,60%	38 ppm	0,50%	0,50%	0,30%
2-metil 2-buteno	16,70%	17,70%	4,30%	3,70%	2,90%
isopentano	41,10%	51,60%	50,10%	49,50%	48,90%
pentano	4,60%	24,70%	25,50%	25,30%	25,60%
Soma metil butenos	29,50%	18,40%	7,30%	6,40%	5,00%
Soma n-pentenos	19,30%	≈ 68 ppm	478 ppm	491 ppm	552 ppm
Soma α-olefinas	17,00%	0,70%	3,00%	2,70%	2,10%
Soma β-olefinas	31,80%	17,70%	4,30%	3,70%	2,90%
Soma mono-olefinas	48,80%	18,40%	7,30%	6,40%	5,00%

Nota-se que cada fração final B6', B6'' e B6''' é caracterizada em que ela compreende isopreno de acordo com uma fração em massa

praticamente igual ou inferior a 10%.

Nota-se, igualmente, que as frações finais B6', B6'', compreendem metil butenos de acordo com uma relação em massa (metil butenos/ isopreno) praticamente igual ou superior a 50%.

5 Mas, nota-se que apenas a fração final B6' (caracterizada por uma temperatura de desidrogenação de 600 °C) é utilizável para polimerizar seletivamente o isopreno com uma cinética de conversão satisfatória próxima da relativa à polimerização isolada do isopreno e para obter um poliisopreno de viscosidade elevada análogo ao do poliisopreno obtido isoladamente, do
10 fato de que apenas esta fração B6' de acordo com a invenção é caracterizado por uma relação (1,3-pentadieno/ isopreno) inferior ou igual a 0,5%.

IV. Exemplo comparativo não de acordo com a invenção de uma fração C' enriquecida em isopreno por desidrogenação, a partir de uma fração inicial C de craqueamento catalítico sobre leito fluido, sem hidrogenação desta fração inicial C:

15 Procedede-se diretamente a uma desidrogenação catalítica de uma fração C5 inicial C de modo descrito em III.2 a) acima, para a obtenção de uma fração C5 final C enriquecida em isopreno.

20 A tabela 10 abaixo detalha as composições respectivas destas frações C e C'.

Tabela 10

	Fração C5 inicial C	Fração C5 desidrogen. C'
Isopreno	0,41%	15,05%
Isopentano	42,98%	40,61%
2-penteno (E+Z)	14,38%	2,80%
1-penteno	4,86%	0,85%
2-metil 1-buteno	11,51%	3,39%
3-metil 1-buteno	2,47%	0,78%
2-metil 2-buteno	14,41%	5,24%
1,4-pentadieno	0,02%	0,21%
1,3-pentadieno (E+Z)	0,39%	4,6%
Ciclopentadieno	0,21%	0,31%
Soma metil butenos	28,39%	9,41%
Soma n-pentenos	19,24%	3,65%

Nota-se que a ausência de hidrogenação prévia da fração

inicial C antes da etapa de desidrogenação conduz à obtenção de uma fração em massa bem mais elevada de 1,3-pentadieno na fração C' desidrogenada (4,6% em vez do limite superior admissível de acordo com a invenção de 0,5%), o que não permite polimerizar seletivamente o isopreno a partir desta
5 fração C' e por meio do sistema catalítico do item I, com uma cinética de conversão satisfatória que seja próxima da relativa à polimerização isolada de isopreno (isto é, o meio de polimerização compreendendo apenas o solvente ciclo-hexano e o isopreno), nem obter um poliisopreno de viscosidade elevada que seja análogo ao do poliisopreno obtido isoladamente.

10

ANEXO 1:

Determinação da microestrutura dos poliisoprenos.

Pela técnica de ressonância magnética nuclear de carbono 13 (análise RMN¹³C):

a) Preparação das amostras:

15

2 g de poliisopreno são extraídos com acetona em refluxo durante 8 h. O poliisopreno extraído é, em seguida, secado em temperatura ambiente e sob vácuo durante 24 h. Depois, este poliisopreno secado é retomado em solução em clorofórmio. A solução de poliisopreno é filtrada e o solvente eliminado em evaporador giratório durante 4 h (a temperatura do
20 banho é de 40 °C).

Para a análise, solubiliza-se cerca de 600 mg de poliisopreno assim preparado em CDCl₃ (2 ml) diretamente em um tubo RMN¹³C.

b) Características da aparelhagem:

25

- Espectrofotômetro comercializado sob a denominação «BRUKER AM250».

- Frequência de ressonância (SFO) = 62,9 MHz.

- Programa de impulsos: INVGATE.AU (supressão do efeito «NOE» para a análise quantitativa em RMN do ¹³C).

- Duração de impulso: 9 μs (90°).

- Duração de relaxamento: 10 s.
- Número de transitórios acumulados (NS) = 8192.

c) Atribuição dos picos do espectro

A identificação dos picos foi feita de acordo com:

- 5 Quang Tho Pham, R. Petiaud, H. Waton, M. F. Llauro Darricades, "*Proton and NMR Spectra of Polymers*", 1991, Penton Press.

d) Método de integração:

- Sem motivos, 1-2 detectados.
 - A relação entre as taxas de 3-4 e de 1-4 é determinada com a
- 10 ajuda de carbonos etilênicos. O teor em encadeamentos 1-4 trans e 1-4 cis no poliisopreno é calculado com os carbonos alifáticos.

ANEXO 2:

Determinação da distribuição das massas moleculares dos elastômeros obtidos pela técnica de cromatografia de exclusão por tamanho (SEC)

15 a) Princípio da medida:

A cromatografia de exclusão por tamanho ou SEC (size exclusion chromatography) permite separar fisicamente as macromoléculas de acordo com seu tamanho no estado intumescido sobre colunas cheias de fase estacionária porosa. As macromoléculas são separadas por seu volume

20 hidrodinâmico, sendo as mais volumosas eluídas em primeiro lugar.

Sem ser um método absoluto, a SEC permite apreender a distribuição das massas moleculares de um polímero. A partir dos produtos padrões comerciais, as diferentes massas médias em número (Mn) e em peso (Mw) podem ser determinadas e o índice de polidispersidade calculado ($I_p =$

25 M_w/M_n).

b) Preparação do polímero:

Não se tem um tratamento particular da amostra de polímero antes da análise. Esta é simplesmente solubilizada em tetraidrofurano a uma concentração de cerca de 1 g/l.

c) Análise SEC:

A aparelhagem utilizada é uma cromatográfico «WATERS», modelo 150C». O solvente de eluição é o tetraidrofurano, a vazão de 0,7 ml/min, a temperatura do sistema de 35 °C e a duração da análise de 90 min.

- 5 Usa-se um jogo de quatro colunas em série, de denominações comerciais «SHODEX KS807», «WATERS tipo STYRAGEL HMW7» e dois «WATERS STYRAGEL HMW6E».

O volume injetado da solução da amostra de polímero é de 100 µl. O detector é um refratômetro diferencial «WATERS modelo RI32X» e o programa de exploração dos dados cromatográficos é o sistema «WATERS MILLENIUM» (versão 3.00).

ANEXO 3:**Determinação das composições das frações C5 por cromatografia em fase gasosa (CPG).**15 a) Análise CPG / FID:

A análise de cada fração C5 é efetuada a partir do volume injetado de 0,2 µl sem diluição anterior, a fim de não saturar a resposta do detector à ionização de chama (FID) que é usada.

b) Condições cromatográficas utilizadas:

20 Cromatógrafo HP6890

Gás vetor: nitrogênio

Vazão constante: 0,7 ml/min.

Modo de injeção: «split»

Relação de «split»: 50/1

25 Temperatura do injetor: 250 °C

Volume injetado: 0,2 µl

Coluna HP1: fase 100% de metil polissiloxano

comprimento: 60 m

diâmetro interno: 0,32 mm

espessura da película: 1 μm

Programação da temperatura: T1 = 15 °C

D1 = 20 min.

P1 = 20 °C/min.

5 T2 = 280 °C

D2 = 4 min.

Temperatura do detector FID: 300 °C.

c) Resultados:

10 Foi realizada uma análise semi-quantitativa calculando-se a proporção relativa das áreas de pico de cada cromatograma, para obter uma divisão. Não se levou em conta as diferenças de respostas dos compostos eluídos, o detector FID não detectando os sinais devido à presença dos compostos não eluídos e eluídos.

15 A proporção em % de um composto i é dada pela expressão seguinte:

$$\% i = A_i / \sum A_i \times 100$$

com A_i = área relativa ao composto i, e

$\sum A_i$ = soma de todos os compostos i eluídos (identificados e não identificados).

REIVINDICAÇÕES

1. Processo de obtenção de uma fração C5 final enriquecida em isopreno e purificada a partir de uma fração C5 inicial de craqueamento catalítico sobre leito fluido, a referida uma fração C5 final enriquecida em isopreno e purificada é utilizável para formar um meio para a polimerização seletiva do isopreno na presença de um sistema catalítico à base de um dieno conjugado, de um sal de terra rara de um ácido fosfórico orgânico em suspensão em um solvente hidrocarboneto inerte e saturado, de um agente de alquilação constituído de um alquilalumínio de fórmula AlR_3 ou $HAlR_2$, no qual Al representa um átomo de alumínio, H representa um átomo de hidrogênio e os radicais R, idênticos ou diferentes, lineares ou ramificados, representam grupos hidrocarbonetos tendo de 1 a 8 átomos de carbono, tal que a relação molar (agente de alquilação/ sal) varia de 1 a 5, e de um doador de halogênio constituído de um halogeneto de alquilalumínio, caracterizado pelo fato de compreender:
- uma reação de hidrogenação catalítica da referida fração C5 inicial compreendendo metil butenos por meio de um catalisador à base de paládio que produz uma fração C5 intermediária compreendendo os n-pentenos de acordo com uma fração em massa inferior a 0,1% e os metil butenos;
 - uma reação de desidrogenação da referida fração C5 intermediária, compreendendo metil butenos e que produz a referida fração C5 final, e
 - uma purificação da referida fração C5 final assim obtida para a obtenção da referida fração C5 final e purificada que seja praticamente isenta de alcinos di-substituídos, de alcinos verdadeiros e de ciclopentadieno.
2. Processo de obtenção da referida fração C5 final e purificada a partir da referida fração C5 inicial de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a fração em massa dos referidos metil

butenos na referida fração C5 intermediária é inferior ou igual a 20%.

3. Processo de obtenção da referida fração C5 final e purificada a partir da referida fração C5 inicial de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que a referida fração C5 final e purificada
5 compreende o isopreno de acordo com uma fração em massa inferior a 30%.

4. Processo de obtenção da referida fração C5 final e purificada a partir da referida fração C5 inicial de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo fato de que a referida fração C5 final e purificada
10 compreende o isopreno de acordo com uma fração em massa igual ou inferior a 10%.

5. Processo de obtenção da referida fração C5 final e purificada a partir da referida fração C5 inicial de acordo com uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que a referida fração C5 final e purificada compreende o 1,3-pentadieno e o 1,4-pentadieno de
15 acordo com as relações em massa (1,3-pentadieno/isopreno) e (1,4-pentadieno/isopreno) que são respectivamente inferiores ou iguais a 0,5% e 0,2%

6. Processo de obtenção da referida fração C5 final e purificada a partir da referida fração C5 inicial de acordo com uma das
20 reivindicações precedentes, a referida fração C5 final e purificada compreendendo mono-olefinas, caracterizado pelo fato de que a relação em massa (mono-olefinas/ isopreno) é superior a 50% na referida fração C5 final e purificada.

RESUMO

“PROCESSOS DE OBTENÇÃO DE UMA FRAÇÃO C5 FINAL ENRIQUECIDA EM ISOPRENO E PURIFICADA A PARTIR DE UMA FRAÇÃO C5 INICIAL DE CRAQUEAMENTO CATALÍTICO SOBRE LEITO FLUIDO E DE OBTENÇÃO DE UM HOMOPOLÍMERO DE ISOPRENO”

A presente invenção refere-se a um processo de obtenção, a partir de uma fração C5 inicial “FCC”, de uma fração C5 final enriquecida em isopreno e purificada que é utilizável para a polimerização seletiva do isopreno, e um processo de obtenção de um homopolímero de isopreno a partir de um meio de polimerização compreendendo o isopreno e pelo menos um metil buteno, tal como a referida fração C5 “FCC” enriquecida em isopreno e purificada. O processo de obtenção, a partir da fração C5 inicial, da fração final compreende uma etapa de desidrogenação aplicada a uma fração C5 intermediária, compreendendo metil butenos e proveniente da fração inicial, e que produz a fração final, e uma purificação da fração final assim obtida para obter a fração final e purificada praticamente isenta de alcinos disubstituídos, de alcinos verdadeiros e de ciclopentadieno, e a fração em massa de metil butenos na fração intermediária é de $< 30\%$. O processo de obtenção de um homopolímero de isopreno de acordo com a invenção compreende a reação, em presença de isopreno, e de pelo menos um metil buteno, a relação em massa (metil buteno (s) / isopreno) sendo de $\geq 50\%$, de um sistema catalítico à base de um dieno conjugado, de um sal de terra rara de um ácido fosfórico orgânico em suspensão, de um agente de alquilação, a relação molar (agente de alquilação / sal) indo de 1 a 5, e de um doador de halogênio.