

DESCRIÇÃO
DA
PATENTE DE INVENÇÃO

N.º 96.496 C

REQUERENTE: MOBIL OIL CORPORATION,
norte-americana, industrial, com sede em 3225 Gallows
Road, Fairfax, Virginia 22037, Estados Unidos da
América

EPÍGRAFE: "PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE UMA COMPOSIÇÃO CATALÍTICA
DE HIDROGENAÇÃO SELECTIVA DE OLEFINAS CONTENDO UM COM-
POSTO DE METAL DE TRANSIÇÃO E UM AGENTE DE REDUÇÃO
ORGANOMETÁLICO"

INVENTORES: "THOMAS SMITH COOLBAUGH, FREDERIK CHARLES LOVELESS
e DEMETREOS NESTOR MATHEWS, todos residentes nos
Estados Unidos da América

Reivindicação do direito de prioridade ao abrigo do artigo 4.º da Convenção de Paris
de 20 de Março de 1883.

1990/01/16; US; N.º. 466.136

al:8
16. JAN. 1981

1

-- R E S U M O --

"PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE UMA COMPOSIÇÃO CATALÍTICA DE
HIDROGENAÇÃO SELECTIVA DE OLEFINAS CONTENDO UM COMPOSTO DE
METAL DE TRANSIÇÃO E UM AGENTE DE REDUÇÃO ORGANOMETÁLICO"

5

10

A invenção refere-se a uma composição cata-
lítica de hidrogenação altamente selectiva sintetizada pela
adição de um agente de redução organometálico, por exemplo,
triethylalumínio, a um composto de metal de transição por exem-
plo, octoato de níquel (II). A composição catalítica é sinte-
tizada tanto pela adição do agente de redução organometálico
ao composto de metal de transição, por essa ordem, tão rápi-
do quanto possível, como pela adição do agente de redução e
do composto de metal de transição, separadamente mas em si-
multâneo, em proporções molares substancialmente constantes
no caso de síntese catalítica. A composição catalítica é subs-
tancialmente mais selectiva na hidrogenação das ligações du-
plas dos polímeros di-substituídos simetricamente e mono-sub-
stituídos, na presença de ligações duplas di-substituídas
assimetricamente e ligações duplas possuindo três ou mais
substituintes e substancialmente mais estável durante perío-
dos de tempo contínuos, em condições ambientais do que os ca-
talisadores conhecidos do estado da técnica.

15

20

25

30

35



16. JAN. 1991

1

5

10

15

20

25

30

35

Esta invenção refere-se a um processo de síntese de um catalisador de hidrogenação selectiva e a um processo para o utilizar. Mais particularmente, a invenção refere-se a um processo de síntese de uma composição catalítica homogénea altamente selectiva que provoca a hidrogenação selectiva de polímeros possuindo ligações duplas residuais que são mono-substituídas e/ou simetricamente di-substituídas na presença de polímeros possuindo ligações duplas residuais que são assimetricamente di-substituídas ou que possuem três ou mais substituintes. A invenção refere-se também a um método de síntese catalítica e a um processo de hidrogenação selectiva conduzido na presença do catalisador.

Vários processos foram propostos para hidrogenação de polímeros contendo insaturação etilénica (isto é, contendo ligações duplas residuais). Antes da hidrogenação, os polímeros podem conter insaturação etilénica simples como se descreveu, por exemplo, na patente Americana US-A-3465063, ou uma combinação de insaturação etilénica e aromática, tal como se descreveu na patente Americana US-A-3700748. Os processos de hidrogenação do estado da técnica hidrogenaram tanto uma porção significativa de polímeros insaturados etilénicamente simples como uma porção significativa de uma insaturação etilénica na presença de uma insaturação aromática que ficou substancialmente não hidrogenada. Os catalisadores conhecidos que hidrogenaram selectivamente a insaturação etilénica na presença de insaturação aromática não foram capazes de hidrogenar selectivamente um tipo de insaturação etilénica na presença de um tipo dissimilar de insaturação etilénica, por exemplo, não foram capazes de hidrogenar selectivamente



16 JAN 1991

1 te polímeros possuidores de ligações duplas residuais que fo
ram mono-substituídas e/ou simetricamente dissubstituídas na
presença de polímeros possuidores de ligações duplas resi-
5 duais que foram dissubstituídas assimetricamente, por exem-
plo vinilideno.

Há, porém, exemplos na literatura que descre-
vem que a selectividade de hidrogenação entre tipos dissimila-
res de insaturação etilénica pode ser atingida, por exemplo,
Sloan et al., Journal of American Chemical Society, 1963,
10 85: 4014 - 4018 e Kroll, Journal of Catalysis, 1969, 15: 281-
288. De modo semelhante, Falk, Journal of Polymer Science:
Part A-1, Volume 9, 2617-2623 (1971) descreve um método de
hidrogenar selectivamente unidades de 1,4-polibutadieno na
presença de unidades de 1,4-poli-isopreno. Mais particular-
15 mente, Falk descreve a hidrogenação selectiva do segmento do
bloco 1,4-polibutadieno no copolímero em bloco de 1,4-polibu-
tadieno- 1,4-poli-isopreno- 1,4-polibutadieno e em copolíme-
ros ao acaso de 1,3-butadieno e 1,3-isopreno com 1,4-microes-
trutura predominante de ambos os monómeros polimerizados. A
20 hidrogenação selectiva é conduzida na presença de hidrogénio
e prepara-se um catalisador pela reacção de compostos organo-
-alumínio ou lítio com sais de metal de transição do ácido
2-etil-hexanoico.

Falk, Die angewandte Chemie 21 (1972) 17-23
(Nº. 286) descreve a hidrogenação selectiva de segmentos de
25 1,4-polibutadieno num copolímero em bloco de 1,4-polibutadie-
no-1,4-poli-isopreno-1,4-polibutadieno.

EP-A-0315280 descreve um método de hidrogenar
selectivamente um polímero preparado a partir de, pelo menos,
dois conjugados diolefinas diferentes. Uma das duas diolefi-
30 nas é mais substituída nos átomos de carbono 2,3 e/ou 4 e
produz uma ligação dupla tri- ou tetra-substituída após poli-
merização. A hidrogenação selectiva é conduzida em condições
tais como para hidrogenar a insaturação etilénica incorporada
no polímero a partir da diolefina conjugada menos substituí-
35 da, enquanto deixa insaturada, pelo menos, uma porção de tri-

16. JUN 1991

1 ou tetra insaturação etilénica incorporada no polímero pela
diolefina conjugada mais substituída.

5 Mohajer et al., Hydrogenated linear block
copolymers of butadiene and isoprene: effects of variation
of composition and sequence architecture on properties, 23
polymer 1523-1535 (September 1982) descreve essencialmente o
butadieno-isopreno-butadieno (HBIB) completamente hidrogena-
do, copolímeros HIBI e HBI em bloco em que o butadieno tem
predominantemente a micro-estrutura 1,4-.

10 Kuraray KK, pedido de patente Japonesa pu-
blicada Nº. JP-328729, descreve uma composição de resina que
compreende 70-99% em peso de uma poliolefina (de preferência
polietileno ou polipropileno) e 1-30% em peso de um copolíme-
ro obtido por hidrogenação de, pelo menos, 50% da ligação
15 insaturada de um copolímero isopreno/butadieno.

Porém, os catalisadores de hidrogenação do
estado da técnica não foram capazes de hidrogenar selectiva-
mente polímeros possuindo ligações duplas residuais que são
mono-substituídas e/ou dissustituídas simetricamente na pre-
20 sença de ligações duplas residuais que são dissustituídas
assimetricamente, isto é, vinilideno.

Por consequência, é objectivo principal da
presente invenção, proporcionar um catalisador de hidrogena-
ção altamente selectivo, substancialmente homogéneo possuín-
do capacidade de armazenamento grande e selectividade de hi-
drogenação para ligações duplas residuais de polímeros que
são mono-substituídas e/ou simetricamente dissustituídas na
presença de ligações duplas residuais que são dissustituí-
das assimetricamente e/ou possuem três ou mais substituintes.

De acordo com um aspecto da invenção pro-
porcionou-se um método de síntese de uma composição de cata-
lisador de hidrogenação selectiva compreendendo a adição
substancial em simultâneo de um agente de redução organometá-
lico a um composto de metal de transição de forma que a pro-
porção molar do agente de redução para o composto de metal
35 de transição é mantida substancialmente constante durante o

16. JAN 1997

1 tempo da adição .

De acordo com um outro aspecto da invenção proporcionou-se um método de síntese de uma composição catalítica de hidrogenação selectiva compreendendo a adição de
5 um agente de redução organometálico a um composto de metal de transição , na ordem indicada, tão rápido quanto possível para formar a composição catalítica.

O agente de redução organometálico pode ser qualquer ou uma combinação de compostos dos elementos do Grupo Ia, IIa, IIb, IIIa, ou IVa da tabela Periódica de elementos, publicada em Lange's Handbook of Chemistry (13 th Edition, 1985) McGraw-Hill Book Company, New York (John A. Dean, editor), tal como um composto alquílico, hídrido ou alquil-
10 halo dos elementos mencionados atrás. O agente de redução organometálico e o composto de metal de transição são de preferência utilizados como soluções em solventes apropriados.

Como se discutiu atrás, o agente de redução organometálico é qualquer um ou uma combinação de quaisquer materiais utilizados de modo comum para activar os componentes catalíticos de polimerização de olefinas Ziegler-Natta
20 contendo, pelo menos, um composto de elementos dos grupos Ia, IIa, IIb, IIIa ou IVa da Tabela Periódica de Elementos. Exemplos desses agentes de redução são os alquilos de metais, hidretos de metal, hidretos de alquilmetal, haletos de alquilmetal e alcóxidos de alquilmetal tais como compostos de alquil-lítio, compostos de dialquil zinco, compostos de trialquilboro, compostos de trialquil alumínio, haletos e hidretos de alquilalumínio e compostos de tetralquilgerânio . Pode-se utilizar misturas de agentes de redução. Exemplos específicos de agentes de redução eficazes incluem n-butil lítio, dietilzinco, di-n-propil zinco, trietilboro, etóxido de dietilalumínio, trietilalumínio, trimetilalumínio, tri-isobutilalumínio, tri-n-hexil alumínio, dicloreto de etilalumí
25 nio, dibrometo e di-hidreto, dicloreto de isobutil alumínio, dibrometo e di-hidreto , cloreto de dietilalumínio brometo e hidreto, cloreto de di-n-propilalumínio, brometo e hidreto,
30
35

16. JAN. 1990

1 cloreto de di-isobutilalumínio, brometo e hidreto, tetrametil
germânio e tetraetil germânio.

Agentes de redução organometálicos preferidos
nesta invenção são os alquil metais do grupo IIIa e os hale-
5 tos de dialquil metal possuindo 1 a 20 átomos de carbono por
radical alquilo. De preferência, o agente de redução é um com-
posto de trialquil alumínio possuindo 1 a 6 átomos de carbo-
no por radical alquilo. Outros agentes de redução que podem
ser utilizados são descritos na patente Americana US-A-
10 3787384, coluna 4, linha 45 a coluna 5, linha 12; e na paten-
te Americana US-A-4148754 coluna 4, linha 56 a coluna 5, li-
nha 59. Os agentes de redução particularmente preferidos são
os alquil metais ou derivados de hidreto de um metal dos gru-
pos Ia, IIIa da tabela Periódica de Elementos, tais como n-bu-
15 til lítio, sec-butil lítio, n-hexil lítio, fenil-lítio, trie-
til alumínio, tri-isobutil alumínio, trimetil alumínio, hidre-
to de dietil alumínio e dibutilmagnésio.

Compostos de metal de transição apropriados
são os compostos de metais do grupo IVb, Vb, VIb ou VIII, de
20 preferência IVb ou VIII, da tabela Periódica de elementos.
Exemplos não limitativos desses compostos são os haletos de
metal, por exemplo tetracloreto de titânio, tetracloreto de
vanádio; oxitricloreto de vanádio, titânio e alcóxidos de va-
nádio em que a porção alcóxido tem um radical alquil ramifi-
25 cado ou não ramificado de 1 a 20 átomos de carbono de prefe-
rência 1 a 6 átomos de carbono. Compostos de metal de transi-
ção são os carboxilatos ou alcóxidos de metal do Grupo IVb ou
VIII da Tabela Periódica de elementos tais como 2-etilhexanoa-
to de níquel (II), isopropóxido de titânio, octoato de cobal-
30 to (II), peróxido de níquel (II) e acetilacetonato férrico.
A proporção molar do metal derivado do agente de redução para
o metal derivado do composto de metal de transição varia pa-
ra as combinações seleccionadas do agente de redução e do
composto de metal de transição mas, em geral, é cerca de 1:1
a 12:1, de preferência cerca de 1,5:1 a 8:1, sendo preferí-
35 vel 2:1 a 7:1, com maior preferência 2,5:1 a 6:1. Será eviden-



1 te para um perito da especialidade que as proporções óptimas
variam, dependendo do metal de transição e do agente organo-
metálico utilizado, por exemplo para os sistemas trialkylalu-
mínio/níquel (II) a proporção molar preferida alumínio: ní-
5 quel é cerca de 2,5:1 a 4:1, para os sistemas trialkyl alu-
mínio/cobalto (II) a proporção molar preferida alumínio: co-
balto é cerca de 3:1 a 4:1 e para os sistemas alcóxidos tri-
alkylalumínio/titânio (IV) a proporção molar preferida alumí-
nio: titânio é cerca de 3:1 a 6:1.

10 O modo de adição e a proporção do agente de re-
dução para o composto de metal de transição são importantes
na produção do catalisador de hidrogenação de acordo com a in-
venção. De acordo com a invenção a proporção molar dos rea-
gentes utilizados para sintetizar o catalisador é mantida
15 substancialmente constante. Isto pode ser conseguido tanto pe-
la adição do agente de redução, tão rápida quanto possível, a
uma solução do composto de metal de transição ou por adição
substancialmente simultânea das correntes separadas do agente
de redução e do composto de metal de transição a um caso de
20 síntese de catalisador de forma que as proporções molares do
metal do agente de redução para o metal do composto de metal
de transição são conservados substancialmente constantes atra-
vés do tempo de adição dos dois compostos. O tempo necessário
para a adição deve ser tal que a pressão excessiva e o calor
25 elevado são evitados, isto é, a temperatura não deve exceder
cerca de 80°C e a pressão não deve exceder o limite da pres-
são de segurança do vaso de síntese do catalisador.

O método que envolve a adição simultânea do
agente de redução e do composto de metal de transição permite
30 o controle da reacção exotérmica de forma que o calor desen-
volvido não seja excessivo e a velocidade de produção de gás
durante a síntese do catalisador não seja também excessiva,
por consequência o desenvolvimento do gás seja relativamente
lenta. Nesta forma de realização, realizada com ou sem diluen-
te de solvente, a velocidade de adição dos componentes cata-
35 líticos é, de preferência ajustada para conservar a temperatu

16. JAN. 1991

1 ra de reacção de síntese a ou abaixo de cêrca de 80°C, o que
dá origem à formação do catalisador desta invenção. Além do
mais, as porporções molares seleccionadas do metal do agente
de redução para o metal do composto de metal de transição são
5 conservadas substancialmente constantes através da duração da
preparação do catalisador quando a técnica da mistura simultâ
nea desta forma de realização é utilizada.

No método envolvendo a adição rápida do agen-
te de redução ao composto de metal de transição o tempo e a
10 ordem da adição dos dois reagentes é importante para obter o
novo catalisador de hidrogenação possuindo selectivade, efi-
ciência e estabilidade superiores quando comparadas com o ca-
talisador do estado da técnica. Deste modo, nesta forma de
realização é importante adicionar o agente de redução ao com-
15 posto de metal de transição de forma que o período de tempo
seja o mais curto possível. Nesta forma de realização, o tem-
po gasto para a adição do agente de redução ao composto de me-
tal de transição é crítico para a produção do catalizador des-
ta invenção. O termo "período de tempo mais curto possível"
20 significa que o tempo de adição é tão rápido quanto possível,
de forma que a temperatura de reacção não seja maior do que
cerca de 80°C e a pressão de reacção não exceda o limite da
pressão de segurança do vaso de síntese catalítica. Como se-
rá evidente para um perito da especialidade, esse tempo va-
25 riará para cada síntese e dependerá de factores tais como os
tipos de agentes de redução, os compostos de metal de transi-
ção e os sôlventes utilizados na síntese, bem como as quanti-
dades relativas correspondentes e o tipo do vaso de síntese
catalítica utilizado. Para fins de ilustração, adicionou-se
30 uma solução de cerca de 15 ml de trietilalumínio em hexano
a uma solução de octoato de níquel (II) em soluções minerais
em cerca de 10-30 segundos. De um modo geral, a adição do
agente de redução ao composto de metal de transição deve rea-
lizar-se em cerca de 5 segundos a cerca de 5 minutos, depen-
dendo das quantidades dos reagentes utilizados. Se o período
35 de tempo em que o agente de redução é adicionado ao composto

16 JUN 1991

1 de metal de transição for prolongado, por exemplo mais do que
15 minutos, o catalisador sintetizado é menos selectivo, me-
nos estável e pode ser heterogéneo.

5 Na forma de realização em que o agente de re-
dução é adicionado tão rapidamente quanto possível ao compos-
to de metal de transição, é também importante adicionar o
agente de redução ao composto de metal de transição na sequên-
cia atrás mencionada para se obter o novo catalisador desta
10 invenção. O inverso da sequência de adição, isto é a adição
do composto de metal de transição ao agente de redução ou às
soluções correspondentes é prejudicial para a estabilidade,
selectividade, actividade e homogeneidade do catalisador des-
ta invenção e é, por consequência, indesejável.

15 Em todas as formas de realização da invenção,
prefere-se utilizar soluções do agente de redução e do compos-
to de metal de transição em solventes apropriados tais como
solventes hidrocarbonetos, por exemplo ciclo-hexano, hexano,
pentano, heptano, benzeno, tolueno ou óleos minerais. Os sol-
ventes utilizados para preparar as soluções do agente de re-
20 dução e do composto de metal de transição podem ser os mesmos
ou diferentes, mas se forem diferentes, podem ser compatíveis
entre si de forma que as soluções do agente de redução e do
composto de metal de transição sejam completamente solúveis.

25 O catalisador de hidrogenação selectiva for-
mado pelos métodos descritos atrás é solúvel nos solventes
hidrocarbonetos atrás mencionados com nenhuma evidência de
heterogeneidade e é estável para períodos longos de tempo,
por exemplo , vários meses sem uma perda substancial de acti-
vidade ou selectividade. Em contraste, os catalisadores do
30 estado da técnica preparados, por exemplo, pela adição do com-
posto de metal de transição ao agente de redução ou às solu-
ções correspondentes, por essa ordem, durante períodos de
tempo prolongados, por exemplo 30-90 minutos , eram heterogé-
neos e conservaram a sua estabilidade à temperatura ambiente
apenas durante um período limitado de tempo, isto é, apresen-
35 taram frequentemente decréscimo na actividade e selectivida-

 16. JAN 1981

1 de dentro de cerca de uma semana.

Quando o método preferido da preparação catalítica é utilizado, isto é, a adição simultânea do agente de redução e do composto de metal de transição, o tempo durante o qual os reagentes de síntese catalítica são combinados é menos crítico, visto que as proporções molares desejadas dos reagentes são conservadas substancialmente constantes durante o período de adição. É portanto, relativamente fácil manter qualquer temperatura desejada durante a reação de síntese. A proporção molar constante atrás mencionada evita também a formação de catalisadores heterogêneos e promove a formação de catalisadores homogêneos desejados, altamente seletivos, altamente estáveis.

Em qualquer forma de realização da invenção, os catalisadores são sintetizados sob condições de reação inertes, de preferência sob a atmosfera de gases inertes, tais como hidrogênio ou argônio. Quando se misturam os dois componentes do catalisador desta invenção, a reação ocorre instantaneamente à temperatura ambiente e é evidenciado pela formação imediata de uma cor preta. A análise dos gases produzidos durante a preparação do catalisador quando se utiliza trietilalumínio como agente de redução organometálico mostra a presença de um número de espécies de hidrocarbonetos C_1 , C_2 , C_3 e C_4 derivados presumivelmente dos ligandos alquílicos presentes nos componentes de alumínio.

Em contraste, a síntese de catalisadores de composições semelhantes, mas sintetizadas de acordo com os métodos do estado da técnica, também produz espécies de hidrocarbonetos voláteis mas em proporções e quantidades diferentes dos da presente invenção. De modo semelhante, o catalisador desta invenção exibe graus diferentes de dimerização de etileno e isomerização de olefinas relativamente aos catalisadores do estado da técnica. Como é evidente para um perito da especialidade, as diferenças na natureza química e quantidades dos gases que se formam durante a preparação dos catalisadores desta invenção e dos do estado da técnica são indi-



16. JAN 1991

1 cativos das diferenças da natureza do catalisador desta invenção. Adici-
onalmente, as diferenças nos graus de formação de C_4 com o catali-
sador desta invenção, presumivelmente a partir da dimerização
do etileno quando comparadas com as do catalisador do estado
5 da técnica indicam também a natureza nova do catalisador desta
invenção.

O catalisador desta invenção é muito eficaz nas liga-
ções duplas residuais do polímero de hidrogenação selectiva
que são mono-substituídas e/ou di-substituídas simetricamen-
10 te na presença das ligações duplas residuais que são di-substi-
tuídas assimetricamente. Como se utilizou aqui, o termo "mono-
substituído" significa que a ligação dupla tem apenas um dos
quatro átomos de hidrogénio substituídos por um substituinte,
por exemplo, um grupo hidrocarbilo; o termo "simetricamente
15 di-substituído" significa que cada um dos átomos de carbono
da ligação dupla residual tem um dos seus átomos de hidrogénio
substituído por um substituinte, por exemplo, um grupo hidro-
carbilo; e o termo "assimetricamente di-substituído" signi-
fica que apenas um dos dois átomos de carbono tem ambos os
20 seus átomos de hidrogénio substituídos por substituintes, por
exemplo, grupos hidrocarbilo, enquanto o outro átomo de car-
bono tem dois hidrogénios ligados a ele. A ligação dupla re-
sidual di-substituída assimetricamente é conhecida como um
grupo vinilideno. O termo "ligações duplas residuais" refere-
25 -se às ligações duplas presentes no polímero antes da reacção
de hidrogenação selectiva.

Por exemplo, os copolímeros em bloco que compreendem,
pelo menos, três blocos de alternativa: $(I)_x - (B)_y - (I)_x$, de-
finidos com detalhe a seguir, são hidrogenados selectivamente
30 na presença do catalisador desta invenção de forma que o blo-
co B é substancialmente e completamente hidrogenado enquanto
que os blocos I retêm uma quantidade suficiente da sua insa-
turação original, por exemplo, 5 a 100% usualmente cerca de
100%, para vulcanizar os copolímeros em bloco.

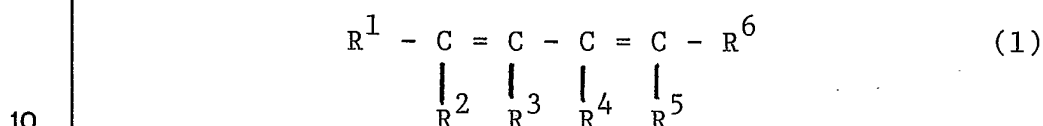
35 Nos copolímeros em bloco atrás mencionados

al 16. JAN 1991

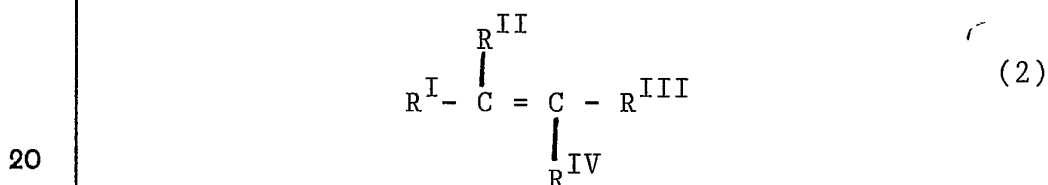


os blocos I e B são definidos como se segue:

5 I é um bloco de, pelo menos, um dieno conjugado polimerizado possuindo pelo menos cinco (5) átomos de carbono e a seguintes fórmula

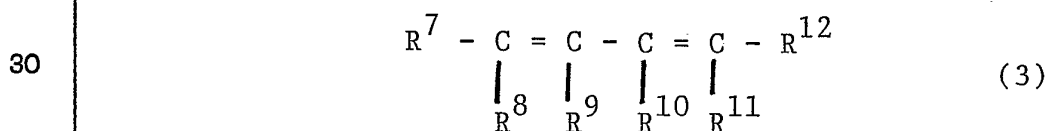


em que $R^1 - R^6$ são cada um hidrogénio ou um grupo hidrocarbilo, com a condição de pelo menos um de $R^1 - R^6$ ser um grupo hidrocarbilo e ainda com a condição da estrutura da ligação dupla residual no bloco polimerizado I possuir a fórmula seguinte:



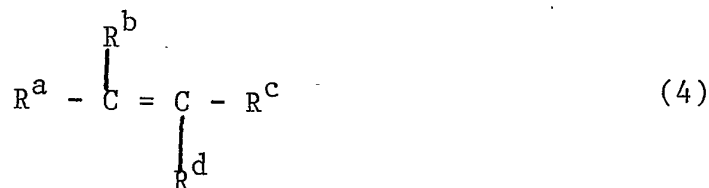
20 em que R^I , R^{II} , R^{III} e R^{IV} são cada um hidrogénio ou um grupo hidrocarbilo com a condição de tanto R^I e R^{II} serem grupos hidrocarbilo como R^{III} e R^{IV} serem grupos hidrocarbilo; e

25 B ser um bloco de pelo menos um dieno conjugado polimerizado diferente do utilizado para polimerizar o bloco I, possuindo pelo menos quatro (4) átomos de carbono e a fórmula seguinte:



em que $R^7 - R^{12}$ são cada um hidrogénio ou um grupo hidrocarbilo com a condição da estrutura da ligação dupla residual no bloco B polimerizado possuir a seguinte fórmula:

al
16 JAN 1991



em que R^a , R^b , R^c e R^d são cada um hidrogénio (H) ou um grupo hidrocarbilo com a condição de um de R^a ou R^b ser hidrogénio, um de R^c ou R^d ser hidrogénio e pelo menos um de R^a , R^b , R^c ou R^d ser um grupo hidrocarbilo. X é 1-100, de preferência 2-100, sendo preferível 2-30 e y é 300 a 35000, de preferência 1000 a 5000, sendo preferível 1500 a 4000, isto é cada um dos blocos I é polimerizado a partir de 1 a 100, de preferência entre 2 a 100, sendo preferível 2 a 30 unidades de monómero e cada um dos blocos B entre 300 a 35000, de preferência entre 1000 a 5000, sendo preferível entre 1500 a 4000 unidades de monómero, respectivamente. Exemplos de dienos apropriados para a polimerização dos blocos I e B são o isopreno e butadieno respectivamente.

A selectividade observada com a composição catalítica desta invenção não é descrita no estado da técnica. Por exemplo, Falk citou atrás, descrições em que as ligações duplas di-substituídas de 1,4-polibutadieno podem ser hidrogenadas selectivamente na presença das ligações duplas tri-substituídas de 1,4-poli-isopreno. A selectividade entre as ligações duplas de 1,4-polibutadieno di-substituídas e as ligações duplas de 3,4-poli-isopreno di-substituídas óbtidas com a composição catalítica desta invenção não é descrita, por consequência por Falk. A selectividade da composição catalítica desta invenção é mesmo mais surpreendente tendo em consideração a descrição de EP-A-0315280 em que ligações duplas de 1,4-polibutadieno di-substituídas, ligações duplas de 1,2-polibutadieno mono-substituídas e ligações de 3,4-poli-isopreno di-substituídas são hidrogenadas em simultâneo às mesmas velocidades. Em contraste, o catalisador e o processo desta invenção hidrogenam selectivamente ligações duplas de 1,2-polibutadieno mono-substituído e ligações duplas de 1,4-polibutadieno



16 JAN 1959

1 di-substituído na presença de ligações duplas de 3,4-poli-iso
preno di-substituído que se mantêm substancialmente não hidro
genadas.

5 O processo de hidrogenação compreende o contac
to do polímero insaturado a ser hidrogenado com uma quantida
de da solução catalítica contendo cerca de 0,1 a 0,5, de pre
ferência entre cerca de 0,2 a 0,3 moles% do metal de transi
ção baseado em moles da insaturação do polímero. A pressão
parcial de hidrogénio é cerca de 5 psi (34,5KPa) a várias cen
10 tenas de psi (cerca de 1370 KPa), mas de preferência cerca de
10 psi (69 KPa) a 100 psi (690 KPa). A temperatura da mistura
da reacção de hidrogenação é de cerca de 25 a 80°C, visto que
as temperaturas mais elevadas podem conduzir a desactivação
catalítica. A duração da reacção de hidrogenação pode tanto
15 ser curta como de 30 minutos e, como será evidente, para um
técnico da especialidade dependerá em grande medida das con
dições de reacção actuais utilizadas. O processo de hidroge
nação pode ser controlado por quaisquer meios convencionais,
por exemplo, espectroscopia de infravermelhos, velocidade de
20 fluxo de hidrogénio, consumo de hidrogénio total ou qualquer
combinação correspondente.

Após se ter completado o processo de hidrogena
ção, o hidrogénio não reagido é tanto libertado como consumi
do pela introdução da quantidade apropriada de um material in
25 saturado, tal como 1-hexeno, que é convertido num hidrocarbo
neto inerte, por exemplo, hexano.

Subsequentemente, o catalisador é removido a
partir da solução de polímero resultante por quaisquer meios
apropriados seleccionados depedendo do processo e polímero
30 particulares. Para um material de baixo peso molecular, por
exemplo, a remoção do resíduo catalítico pode consistir num
tratamento com amónia e opcionalmente metanol a níveis iguais
à quantidade molar dos metais (isto é, a soma do metal de
transição e do metal do agente de redução) presente no cata
lisador de hidrogenação para produzir os resíduos catalíticos
35 como um precipitado filtrável, que é filtrado. O solvente

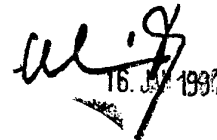


1 pode então ser removido por quaisquer métodos convencionais, tais como vácuo para produzir o produto polimérico como um fluído sem cor límpido.

5 Alternativamente, e numa forma de realização preferida, após a reacção de hidrogenação se ter completado, a mistura é tratada com amónia numa quantidade molar aproximadamente igual à dos metais (isto é, a soma do metal de transição e do metal do agente de redução) e peróxido de hidrogénio aquoso, numa quantidade molar igual a cerca de
10 1/2 a 1, de preferência 1/2 da quantidade dos metais. Outros níveis da amónia e peróxido são também operativos mas os especificados atrás são particularmente preferidos. Neste método forma-se um precipitado que pode ser filtrado como se descreve atrás.

15 Num outro método alternativo, o catalisador pode ser removido por extracção com um ácido aquoso mineral tal como ácido sulfúrico, fosfónico ou clorídrico, seguindo-se a lavagem com água destilada. Uma quantidade pequena de um material vulgarmente utilizado, como uma ajuda na remoção
20 de catalisador baseado em metal de transição, tal como uma diamina de peso molecular elevado, disponível comercialmente, por exemplo Jeffamina D-2000 de Texaco, pode ser adicionada para auxiliar na fase de separação e remoção do catalisador durante as extracções. A solução polimérica resultante é depois seca mediante um agente de secagem tal como sulfato de magnésio separado do agente de secagem e o solvente é depois
25 separado por quaisquer métodos convencionais tais como vácuo para produzir um polímero como um fluído límpido. Outros métodos de isolamento de polímeros tais como floculação de álcool ou de vapor podem ser utilizados dependendo das propriedades do polímero hidrogenado.
30

Os exemplos seguintes ilustram ainda alguns aspectos da invenção. Porém, será evidente para os peritos da especialidade que os reagentes específicos e as condições de reacção utilizadas nos Exemplos não limitam o âmbito da
35 invenção.



16. 03. 1997

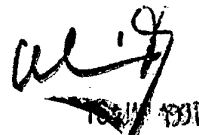
1 Em todos os exemplos, o trabalho experimental
foi realizado com reactores e equipamento secos e sob condi-
ções estritamente anaeróbicas. Deve-se ter um cuidado extre-
mo para excluir o ar, a humidade e outras impurezas capazes
5 de interferir com o balanço químico delicado envolvido na sín-
tese do catalisador desta invenção, como é evidente para os
técnicos da especialidade.

EXEMPLO 1

Síntese do Catalisador de Hidrogenação: Rápida Adição do Agen- te de Redução Organometálico ao Composto de Metal de Transi- ção)

15 Este exemplo ilustra a preparação do catali-
sador de hidrogenação selectiva desta invenção por adição de
triethylalumínio tão rápido quanto possível a uma solução de
níquel em tais quantidades que a proporção molar de alumínio
para níquel foi 3,6:1.

20 Numa garrafa de pressão, seca e limpa equi-
pada com um agitador de haste magnético colocaram-se 71,86
ml de ciclo-hexano seco e puro e 7,34 g de octoato de níquel
(II) (8% em soluções minerais, Mooney Chemical), A garrafa
foi selada com um septo e uma tampa, esvaziada e novamente
cheia com nitrogénio seco. O processo foi repetido várias ve-
25 zes. A mistura foi depois agitada vigorosamente e adiciona-
ram-se 20,80 ml de triethylalumínio 1,73 M com uma seringa,
tão rápido quanto possível (cerca de 15 segundos). A tempera-
tura da mistura de reacção aumentou 10°C nos primeiros 10 se-
gundos e desenvolveu-se uma grande quantidade de gás. Perio-
dicamente, descarrega-se a pressão através de uma agulha mu-
nida com uma válvula. Não houve indícios de heterogeneidade
30 na mistura de reacção escura final. A concentração de níquel
na solução de catalisador foi 0,1 M e a proporção molar de
alumínio para níquel foi 3,6:1.

1 EXEMPLO 2

(Síntese do Catalisador de Hidrogenação: Adição Rápida do
Agente de Redução Organometálico)

5

Este exemplo ilustra a preparação do catalisador de hidrogenação selectivo desta invenção em que se adicionou trietilalumínio rapidamente a uma solução de níquel e a proporção molar de alumínio para níquel foi 2,5:1.

10

Numa garrafa de pressão seca, limpa e equipada com um agitador de haste magnético colocaram-se 77,8 ml de ciclo-hexano seco e puro e 7,34 g de octoato de níquel (II) (8 % em soluções minerais, Mooney Chemical). A garrafa foi selada com um septo e uma tampa, esvaziada e novamente

15 cheia com nitrogénio seco. O processo foi repetido várias vezes. A mistura foi depois agitada vigorosamente e adicionaram-se 14,40 ml de trietilalumínio 1,73 M com uma seringa, tão rápido quanto possível (cerca de 15 segundos). A temperatura observada aumentou e o desenvolvimento de gás foi semelhante

20 ao do exemplo 1. Periodicamente, descarregou-se a pressão através de uma agulha munida com uma válvula. Não houve indícios de heterogeneidade na mistura de reacção escura final. A concentração de níquel na solução catalítica foi 0,1 M e a proporção molar de alumínio para níquel foi 2,5:1.

25

EXEMPLO 3

(Síntese do Catalisador de Hidrogenação: Adição Simultânea do
Agente de Redução Organometálico e do Composto de Metal de
Transição)

30

Este exemplo ilustra o método de adição simultânea de preparação do catalisador de hidrogenação selectiva desta invenção em que a proporção molar de alumínio para níquel foi 2,5:1.

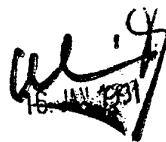
35

Colocou-se ciclo-hexano (100 ml) num frasco de fundo redondo de três tubuladuras de 250 ml seco e limpo

al. 9
16. JAN 1951

1 munido com dois funis de gotejamento para igualar a pressão,
agitados de haste magnético e entrada de nitrogénio. Num dos
funis de gotejamento colocaram-se 15,44 ml de octoato de ní-
quel (II) (14,68 g, 8% em solução minerais, Mooney Chemical)
5 e 34,56 ml de ciclo-hexano seco. No outro funil colocaram-se
28,80 ml de trietilalumínio 1,73 M e 21,2 ml de ciclo-hexano
seco. As soluções contendo alumínio e níquel foram depois adi-
cionadas a velocidades iguais (para conservar constante a pro-
porção molar de alumínio:níquel) durante aproximadamente um
10 período de 25 minutos ao ciclo-hexano agitado no frasco de
fundo redondo, enquanto se mantém a pressão de nitrogénio se-
co entre 3 a 5 psig (122 a 136 KPa). Formou-se imediatamente
uma mistura de reacção escura com desenvolvimento de calor
suave. Quando se completaram as adições, a mistura no frasco
15 foi agitada durante um período adicional de 10 minutos e
transferida para uma garrafa de pressão selada sob a atmosfe-
ra de nitrogénio. Não houve indícios de heterogeneidade na
mistura de reacção escura final. A concentração de níquel na
solução catalítica foi de 0,1 M e a proporção molar de alumí-
nio para níquel foi 2,5:1. O plano da adição das soluções
20 contendo alumínio e níquel foi como se segue:

	Tempo de reacção (Minutos)	Soluções adicionadas		Temperatura (Graus °C)
		Al	(ml) Ni	
25	0	0	0	26.0
	5	7	5	29.6
	8	13	13	34.5
	10	20	20	37.5
	12	25	25	40.5
30	14	30	30	41.5
	16	35	35	43.2
	18	40	40	43.9
	20	45	45	44.1
	22	50	50	44.3
35	25	—	—	42.4



16 JAN 1981

1 EXEMPLO 4

(Síntese do Catalisador de Hidrogenação: Adição Rápida do
Agente de Redução Organometálico)

5

Numa garrafa de pressão seca e limpa equipada com um agitador de haste magnético colocaram-se 78,29 ml de ciclo-hexano puro e seco e 2,37 ml de tetra-n-butiltitanato (6,94 mmol). A garrafa foi selada com um septo e tampa, esvaziada e novamente cheia com nitrogénio. O processo foi repetido várias vezes. A mistura foi depois agitada vigorosamente e adicionou-se 24,08 ml de trietilalumínio 1,73 M com uma seringa tão rápido quanto possível (cerca de 15 segundos). A solução descolorida inicial tornou-se imediatamente vermelha escura e observou-se apenas uma ligeira subida de temperatura. Não houve indícios de heterogeneidade na mistura de reacção final. A concentração de titânio na solução catalítica foi de 0,1 M e a proporção molar de alumínio para titânio foi 6,0:1.

15

20 EXEMPLO 5

(Polímero Tribloco de Isopreno-Butadieno-Isopreno)

Introduziram-se 300 ml de ciclo-hexano seco, purificado (99,5%, Phillips Petroleum) num reactor de vidro agitado de 600 ml. O ar foi removido do reactor sob vácuo e substituído por nitrogénio seco. O reactor foi equipado com um agitador controlador de ar, um medidor de pressão, termopar, válvula de entrada superior, um tubo imerso alimentador com válvula, um controlador variável e com camisa de aquecimento e uma entrada nitrogénio/vácuo com válvula. Injectou-se para o reactor três ml de uma solução 0,01 M bipyridil em ciclo-hexano, 7,3 ml (90 mmol) de tetra-hidrofurano destilado de fresco a partir de benzofenona Ketil e 1,8 ml (18 mmol) de isopreno purificado. A temperatura do reactor e o seu conteúdo aumentaram para 50°C. A solução foi depois titulada por adição de butil lítio 1,6 M até se obter uma cor vermelha

25

30

35

16

1 persistente. A seguir injectou-se 3,75 ml de butil lítio 1,6
M para o reactor com vista a iniciar a polimerização do iso-
preno. Deixou-se a reacção decorrer durante uma hora, após o
que se adicionou sob pressão 4,75 g de bertadieno purificado
5 a uma velocidade tal que a temperatura da reacção não excedeu
70°C. Após uma hora, a pressão do reactor tinha retornado ao
seu nível inicial e a formação do segundo bloco do copolímero
completou-se.

Injectou-se novamente hidrogénio (1,8 ml,
10 18 mmol) para o reactor para permitir a formação do terceiro
bloco e do bloco final do polímero tribloco. Após uma hora,
injectou-se 0,35 ml de ácido acético (4,5 mmol) para o reac-
tor para esfriar rapidamente o anião da partida do tribloco.
A cor da mistura de reacção mudou de âmbar escuro para inco-
15 lor, imediatamente. A mistura foi arrefecida até à temperatu-
ra ambiente, filtrada através de alumina/celite, acicionou-se
um anti-oxidante, Irganox 1076 de Ciba-Geigy (100 ppm basea-
do em polímero seco) e o solvente foi removido sob pressão re-
duzida para produzir um polímero tribloco de cerca de 8400 de
20 peso molecular como um fluído viscoso incolor límpido. A aná-
lise de infravermelhos (Fourier Transform) mostrou o bloco
central de butadieno possuindo 55% de 1,2 e 45% de (1,4)-mi-
croestrutura.

25 EXEMPLO 6

(Hidrogenação de Copolímero em Bloco de Isopreno-Butadieno-
-Isopreno)

30 Este exemplo ilustra a hidrogenação selecti-
ca do bloco central de polibutadieno de um polímero tribloco
de idopreno-butadieno-isopreno utilizando o catalisador do
Exemplo 1.

Purgou-se de ar 250 ml de ciclo-hexano em
que se dissolveu 23 g de um polímero tribloco preparado de mo-
35 do semelhante ao do Exemplo 5, por esvaziamento, seguindo-se

1 a introdução de nitrogénio seco. Esta quantidade de polímero
continha 0,403 moles de polibutadieno insaturado. À solução
polimérica adicionou-se 25 ml de uma solução catalítica de h
5 octoato de níquel (II) numa proporção molar 3,6:1 com uma
concentração de níquel de 0,1 M em ciclo-hexano. A mistura
resultante foi substituída num aparelho de hidrogenação de
Parr e pressurizada até 50 psig (446 KPa) de hidrogénio. O
aparelho foi despressurizado e o processo repetido duas ve-
10 zes mais após o que a pressão foi mantida a 50 psig (446KPa)
de hidrogénio. A temperatura elevou-se até 50°C e a mistura
foi agitada vigorosamente. O hidrogénio foi alimentado, a pe
dido, com vista a manter 50 psig (446 KPa) no vaso e a velo-
cidade de fluxo foi concentrada através de um medidor de flu
15 xo de massa. O progresso do processo de hidrogenação foi con
trolado por espectroscopia de infravermelhos de Fourier
Transform, e velocidade de fluxo de hidrogénio. O espectro
infravermelho obtido no início do processo mostra a presença
de, em primeiro lugar, insaturação de butadieno (picos a
20 995, 968 e 910 números de onda). Após trinta minutos, a in-
saturação de vinil butadieno (picos para 995 e 910 números
de onda) desapareceu, a insaturação de trans-(1,4)-polibuta-
dieno foi reduzida de modo significativo (968 números de on-
da) e o isopreno vinilideno (888 números de onda) esteve mui
25 to mais em evidência. Após 90 minutos, apenas a insaturação
do isopreno permaneceu. Este ponto final correspondeu ao flu
xo de hidrogénio zero. Após se ter completado o processo de
hidrogenação selectiva, o vaso foi despressurizado e a mistu
ra de reacção escura foi agitada em ar com hidróxido de amó-
nio e metanol estequiometricamente equivalente ao total de
30 conteúdo de metal de catalisador (11,5 mmol, 0,7 ml de amó-
nia concentrada e 0,5 ml de metanol). Dentro de várias horas
a mistura tinha mudado para uma cor verde escura indicativa
de níquel oxidado. A mistura foi filtrada através de alumina/
35 /celite e adicionou-se um anti-oxidante na quantidade equi-
valente a 100 ppm baseada no peso de polímero seco. O solven

al-4
16 JAN 1973

1 te foi depois removido sob pressão reduzida para produzir o
produto como um fluído viscoso, incolor, límpido.

EXEMPLO 7

5 (Hidrogenação do Copolímero em Bloco de Isopreno-Butadieno-Iso-
preno)

10 Este exemplo ilustra a hidrogenação selecti-
va do bloco central de polibutadieno de um copolímero em blo-
co de isopreno-butadieno-isopreno utilizando o catalisador
do Exemplo 2.

15 Purgou-se de ar uma solução de 30 g de polí-
mero tribloco preparado como no Exemplo 5 em 200 ml de ciclo-
-hexano por esvaziamento, seguindo-se a introdução de nitro-
génio seco. Esta quantidade de polímero continha 0,526 moles
de polibutadieno insaturado. A solução de polímero adicionou-
-se 15 ml de solução catalítica de hidrogenação do Exemplo
2 contendo trietilalumínio e octoato de níquel (II) numa pro-
porção molar de 2,5:1 com uma concentração de níquel de 0,1
20 M em ciclo-hexano. A mistura resultante foi substituída num
aparelho de hidrogenação de Parr e pressurizada até 50 psig
(446 KPa) de hidrogénio. O aparelho foi depois pressurizado
e o processo foi repetido duas vezes mais após o que a pres-
são foi mantida a 50 psig (446 KPa) de hidrogénio. A tempe-
25 ratura foi depois elevada até 50°C e a mistura foi agitada
vigorosamente. O hidrogénio foi alimentado, a pedido, com
vista a manter-se 50 psig (446 KPa) no vaso e a velocidade
de fluxo foi controlada através de um medidor de fluxo de
massa. O progresso do processo de hidrogenação foi controla-
30 do por espectroscopia de infravermelhos de Fourier Transform
e velocidade de fluxo de hidrogénio. O espectro de infraver-
melhos obtido no início do processo mostrou a presença de,
em primeiro lugar, de insaturação de butadieno (picos a 995,
968 e 910 números de onda). Após trinta e oito minutos, a
35 insaturação de vinil butadienil (picos a 995 e 910 números
de onda) desapareceu e a insaturação de trans-(1,4)-polibu-

al-9
16 JAN 1961

1 tadieno foi grandemente reduzida (968 números de onda). O
pico correspondente aos grupos isopreno vinilideno (888 núme
ros de onda) foi predominante. Após um total de setenta mi-
5 nutos, apenas a insaturação de isopreno permaneceu a um ní-
vel aproximadamente maior 5% do que o do Exemplo 6. Após se
ter completado o processo de hidrogenação, o vaso foi des-
pressurizado e a mistura de reacção escura foi agitada com
hidróxido de amónio estequiometricamente equivalente ao con-
teúdo total de metal de catalisador (5,25 mmol, 0,33 ml) e
10 com 1/2 de um equivalente de peróxido de hidrogénio a 30%
(2,62 mmol, 0,30 ml). Dentro de uma hora, formou-se um pre-
cipitado verde. A mistura foi filtrada através da alumina/Ce
lite e adicionou-se um anti-oxidante (100 ppm baseados no po
límérico seco). O solvente foi depois removido sob pressão re-
15 duzida para produzir o produto como um fluído viscoso, inco-
lor, límpido.

EXEMPLO 8

(Hidrogenação de Copolímero em Bloco de Isopreno-Butadieno- 20 -Isopreno)

25 Este exemplo ilustra a hidrogenação selecti-
va do bloco central de polibutadieno de um copolímero em blo-
co de isopreno-butadieno-isopreno com o catalisador do Exem-
plo 3.

30 O processo foi substancialmente o mesmo que
o do Exemplo 7, excepto que o catalisador de hidrogenação se-
lectiva utilizado foi o do Exemplo 3 e que após agitação com
hidróxido de amónio e peróxido de hidrogénio, a mistura ver-
de foi submetida ao passo de remoção de catalisador aquoso.
A seguir ao aparecimento do precipitado verde, a mistura foi
agitada com 200 ml de ácido sulfúrico diluído após o que a
cor verde da mistura desapareceu imediatamente. A agitação
foi interrompida e a camada aquosa foi removida (2 gotas de
35 Jeffamina D-2000 adicionaram-se para auxiliar na fase de se-


16 JAN 1991

1 paração). O processo foi repetido uma vez com ácido diluído
e duas vezes com água destilada. A seguir à segunda lavagem
com água, a solução de ciclo-hexano foi seca sobre sulfato
de magnésio, adicionou-se um anti-oxidante a 100 ppm basea-
5 dos no peso de polímero seco e removeu-se o solvente sob pres-
são reduzida para produzir o produto como um fluído viscoso,
incolor, límpido. A análise de infravermelhos indicou que a
quantidade de isopreno vinilideno insaturado presente foi
ca cerca de 7% maior do que a do Exemplo 7 e 11% maior do
10 que a do Exemplo 6.

EXEMPLO 9

(Hidrogenação do Copolímero em Bloco de Isopreno-Butadieno- -Isopreno)

15 Este exemplo ilustra a hidrogenação selecti-
va do bloco central de polibutadieno de um copolímero em blo-
co de isopreno-butadieno-isopreno com o catalisador do Exem-
plo 4.

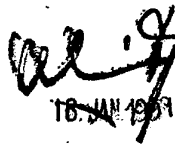
20 O processo foi análogo ao do Exemplo 7,
excepto que o catalisador de hidrogenação selectiva foi o do
Exemplo 4 que continha titânio em vez de níquel. Purgou-se
de ar uma solução de 15 g de um polímero tribloco preparado
como no exemplo 5 em 200 ml de ciclo-hexano por esvaziamento
25 seguindo-se a introdução de nitrogénio seco. Esta quantidade
de polímero continha 0,263 moles de insaturação de polibuta-
dieno. Adicionou-se à solução de polímero 10 ml de uma solu-
ção de catalisador de hidrogenação do Exemplo 4 contendo trie-
tilalumínio e tetra-n-butiltitanato numa proporção molar de
30 6:1 com uma concentração de titânio de 0,1 M em ciclo-hexano.
A mistura resultante foi colocada num aparelho de hidrogena-
ção de Parr e pressurizado para 50 psig (446 KPa) de hidro-
génio. O aparelho foi depois despressurizado e o processo foi
repetido duas vezes mais; subsequentemente, a pressão foi
35 elevada para 90 psig (722 KPa) de hidrogénio. A temperatura
foi depois elevada para 50°C e a mistura foi agitada vigoro-

1 samente. O hidrogênio foi alimentado a pedido com vista a manter a pres-
são 90 psig (722 Kpa) no vaso. O progresso do processo de hidrogenação
foi controlado por espectroscópio de infravermelhos de Fourier Transform
e velocidade de fluxo de hidrogênio. O espectro infravermelho obtido no
5 início do processo mostra a presença de, em primeiro lugar, insaturação
de butadieno (picos a 995, 968 e 910 números de onda). Dentro de do-
ze horas, a insaturação de (1,2)-polibutadieno desapareceu completamente
e a derivada de (1,4)-polibutadieno foi reduzida de modo significativo. A
insaturação derivada de (3,4)-poli-isopreno não se alterou. De modo sur-
preendente, a insaturação vinil derivada de (1,2)-poli-isopreno foi posta
10 claramente em evidência. A continuação da reacção mostrou também redução
na insaturação de polibutadieno com nenhuma variação na insaturação deri-
vada de (1,2)-poli-isopreno e (3,4)-poli-isopreno. Após se ter completa-
do o processo o material foi despressurizado e tratado com amônia e meta-
15 nol em ar numa quantidade equivalente ao conteúdo de metal de catalisador
de hidrogenação. Dentro de duas horas obteve-se uma solução amarela que
foi depois filtrada através de alumina e vácuo para produzir o produto
polimérico como um fluido viscoso, claro.

É evidente para um perito da especialidade que as formas
de realização descritas atrás podem ser bem sucedidas com ingredientes
20 equivalentes aos genéricos e especificamente descritos atrás e sob con-
dições de processo variáveis.

- R E I V I N D I C A Ç Õ E S -

25 1a. - Processo para a preparação de uma composição catali-
títica de hidrogenação selectiva caracterizado por se adicionar simultane-
amente um agente de redução organometálico a um composto de metal de
transição de forma que a proporção molar do agente de redução para o com-
posto de metal de transição é mantida substancialmente constante durante
30 o tempo da adição.



16. JUN 1969

1

2ª. - Processo para a preparação de uma composição catalítica de hidrogenação selectiva caracterizado por se adicionar um agente de redução organometálica a um composto de metal de transição, por essa ordem, tão rápido quanto possível para formar a composição catalítica.

5

10

3ª. - Processo de acordo com as reivindicações 1 ou 2, caracterizado por o agente de redução organometálico ser pelo menos um composto de elementos dos grupos Ia, IIa, IIb, IIIa ou Na da Tabela Periódica de Elementos.

15

4ª. - Processo de acordo com as reivindicações 1, 2 ou 3, caracterizado por o composto de metal de transição ser um composto de metais do grupo IVb, Vb, VIb ou VIII da Tabela Periódica de Elementos.

20

5ª. - Processo de acordo com as reivindicações 1, 2, 3, ou 4, caracterizado por o composto de metal de transição ser um carboxilato de metal ou um alcóxido de metal de um metal do grupo IVb ou VIII da Tabela Periódica de Elementos.

25

6ª. - Processo de acordo com quaisquer das reivindicações anteriores caracterizado por as quantidades do agente de redução e do composto de metal de transição serem de forma que a proporção molar do metal do agente de redução para o metal do composto de metal de transição ser substancialmente de 1:1 a 12:1.

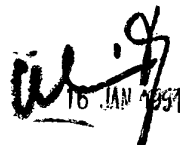
30

7ª. - Processo de acordo com a reivindicação 6 caracterizado por a proporção molar do metal do agente de redução para o metal do composto de metal de transição ser substancialmente 1,5:1 a 8:1.

8ª. - Processo de acordo com a reivindicação 6, caracterizado por a proporção molar do metal do agente de redução para o metal do composto de metal de transição ser substancialmente 2:1 a 7:1.

35

9ª. - Processo de acordo com a reivindicação 6, caracterizado por a proporção molar do metal do agente de redução para o metal do composto de metal de transição



16 JAN 1991

1 ser substancialmente 2,5:1 a 6:1.

10^a. - Processo de acordo com qualquer das reivindicações anteriores, caracterizado por o agente de redução se encontrar sob a forma de uma solução num solvente, e
5 o composto de metal de transição se encontrar sob a forma de uma solução num solvente que é o mesmo ou diferente do solvente utilizado para preparar a solução do agente de redução.

11^a. - Processo de acordo com quaisquer das reivindicações anteriores, caracterizado por o agente de redução
10 ser trietilalumínio.

12^a. - Processo de acordo com a reivindicação 11, caracterizado por o composto de metal de transição ser: octoato de níquel (II); um composto de cobalto (II); ou alcóxido de titânio (IV).

13^a. - Processo de acordo com a reivindicação 12, caracterizado por quando o composto de metal de transição for um composto de níquel a proporção molar de alumínio para níquel ser substancialmente 2,5:1 a 4:1; quando o composto de metal de transição for um composto de cobalto (II) a
15 proporção de alumínio para cobalto ser substancialmente 3:1 a 4:1; e quando o composto de metal de transição for alcóxido de titânio (IV) e proporção de alumínio para titânio ser
20 substancialmente 3:1 a 6:1.

14^a. - Processo para a preparação de um polímero contendo ligações duplas caracterizado por se fazer contactar o polímero com uma composição catalítica preparada de
25 acordo com quaisquer das reivindicações 1 a 13 e hidrogénio sob as condições de reacção de hidrogenação durante um tempo suficiente para hidrogenar o polímero e se remover a composição catalítica do polímero assim obtido fazendo contactar a
30 mistura de reacção de hidrogenação com amónia e uma solução aquosa de peróxido de hidrogénio, sendo a amónia utilizada numa quantidade tal que a proporção molar da amónia para a soma do metal de transição e do metal do agente de redução é substancialmente 1:1 e o peróxido de hidrogénio utilizado
35 numa quantidade tal que a proporção molar do peróxido de hi-

16 JAN 1991

1 drogénio para a soma do metal de transição e do metal do agen
te de redução é substancialmente 0,5:1, e se remover o mate-
rial assim obtido.

5

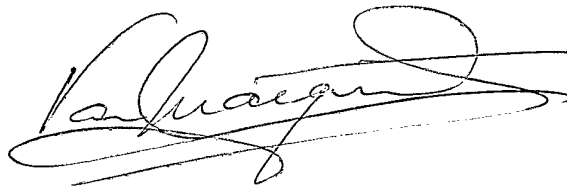
Lisboa,

16 JAN 1991

Por MOBIL OIL CORPORATION

O AGENTE OFICIAL

10



15

VASCO MARQUES LEITE
Agente Oficial
da Propriedade Industrial
Carteira - Área da Condição, 3, L.º-1100 LISBOA

20

25

30

35