(19) INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL
PORTUGAL

(11) *Número de Publicação:* **PT 90924 B**

(51) *Classificação Internacional:* (Ed. 5)
C07F005/06 A C08F004/64 B

(12) *FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO*

(22) *Data de depósito:* 1989.06.21

(30) *Prioridade:* 1988.06.22 US 210881

(43) *Data de publicação do pedido:*
1989.12.29

(45) *Data e BPI da concessão:*
05/94 1994.05.18

(73) *Titular(es):*
EXXON CHEMICAL PATENTS INC
5200 BAYWAY DRIVE, BAYTOWN, TEXAS 77520
US

(72) *Inventor(es):*

(74) *Mandatário(s):*
VASCO MARQUES LEITE
ARCO DA CONCEIÇÃO 3 1/AND. 1100 LISBOA
PT

(54) *Epígrafe:* PROCESSO NÃO AQUOSO PARA A PREPARAÇÃO DE ALUMOXANOS

(57) *Resumo:*

[Fig.]

61.122
JL/PE-1691

Patente Nº 90924

- R E S U M O -

"PROCESSO NÃO AQUOSO PARA A PREPARAÇÃO DE ALUMOXANOS"

Descreve-se um processo para a preparação de hidrocarbilalumoxanos que compreendem hidrocarbilalumoxanos oligoméricos, lineares e/ou cíclicos, que compreende a colocação de um hidrocarbilalumínio dissolvido num líquido orgânico seco inerte em contacto com uma tri-hidrocarbilboroxina. A tri-hidrocarbilboroxina é, de preferência, preparada por meio da reacção de óxido de boro com um tri-hidrocarbilborano.

Mod. 71 - 10 000 ex - 4-87

61.122
JL/PE-1691

Descrição do objecto do invento
que
EXXON CHEMICAL PATENTS INC., norte-americana, industrial, com sede em 5200 Bayway Drive, Baytown, TX 77522, Estados Unidos da América, pretende obter em Portugal para "PROCESSO NÃO AQUOSO PARA A PREPARAÇÃO DE ALUMOXANOS"

O presente invento refere-se a um processo não aquoso para a preparação de alumoxano preferentemente trimetilalumoxano. O invento refere-se particularmente ao uso de trialquil-boroxina na preparação de alumoxanos.

Os alumoxanos são os produtos da hidrolise parcial de compostos de hidrocarbilaluminio e revelaram-se úteis numa grande variedade de reacções quimicas, incluindo componentes catalizadores para catalizar a polimerização e especialmente como um componente para catalizadores na preparação de catalizadores Ziegler homogéneos de grande actividade, conforme é descrito, por exemplo, no Pedido de Patente U.S. Nº 501.740, preenchido em 6 de Junho de 1983.

São conhecidos vários processos para a preparação de alumoxanos, sendo o mais simples o adicionamento de água em quantidades pré-determinadas e sob condições controladas a um composto de hidrocarbilaluminio, conforme se descreve na Patente U.S. Nº 3 242 099. Os alumoxanos podem também ser obtidos, por exemplo, pela acção de vapor de água numa solução de benzeno de um tri-alquilaluminio (J. Am. Chem. Soc. 90, 3173 (1968)) por meio da utilização de dialquilaluminatos de litio como composto de partida organo-aluminio (J.Am. Chem. Soc. 89, 173 (1967)). Outros métodos conhecidos para a preparação de alumoxanos incluem a oxidação de compostos de aluminio-hidrocarboneto com dióxido

Mod. 71 - 10 000 ex - 4-87

de chumbo (J. Organomet. Chem., 43, 81 (1972)), tratando-se um alquilaluminio com alquil-distanoxanos $(R_3Sn)_2O$ em lugar de água (Racanelli, P. e Porri, L., Europ. Polym. J., 6, 751 (1970)) e hidrolização de alquilaluminios com sulfato de cobre contendo água de cristalização, conforme sugerido no Pedido de Patente Europeia Nº 0035242.

Na Patente Australiana Nº 20861/83, Kaminsky e al. apresentam um método para a preparação de alumoxanos pondo em contacto sais de aluminio contendo água de cristalização com um trialquilaluminio. Pensa-se que os alumoxanos são obtidos com melhores rendimentos e maior pureza.

Em muitos desses processos, devido à natureza altamente exotérmica da reacção entre a água e o hidrocarbilaluminio, a reacção pode facilmente tornar-se incontrolável ou até tornar-se explosiva. Embora a utilização de $CuSO_4\ 5H_2O$ como fonte da água proporcione uma adição lenta da água, reduzindo assim o risco de excessos de água locais e reduzindo por isso a probabilidade de uma reacção galopante ou explosiva, o método sofre de alguns inconvenientes. Por exemplo, o Cu(II) pode ser reduzido a Cu(I) ou mesmo a cobre metálico durante a reacção com um alquilaluminio, tal como o trimetilaluminio. Isto pode levar à introdução de grupos sulfato e outros tipos indesejáveis de funcionalidades, bem como de cobre, na preparação do alumoxano. O produto alumoxano deve, por isso, ser filtrado antes da utilização como componente de um sistema catalista num processo de polimerização e ser purificado e recristalizado, dado que de outra forma existirão condições adversas durante a polimerização e a qualidade e quantidade do polimero será afectada desfavoravelmente. Outra desvantagem associada ao $CuSO_4\ 5H_2O$ na preparação do alumoxano é o baixo rendimento que é da ordem de cerca de 30% relativamente ao trialquilo aluminio empregue.

Alguns desses problemas podem ser essencialmente eliminados, se se empregarem sais hidratados como fonte da água na preparação de alumoxanos, tais como metil alumoxano em que o componente metal não é reduzido durante a preparação do alumoxano. Uma tal solução é apre-

Mod. 71 - 10 000 ex - 4-87

11:28:39

sentada na Patente U.S. Nº 4 665 208, emitida a favor de Welborn em 12 de Maio de 1987.

A desvantagem associada com a utilização de sais hidratados é que a solução heterogénea de trialquilamino, sal hidratado e hidrocarboneto tem ainda o potencial para uma reacção violenta durante a formação do alquilalumoxano, muito embora o perigo seja grandemente reduzido.

Consequentemente, continua a haver necessidade de um processo que possa produzir segura e eficazmente hidrocarbilalumoxanos.

Tentativas para fazer reagir óxido de boro com trialquilaluminio sem o passo intermédio de produção de tri-hidrocarbil-boroxina têm sido infrutíferas. Não obstante, a reacção do óxido de boro com trialquilboro para proporcionar trialquilboroxina é apresentada em "The Reaction of Triorganoboranos with Boric Acid" da autoria de G.F. Hennion e al., Journal of American Chemical Society, vol. 79 , p. 5194 (1957). Esta reacção processa de acordo com a seguinte estoiquiometria:

$$B_2O_3 + R_3B - (RBO)_3.$$

Foi também revelado em "New Synthesis of Trialkyboranos", da autoria de G. C. Ashby, Journal of American Chemical Society, vol. 81, p.4791 (1959), que a trialquil-boroxina produzida na reacção acima indicada pode ser reagida com trialquilamino para fornecer alumina e trialquilborano de acordo com a estoiquiometria seguinte:

$$(RBO)_3 + 2R_3Al - 3R_3B + Al_2O_3.$$

Num esquema de reacção semelhante publicado por J.G. Ruff entitulado "A New Preparation of Some Dimetilalumino Derivations of Boron", Journal of Organic Chemistry, vol. 27, p. 1020 (1962), alquilboroxina

Mod. 71-10 000 ex.-4-87

11:28:39

foi reagida com trisdimetilamino-alano para fornecer um produto secundário geralmente identificado como $[(CH_3)_2NAlO^-]_x$. A estoiquiometria desta reacção foi descrita como segue:

$$2(RBO)_3 + 3Al[N(CH_3)_2]_3 \rightarrow RB[N(CH_3)_2]_3 + 3/X[(CH_3)_2NAlO^-]_x$$

No entanto, nenhuma destas referências menciona que um alquilalumoxano possa ser produzido com segurança e eficientemente a partir de tri-hidrocarbilboroxina e trialquilamino.

Os alumoxanos que são preparados de acordo com o presente invento são hydrocarbilalumoxanos oligoméricos, lineares e/ou ciclicos representados pelas fórmulas:

(I) $R-(Al(R)-O)_n-AlR_2$ para alumoxanos oligoméricos, lineares

e

(II) $(-Al(R)-O)_m$ para alumoxanos oligoméricos, ciclicos,

em que "n" é 1-40, preferivelmente 10-20, "m" é 3-40, preferivelmente 3-20 e R é um grupo alquilo C_1-C_8 e preferivelmente metil. É geralmente conhecido que os alumoxanos demonstrarão uma actividade máxima quando "m" e "n" forem maiores do que 10 e R fôr metil.

Na forma de realização preferida, o processo geral de acordo com o invento é primeiramente formar a tri-hidrocarbilboroxina liquida solúvel em hidrocarboneto, $(RBO)_3$. Isso pode ser conseguido por meio da combinação de óxido de boro com tri-hidrocarbilborano de acordo com a estoiquiometria seguinte:

Mod. 71 - 10 000 ex - 4-87

11:28:39

(III) $B_2O_3 + R'_3B - (R'BO)_3$

em que R' pode ser um grupo alquilo $C_1 - C_{10}$ ou um grupo arilo C_6-C_{10}, desejávelmente um grupo alquilo C_1-C_3 e preferivelmente R' é metil ou etil. A seguir, a tri-hidrocarbilboroxina é combinada com trialquilalumino para formar um alquilalumoxano e tri-hidrocarbilborano de acordo com a estoiquiometria seguinte:

(IV) $(R'BO)_3 + 3R_3Al - 3(RAlO)_n + 3R'_3B$

em que R é definido conforme acima indicado. R' e R podem ser iguais ou diferentes, mais preferivelmente R' e R são iguais. Se R' e R forem diferentes, pode ser produzida uma mistura de alumoxanos contendo simultaneamente R e R'.

Uma vez que a tri-hidrocarbilboroxina é solúvel na solução de hidrocarboneto, isso permite uma reacção homogénea com o trialquilalumino, resultando num melhor controlo da estoiquiometria da reacção e das propriedades do produto, por exemplo, do grau de oligomerização.

Ilustrativos das hidrocarbilboroxinas que podem ser empregues são as trimetilboroxina, trietilboroxina, tri-n-butilboroxina, trifenilboroxina e boroxinas assimétricas tais como dimetil-etilboroxina e semelhantes.

O presente invento dirige-se para um método de preparação de alumoxanos, preferivelmente metilalumoxanos, úteis como um dos componentes no complexo catalisador activo para a polimerização de olefinas e particularmente etileno em polietilenos de elevado peso molecular, tais como o Polietileno Linear de Baixa Densidade (LLDPE) e o Polietileno de Alta Densidade (HDPE). Os polimeros destinam-se à fabricação de artigos obtidos por extrusão, moldagem por injecção, formação térmica, moldagem rotativa e semelhantes. Em particular, o polimero preparado com o complexo catalisador é um homopolimero de etileno e um copolimero

Mod. 71 - 10 000 ex - 4-87

11:28:39

de etileno com a-olefinas mais elevadas, com 3 a cerca 10 átomos de carbono e preferivelmente 4 a 8 átomos de carbono. Ilustrativos das a-olefinas mais elevadas são buteno-1, hexeno-1 e octeno-1. Ilustrativos dos compostos de alquilalumino que podem ser empregues são os trimetilalumino, trietilalumino, cloreto de dimetilalumino e cloreto de dietilalumino e semelhantes. O trimetilalumino é preferido.

O complexo catalisador activo utilizável na polimerisação compreende um metaloceno e um alumoxano que podem ser absorvidos na superfície de um material de suporte. Os alumoxanos são compostos oligoméricos de alumino representados pela forma geral: $(R\text{-}Al\text{-}O)_m$, que se julga ser um composto cíclico e $R(R\text{-}Al\text{-}O\text{-})_nAlR_2$, que é um composto linear. Na fórmula geral, "R" é um grupo alquilo $C_1\text{-}C_{10}$, tal como metil, etil, propil, butil, isobutil e pentil e "n" é um número inteiro de 1 a cerca de 40, "m" é um número inteiro de 3 a 40 e representam o grau de oligomerização do alumoxano. Preferentemente, "R" é metil e "n" é 10-20 e "m" é 3-20. Geralmente, na preparação de alumoxanos derivados da reacção de trimetilamino e água, uma mistura de compostos lineares e cíclicos é obtida. Geralmente, um alumoxano com um grau mais elevado de oligomerização produzirão, para um dado metaloceno, um complexo catalisador de mais elevada actividade do que o fará um alumoxano com um grau inferior de oligomerização. O processo pelo qual o alumoxano é produzido afectará o grau de oligomerização do alumoxano.

O metaloceno utilizável como o outro componente do complexo catalisador pode ser qualquer um dos compostos de coordenação organo-metálica obtidos como derivado ciclopentadienilo de um metal de transição. Metalocenos utilizáveis para a preparação de um complexo catalizador activo são os compostos mono-, bi- e tri-ciclopentadienilo ou compostos metálicos de ciclopentadienil substituido e mais preferivelmente, compostos bi-ciclopentadienilo. Dos metalocenos, os zirconocenos e titanocenos são os mais preferidos. Um técnico do ramo pode facilmente determinar o metaloceno apropriado e os rácios molares relativos necessários para fazer um catalizador activo eficaz.

Mod. 71 - 10 000 ex - 4-87

11:28:39

Anteriormente, o componente alumoxano do complexo catalizador activo tem sido preparado por meio do contacto de água, sob a forma de um solvente húmido, com uma solução de alquil-alumínio num solvente orgânico adequado tal como o benzeno, o tolueno ou um hidrocarboneto alifático. Conforme observado anteriormente, este processo é susceptivel de provocar uma explosão, perigo que requere a utilização de equipamento à prova de explosão e condições de reacção cuidadosamente controladas. Num método alternativo, até aqui empregue para a produção separada de alumoxano, um alquilaluminio é posto em contacto com um sal hidratado, tal como o sulfato de cobre hidratado. O método compreende o tratamento de uma solução diluida de alquilaluminio em tolueno com um pentahidrato de sulfato de cobre. Uma hidrólise lenta, controlada do alquilaluminio para alumoxano resulta daí, o que elimina substancialmente o perigo de fogo e explosão, mas com uma desvantagem que é a da criação de produtos residuais perigosos que têm de ser eliminados e dos quais o alumoxano tem de ser separado antes que esteja adequado à utilização na produção de um complexo catalizador activo.

De acordo com uma forma de realização preferida do presente invento, o complexo de alumoxano é preparado por meio da reacção de óxido de boro com tri-hidrocarbilborano para formar tri-hidrocarbilboroxina. Seguidamente, a tri-hidrocarbilboroxina é combinada com trialquilalumínio para formar um alquilalumoxano e tri-hidrocarbilborano.

Ao formar-se primeiramente a tri-hydrocarbilboroxina liquida solúvel em hidrocarboneto, pode ocorrer uma reacção homogénea com o trialquilaluminio, que resulta num melhor controlo da estoiquiometria da reacção e das propriedades do produto, como sejam o grau de oligomerização. Dado que a reacção tem lugar numa solução homogénea, existe um potencial menor para que a reacção se dê violentamente, diferentemente do que acontece com misturas heterogéneas de água, trimetilaluminio e hidrocarboneto ou misturas de sal hidratado, trimetilaluminio e hidrocarboneto. Uma outra vantagem é que não se produz durante a reacção nenhum produto gasoso, como seja o gás metano. Por essa razão não

Mod. 71 - 10 000 ex - 4-87

11:28:39

há necessidade de constante ventilação, a qual tem o potencial de provocar uma sobre-pressurização e perda de reagentes devido à ventilação.

Além disso, a boroxina é facilmente produzida utilizando-se o composto barato e fácil de obter de óxido de boro, B_2O_3, um derivado do ácido bórico. A reacção da boroxina e do alquilaluminio produz mais borano do que aquele que é usado na produção da boroxina e todos os compostos secundários de borano podem ser hidrolizados com água para produzirem inofensivo ácido bórico, o qual pode ser facilmente eliminado, convertido em óxido de boro ou recuperado, por exemplo por meio de destilação.

A proporção em volume entre o solvente inerte e o hidrocarbilaluminio empregue deverá ser de cerca de 4:1 a cerca de 25:1 ou maior e preferivelmente de cerca de 8:1. O rácio molar de óxido de boro para o hidrocarbilborano pode ser de entre cerca de 2:1 a cerca de 1:2 e preferivelmente cerca de 1:1 para produzir hidrocarbilboroxina. O rácio molar de tri-hidrocarbilboroxina para hidrocarbilaluminio deverá ser de entre cerca de 1:3 a cerca de 1:5 e preferivelmente cerca de 1:3,3. Estes rácios podem depender não só da estoiquiometria da reacção química mas também de factores que influenciam o equilíbrio da reacção, como seja a temperatura. Geralmente, a temperatura das reacções deverá situar-se entre cerca de 10ºC e cerca de 80ºC.

O fim da reacção entre o óxido de boro e o hidrocarbilborano é indicado pela cessação da produção de hidrocarbilboroxina. Geralmente, o tempo de reacção situar-se-á entre cerca de 2 e cerca de 72 horas, dependendo da temperatura da reacção. O tempo de reacção entre a hidrocarbilboroxina e o hidrocarbilaluminio pode ser de entre cerca de 0,1 e cerca de 24 horas. Normalmente o tempo de reacção será de entre 0,5 e cerca de 4 horas.

Prefere-se que a hidrocarbilboroxina seja adicionada ao hidrocarbilaluminio. Pensa-se que esta ordem de mistura força o hidrocarbilalu-

Mod. 71 - 10 000 ex - 4-87

11:28:39

minio a sofrer uma reacção no contexto de um excesso localizado transitório de hidrocarbilaluminio em comparação com uma deficiência localizada transitória da boroxina. A fim de se obter um produto com propriedades desejáveis, o ritmo da adição da boroxina ao hidrocarbilaluminio não deverá exceder cerca de 0,2 moles por minuto por litro de meio de reacção.

Os solventes empregues na dissolução do hidrocarbilaluminio podem ser quaisquer dos solventes orgânicos inertes conhecidos, de preferência solventes alifáticos ou aromáticos, tais como tolueno, benzeno, hezano, heptano, iso-octano, ciclo-hexano, metilciclo-hexano, decano e semelhantes e, de preferência, o mesmo solvente é empregue para dissolver o alquilaluminio e a boroxina. Tolueno e hepatano são solventes preferidos.

Embora o exemplo seja descrito em ligação com os exemplos específicos indicados abaixo, deve entender-se que esses exemplos se destinam apenas a fins ilustrativos. Muitas modificações e alterações alternativas tornar-se-ão aparentes para os técnicos do ramo à luz dos exemplos seguintes e tais modificações e variações alternativas situam-se dentro do âmbito das reivindicações.

Mod. 71-10 000 ex - 4-87

EXEMPLOS

Exemplo 1 -- Preparação da Trietilboroxina

Um frasco de fundo redondo de 500 cc foi equipado com um condensador de refluxo arrefecido com água, um invólucro aquecido electricamente e um borbulhador de azoto para manter uma atmosfera inerte. No frasco sob atmosfera de azoto foram introduzidos 70,0 g de B_2O_3 (Aldrich Gold Label) que tinha sido moido até ficar em pó num almofariz sob azoto seco. Trietilborano puro (100,0 g) foi adicionado ao óxido de boro de uma só vez e o frasco de reacção foi preparado para refluxo. O refluxo foi continuado durante 5 dias, ponto em que o condensador de refluxo foi trocado por um condensador de destilação e o liquido foi destilado em duas fracções. A segunda fracção forneceu 60 cc de um líquido incolor

11:28:39

que destilou a 148º C. A rnm do H-1 e do B-11 da segunda fracção indicaram que se tratava de trietilboroxina pura.

Exemplo 2 -- Preparação de Metilalumoxano

Um frasco de fundo redondo de 100 cc foi equipado para agitação magnética numa atmosfera inerte de azoto seco. Trimetilaluminio puro (2,37 g, 0,033 moles) foi pesado para dentro do frasco seguido de 43 g de tolueno destilado. Para outro frasco foram pesados 1,68 g de trietilboroxina pura (0,010 moles), seguidos de 43 g de tolueno destilado. Com agitação a solução de trietilboroxina foi adicionada à solução de trimetilaluminio em porções de 5-10 cc separadas por intervalos de 5 minutos. A solução manteve-se limpida e incolor durante e depois das adições. A solução foi tapada e armazenada sob atmosfera de azoto.

Exemplo 3 -- Preparação de Metilalumoxano

Um frasco de fundo redondo de 100 cc foi equipado para agitação magnética numa atmosfera inerte de azoto seco. Trietilboroxina pura (1,68 g, 0,033 moles) foi pesada para dentro do frasco e 43 g de tolueno destilado foram adicionados. Noutro frasco foram pesados 2,37 g de trietilaminio, seguidos por 43 g de tolueno destilado. Com agitação a solução de trimetilaluminio foi adicionada à solução de trietilboroxina em porções de 5-10 cc separadas por intervalos de 5 minutos.

A solução tornou-se nebulosa depois da primeira adição e um sólido gelatinoso separou-se da solução. A solução que continha o precipitado sólido foi coberta e armazenada sob atmosfera de azoto.

Exemplo 4 -- Polimerização por meio da Utilização de Metilalumoxano

Mod. 71 - 10 000 ex - 4-87

11:28:39

Um recipiente reactor de aço inoxidável Zipperclave de 1 litro equipado com um agitador de lâmina inclinada, um invólucro exterior para controlo de temperatura, uma divisória de entrada e uma linha de ventilação e ainda um fornecimento regulado de etileno e nitrogénio secos, foi limpo com tolueno a ferver e seco e desoxigenado com um fluxo de azoto. A temperatura do reactor foi ajustada para 80ºC e 400 cc de tolueno destilado foram adicionados. Dois mililitros da solução final do Exemplo 2 foram injectados por meio de seringa e a mistura foi agitada a 0 g sob azoto. Uma solução de tolueno (0,10 cc) contendo 0,10 mg de dicloreto de bis(n-butilciclopentadienil) zircónio foi injectada. Imediatamente foram admitidos 90 psig de etileno e o reactor foi agitado e mantido a 80ºC durante 5 minutos a uma pressão constante de 90 psig. O produto foi recuperado por meio de ventilação, arrefecimento e abertura rápidas do reactor. O tolueno residual foi evaporado numa corrente de ar e a produção foi pesada. Determinou-se que o produto eram 10,0 g de polietileno por meio de cromatografia de infravermelhos e de permeação de gel. A actividade catalizadora foi calculada em 885,000 gramas de polímero por grama de zircónio-hora-atmosfera.

Mod. 71 - 10 000 ex - 4-87

Exemplo 5 -- Polimerização por meio da Utilização de Metilalumoxano

Um recipiente reactor de aço inoxidável Zippercleve de 1 litro equipado com um agitador de lâmina inclinada, uma camisa externa para controlo da temperatura uma divisória de entrada e uma linha de ventilação e um fornecimento regulado de etileno e azoto secos, foi lavado com tolueno a ferver e seco e desoxigenado com um fluxo de azoto. A temperatura do reactor foi ajustada para 80ºC e 400 cc de tolueno destilado foram adicionados. Dois mililitros da solução final e do precipitado do Exemplo 3 foram injectados por meio de uma seringa e a mistura foi agitada a 0 psig sob azoto. Uma solução de tolueno (0,10 cc) contendo 0,10 mg de dicloreto de bis(n-butilciclopentadienil)zircónio foi injectada. Imediatamente foram admitidos 90 psig de etileno e o reactor foi agitado e mantido a 80º C durante 5 minutos a uma pressão constante de 90 psig. O produto foi recuperado por meio de ventilação, arrefeci-

11:28:39

mento e abertura rápidos do reactor. O tolueno residual foi evaporado numa corrente de ar e o produto foi pesado. Determinou-se que o produto era 1,0 g de polietileno por meio de cromatografia de infravermelhos e de permeação de gel. A actividade catalizadora foi calculada em 44,200 gramas de polimero por grama de zircónio-hora-atmosfera.

O depósito do primeiro pedido para o invento acima descrito foi efectuado nos Estados Unidos da América em 22 de Junho de 1988, sob o Nº 210.881.

- R E I V I N D I C A Ç Õ E S -

1ª.- Processo para a preparação de uma mistura de hidrocarbilalumoxanos lineares e cíclicos, representados respectivamente pela fórmula $(R\text{-}Al\text{-}O)_m$ e $R(R\text{-}Al\text{-}O)_nAlR_2$ em que R é um grupo alquilo C_1-C_{10}, n é um número inteiro situado entre 1-40 e m é um número inteiro situado entre 3-40, caracterizado por compreender a adição de uma solução de hidrocarboneto que contém tri-hidrocarbilboroxina a uma solução de hidrocarboneto que contém hidrocarbilaluminio numa proporção molar de boroxina para o composto de alumínio dentro dos limites de 1:3,3.

2ª.- Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por o hidrocarbilaluminio ser trialquilaluminio e a tri-hidrocarbilboroxina ser trimetilboroxina ou trietilboroxina.

3ª.- Processo de acordo com a reivindicação 2, caracterizado por o trialquilaluminio ser trimetilalumínio.

4ª.- Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por a solução de hidrocarboneto ser escolhida de entre o grupo constituido por tolueno, hexano e heptano.

5ª.- Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por a proporção da adição de boroxina para o hidrocarbilalumínio ser de cerca de 0,2 moles ou menos por minuto pro litro de meio de reacção.

Mod. 71 - 10 000 ex - 4-87

11:28:39

61.122
JL/PE-1691

6ª.- Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por n se situar dentro dos limites 10-20 e m se situar entre 3-20.

Lisboa, 21 [illegible] 1989

Por EXXON CHEMICAL PATENTS INC.

O AGENTE OFICIAL

Mod. 71 - 10 000 ex - 4-87

11:28:39

MONSANTO COMPANY

"FORROS PARA TECTOS COM CARACTERÍSTICAS DE ABSORÇÃO DE SOM APERFEIÇOADAS"

==========

MEMORIA DESCRITIVA

RESUMO

O presente invento diz respeito a laminados termodeformáveis, adequados para serem utilizados como forros para tectos de automóveis, os quais compreendem uma camada de tecido não-tecido (almofada acústica ligada a uma face de uma folha polimérica espumosa). O tecido não-tecido compreende uma determinada mistura de fibras de comprimento adequado para fiação que proporciona um conjunto óptimo de características, incluindo o custo e características de absorção de som aperfeiçoadas que são características importantes para forros de tectos, especialmente, para utilizações automobilísticas compactas e subcompactas.