



República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

(21) **PI0822513-3 A2**

(22) Data de Depósito: 20/08/2008
(43) Data da Publicação: 12/07/2011
(RPI 2114)



(51) Int.Cl.:
B01J 23/46 2006.01
B01J 31/26 2006.01
B01J 31/24 2006.01
B01J 27/138 2006.01
B01J 27/10 2006.01
C07C 6/04 2006.01
C07F 15/00 2006.01
C08C 19/08 2006.01

(54) Título: **SISTEMA DE CATALISADOR, USO DO MESMO, USO DE CLORETO DE METAL ALCALINO TERROSO E PROCESSO PARA REDUÇÃO DE PESO MOLECULAR DE BORRACHA NITRÍLICA**

(30) Prioridade Unionista: 21/08/2007 DE 102007039526.6

(73) Titular(es): Lanxess Deutschland GMBH

(72) Inventor(es): Kerstin Langfeld, Martin Schneider, Oskar Nuyken, Werner Obrecht

(57) Resumo: SISTEMA DE CATALISADOR, USO DO MESMO, USO DE CLORETO DE METAL ALCALINO TERROSO E PROCESSO PARA REDUÇÃO DE PESO MOLECULAR DE BORRACHA NITRÍLICA. São fornecidos novos sistemas de catalisador, para reações de metátese, em especial para a metátese de borracha nitrilica, os quais contêm um aditivo de sal especial além do catalisador de metátese.



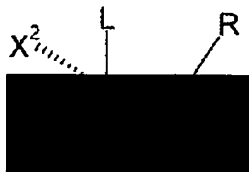
PI0822513-3

**SISTEMA DE CATALISADOR, USO DO MESMO, USO DE CLORETO DE METAL
ALCALINO TERROSO E PROCESSO PARA REDUÇÃO DE PESO MOLECULAR DE
BORRACHA NITRÍLICA**

A presente invenção refere-se a um processo para a
5 redução do peso molecular de borracha de nitrila através de
metátese na presença de sistemas catalisadores especiais.

Reações de metátese são utilizadas largamente no âmbito
de sínteses químicas, por ex. sob a forma de metáteses por
fechamento de anel (RCM), metáteses cruzadas (CM) ou
10 metáteses por abertura de anel (ROMP). Encontram aplicação as
reações de metátese, por exemplo, para a síntese de olefinas,
para a despolimerização de polímeros insaturados e para a
síntese de polímeros telequéricos.

Catalisadores de metátese são conhecidos, dentre outros,
15 das patentes **WO-A-96104289** e **WO-A-97/06185**. Eles possuem a
seguinte estrutura principal:



onde M significa ósmio ou rutênio, R está para radicais
orgânicos iguais ou diferentes com grande amplitude de
20 variação estrutural, X^1 e X^2 significam ligantes aniônicos e
L representa doadores neutros de elétrons. Sob o conceito
estabelecido de "ligantes aniônicos", são sempre entendidos
na literatura para catalisadores de metátese aqueles ligantes
que, se observados à distância do centro de metal, são
25 carregados negativamente em capa de elétrons fechada.

Recentemente, as reações de metátese vêm ganhando
importância também para a degradação de borrachas de nitrila.

Sob a denominação borracha de nitrila, abreviada como
"NBR" estão compreendidas borrachas nas quais se trata de co
30 ou terpolímeros de pelo menos uma nitrila α,β -insaturada,
pelo menos um dieno conjugado e, conforme o caso, um ou mais
monômeros copolimerizáveis.

A borracha de nitrila hidratada, também designada pela

abreviatura "HNBR", é produzida pela hidratação de borracha de nitrila. Neste sentido, na HNBR as ligações duplas C=C das unidades de dieno polimerizadas são hidratadas total ou parcialmente. O grau de hidratação das unidades de dieno polimerizadas fica geralmente em uma faixa de 50 a 100%.

A borracha de nitrila hidratada é uma borracha especial que oferece uma ótima resistência ao calor, excelente resistência ao ozônio e produtos químicos, bem como uma excepcional resistência a óleo.

As supracitadas características físicas e químicas da HNBR têm, por conseguinte, ótimas características mecânicas, especialmente uma alta resistência à abrasão. Com base nisso, a HNBR conseguiu um vasto uso nos mais diversos segmentos de aplicação. A título de exemplo, a HNBR é utilizada para vedações, mangueiras, bordas e elementos de absorção no setor automotivo, assim como para estatores, vedações de orifícios e vedações de válvulas no segmento de produção de óleo, bem como para diversos segmentos das indústrias aérea, eletrônica e de construção naval.

Tipos de HNBR encontrados comercialmente no mercado em geral compreendem uma viscosidade Mooney (ML 1+4 a 100°C) na faixa de 55 a 120, correspondendo a uma média de peso molecular M_n (método de determinação: cromatografia de permeação em gel (GPC) contra equivalentes de poliestirol) na faixa de aproximadamente 200.000 a 700.000. Os índices PDI de ($PDI = M_w / M_n$, onde M_w representa o meio de peso e M_n o peso molecular relativo) a serem medidos, que oferecem uma evidência sobre a extensão da divisão do peso molecular, freqüentemente possuem um valor de 3 ou mais. o teor de ligações duplas do radical em geral se encontra em uma faixa de 1 a 18% (determinado por espectroscopia de infravermelho).

Uma viscosidade relativamente alta impõe grandes restrições à processabilidade da HNBR. Para muitas aplicações seria ideal um tipo de HNBR com baixo peso molecular e, com isso, uma baixa viscosidade Mooney. Isto melhoraria significativamente a processabilidade.

No passado foram realizadas inúmeras tentativas de reduzir o comprimento de cadeia da HNBR por meio de degradação. Por exemplo, é possível obter a redução do peso molecular por meio de tratamento termomecânico (mastigação),
5 por exemplo, em um moinho ou em uma espiral (EP-A-0 419 952). Esta degradação termomecânica, no entanto, tem a desvantagem de que, com a oxidação parcial, se formarem grupos funcionais como hidroxil-, ceto-, ácido carbônico- e grupos ésteres na molécula, modificando ainda a microestrutura do polímero de
10 maneira substancial.

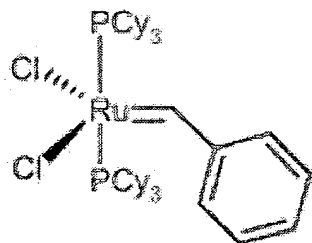
A produção de HNBR com baixas massas moleculares, correspondendo a uma viscosidade Mooney (ML 1+4 a 100°C) em uma faixa inferior a 55 ou um peso molecular relativo de aproximadamente $M_n < 200.000$ g/mol, há muito não era possível
15 por meio dos processos produtivos estabelecidos, uma vez que na hidratação de NBR ocorre, por um lado, um aumento brusco da viscosidade Mooney e, por outro, a massa molecular do abastecimento de NBR para uso na hidratação não pode ser reduzida pelo usuário, pois caso contrário não é mais
20 possível recondicionar os equipamentos comerciais disponíveis devido à grande aderência. A menor viscosidade Mooney de um abastecimento de NBR, que é preparável sem dificuldades em um equipamento comercial estabelecido, se encontra a aproximadamente 30 unidades Mooney (ML 1+4 a 100°C). A
25 viscosidade Mooney da borracha de nitrila hidratada, sendo esta mantida com o referido abastecimento de NBR, se encontra na magnitude de 55 unidades Mooney (ML 1+4 a 100°C). A determinação da viscosidade Mooney ocorre, assim, de acordo com a Norma ASTM D 1646.

30 No recente estado da técnica, este problema é solucionado, já que reduz o peso molecular da borracha de nitrila antes da hidratação por meio da redução a uma viscosidade Mooney (ML 1+4 a 100°C) de menos de 30 unidades Mooney ou um peso molecular relativo de $M_n < 70.000$ g/mol. A
35 redução do peso molecular é obtida através de metátese, na qual se acrescentam em geral 1-olefinas de baixo peso

molecular. Descreve-se a metátese de borracha de nitrila, por exemplo, nas patentes **WO-A-02/100905**, **WO-A-02/100941** e **WO-A-03/002613**. A reação de metátese é realizada vantajosamente no mesmo solvente que a reação de hidratação, de forma que não se tenha de isolar do mesmo solvente a borracha de nitrila reduzida após o término da reação de decomposição antes de submetê-la à hidratação posterior. Para a catálise da reação de redução por metátese utilizam-se catalisadores de metátese tolerantes a grupos polares, em especial grupos de nitrila.

Nas patentes **WO-A-021/00905** e **WO-A-02/100941** é descrito um processo que compreende a decomposição de polímeros de saída de borracha de nitrila através de metátese de olefina e uma posterior hidratação para HNBR com baixa viscosidade Mooney. Aqui, uma borracha de nitrila é convertida, em um primeiro passo, na presença de uma co-olefina e catalisadores complexos especiais à base de ósmio, rutênio, molibdênio ou tungstênio e hidratada em uma segunda etapa. Neste sentido, estão disponíveis borracha de nitrila hidratadas com um meio de peso de peso molecular (M_w) na faixa de 30.000 a 250.000, uma viscosidade Mooney (ML 1.4 a 100°C) na faixa de 3 a 50 e um índice de polidispersão PDI de menos de 2.5.

Para a metátese de borracha de nitrila pode-se empregar, por exemplo, o catalisador bis(triciclohexilfosfina)benzilideno-dicloro-rutênio mostrado a seguir.



Catalisador de Grubbs (I)

Após a metátese e hidratação, as borrachas de nitrila apresentam peso molecular menor, bem como uma distribuição mais estreita do peso molecular do que as borrachas de nitrila hidratadas que se produzem segundo o estado da

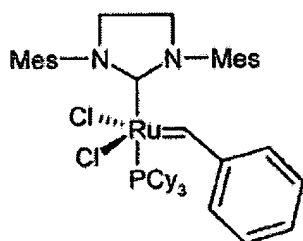
técnica.

No entanto, as quantidades de catalisador de Grubbs (I) utilizadas para a realização da metátese são grandes. Elas representam nos ensaios da patente WO-A-03/002613, por exemplo, 307 ppm e 61 ppm Ru em relação à borracha de nitrila empregada. Além disso, os tempos de reação necessários são longos e os pesos moleculares depois da decomposição ainda são relativamente altos (vide exemplo 3 da patente WO-A-03/002613 com $M_w = 180.000$ g/mol e $M_n = 71.000$ g/mol).

O documento **US 2004/0127647 A1** descreve misturas à base de borrachas HNBR de baixo peso molecular com distribuição de peso molecular bimodal ou plurimodal, bem como vulcanizados dessas borrachas. Para a realização da metátese, utiliza-se 0,5 phr de catalisador de Grubbs (I) segundo os exemplos. Isto corresponde à alta quantidade de 614 ppm de rutênio relativa à borracha de nitrila empregada.

Além disso, WO-A-00/71554 divulga um grupo de catalisadores que são conhecidos no campo técnico como "catalisadores Grubbs (II)".

Caso de utilize o referido "catalisador de Grubbs (II)", como, por exemplo, o catalisador dicloreto de 1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil)-2-imidazolidenilideno)(triciclohexilfosfina)-rutênio(fenil-metileno), mostrado abaixo, para a metátese de NBR (US-A-2004/0132891), a mesma também funcionará sem a utilização de uma co-olefina.



Catalisador Grubbs (II)

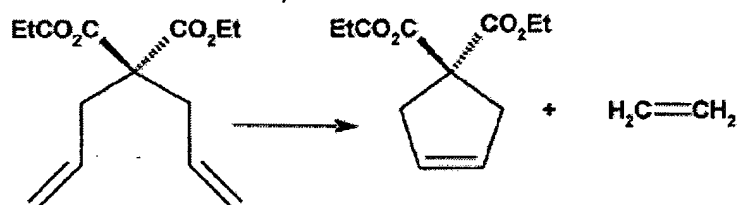
Após a hidratação posterior, realizada de preferência no mesmo solvente, a borracha de nitrila hidratada apresenta pesos moleculares menores e uma distribuição mais estreita do peso molecular (PDI) do que na utilização de

catalisadores do tipo Grubbs (I). Quanto ao peso molecular e à sua distribuição, a decomposição por metátese ocorre então com catalisadores do tipo Grubbs (II) de maneira mais eficiente do que com catalisadores do tipo Grubbs (I). No
 5 entanto, as quantidades de rutênio necessárias para uma decomposição por metátese eficiente ainda são relativamente altas. Para se realizar a metátese com o catalisador Grubbs (II) ainda se fazem necessários longos tempos de reação.

Um ponto comum a todos os processos de decomposição por
 10 metátese de borracha de nitrila supracitados é que se devem utilizar quantidades de catalisador relativamente grandes e longos tempos de reação para produzir as borrachas de nitrila de baixo peso molecular desejadas através de metátese.

15 Também nos demais tipos de reações de metátese a der atividade dos catalisadores empregados ganha uma importância decisiva.

Em **J. Am. Chem. Soc.** 1997, 119, 3887-3897 descreve-se que, na metátese de dietildialilmalonato por fechamento de
 20 anel mostrada abaixo,



a atividade dos catalisadores do tipo Grubbs (I) pode ser aumentada por aditivos de CuCl e CuCl₂. Este aumento da atividade é explicado por um deslocamento do equilíbrio de
 25 dissociação, enquanto um ligante de fosfano dissociativo é captado por íons de cobre com a formação de complexos de cobre-fosfano.

No entanto, esse aumento da atividade por sais de cobre na mencionada metátese por abertura de anel não se aplica a
 30 quaisquer outros tipos de reações de metátese. Pesquisas isoladas mostraram que, inesperadamente, a adição de sais de cobre para a decomposição por metátese de borrachas de

nitrila levam a uma aceleração inicial da reação de metátese, sendo posteriormente observada uma significativa piora da eficiência da metátese: os pesos moleculares das borrachas de nitrila decompostas obtidos por último são substancialmente maiores do que se a reação de metátese é realizada na presença do mesmo catalisador, mas na ausência dos sais de cobre.

Em um pedido de patente alemão ainda não publicado, são descritos sistemas catalisadores para a metátese nos quais, além do catalisador de metátese real, são utilizados ainda um ou mais sais. Esta combinação de um ou mais sais com o catalisador de metátese leva a um aumento da atividade do mesmo. Para os ânions e cátions desses sais é possível uma série de significados, que se podem escolher de listas distintas. Mostra-se especialmente vantajoso nos exemplos desse pedido de patente alemão o uso brometo de lítio tanto para a decomposição de borrachas por metátese, como, por ex. borrachas de nitrila, como também para a metátese por abertura de anel de dietildialilmalonato. Aqui, são utilizados como catalisadores o catalisador Grubbs (II), Hoveyda, Buchmeiser-Nuyken e Grela.

O uso de brometo de lítio e brometo de céσιο não é de recomendação irrestrita para todas as reações de metátese, devido à ação corrosiva dos íons brometo. Da produção de borrachas de nitrila hidratadas de baixo peso molecular participam, por exemplo, aspectos adicionais de segurança técnica, uma vez que depois da decomposição por metátese da borracha de nitrila se realiza uma hidratação em reatores de aço sob alta pressão. Visto que sobre a umidade residual da borracha de nitrila pode haver água na mistura da reação, ao se realizar a hidratação na presença de brometo de lítio deve-se cuidar, através de medidas adicionais, para que não ocorra uma corrosão alveolar da autoclave de aço. Com base nisto, a utilização dos aditivos de brometo na produção especialmente de borrachas de nitrila de baixo peso molecular não constitui um método comercialmente ótimo.

Os exemplos do supracitado pedido de patente alemão sugerem ainda que a ação de aumento de atividade do cloreto de lítio é mais fraca do que a do brometo de lítio. Em **Inorganica Chimica Acta 359 (2006) 2910-2917** pesquisou-se também o aumento da atividade de catalisadores de metátese por meio de adição de sal. Foram levadas em conta as influências de cloreto de estanho, brometo de estanho, iodeto de estanho, cloreto de ferro (II), brometo de ferro (II), cloreto de ferro (III), cloreto de cério (III)*7H₂O, cloreto de itérbio (III), tricloreto de antimônio, dicloreto de gálio e tricloreto de alumínio sobre a autometátese de 1-octeno em 7-tetradeceno e etileno. Utilizando-se o catalisador Grubbs I, foi observada uma significativa melhora da conversão de 7-tetradeceno (tabela 1) com a adição de cloreto de estanho ou brometo de estanho. Sem a adição de sal, foi obtida uma conversão de 25,8 %; com a adição de SnCl₂*2H₂O, a conversão aumentou para 68,5% e, ao se adicionar brometo de estanho, a mesma passou para 71,9%. Uma adição de iodeto de estanho piorou a conversão significativamente, passando de 25,8% para 4,1%. Todavia, em combinação com o catalisador Grubbs II, todos os três sais de estanho levaram a melhoras de conversão insignificantes, de 76,3% (ensaio de referência sem adição) para 78,1% (SnCl₂), 79,5% (SnBr₂) e 77,6% (SnJ₂). Com a utilização do chamado "fobeat" [Ru(fobCy)₂Cl₂ (= ChPh)], a conversão apresenta uma piora com a adição de SnCl₂, passando de 87,9% para 80,8%, para 81,6% ao se adicionar SnBr₂ e para 73,9%, com a adição de SnJ₂. Ao se utilizarem sais de ferro (II) em combinação com o catalisador Grubbs I, o aumento da conversão com brometo de ferro (II) é maior do que com o uso de cloreto de ferro (II). Cabe notar que, independentemente do tipo de catalisador empregado no uso de brometos, a conversão é sempre maior do que no uso dos cloretos correspondentes.

A utilização do brometo de estanho ou ferro (II) descrito em **Inorganica Chimica Acta 359 (2006) 2910-2917** não se mostra uma boa solução para a produção de borrachas de

nitrila, devido à corrosividade dos brometos, como já descrita acima.

Em geral, na fabricação de borrachas de nitrila hidratada, o solvente é removido por destilação por vapor d'água depois da hidratação. Caso se utilizem sais de estanho como parte do sistema catalisador, são obtidas algumas quantidades desses sais de estanho no efluente, que, por isso, deve ser purificado. Por este motivo, a utilização de sais de estanho não é economicamente aconselhável para o aumento da atividade dos catalisadores na fabricação de borrachas de nitrila.

A utilização de sais de ferro é restringida pelo fato de reduzirem a capacidade de algumas resinas de troca para a recuperação dos compostos de metal nobre utilizados geralmente na hidratação. Isto também afeta a economia global do processo.

Em **ChemBioChem** 2003, 4, 1229-1231 é descrita ainda a síntese de polímeros por polimerização por abertura de anel (ROMP) de oligopeptídeos de norbornila na presença de um complexo de rutênio-carbeno $\text{Cl}_2(\text{PCy}_3)_2\text{Ru} = \text{CH}$ fenila, onde se acrescentou LiCl. A adição de LiCl se dá com o claro objetivo de impedir uma agregação e aumentar a solubilidade das crescentes cadeias de polímero. Não constam relatos sobre uma ação de aumento de atividade com a adição de sal ao catalisador.

Também a partir de **J. Org. Chem** 2003, 68, 202-2023 é conhecida a realização de uma polimerização por abertura de anel de norbornenos substituídos com oligopeptídeos, na qual se utiliza LiCl. Aqui também se anula a influência do LiCl como aditivo para o aumento da solubilidade para os peptídeos em solventes orgânicos não-polares. Por esta razão, através da adição de LiCl, pode-se obter um aumento do grau de polimerização DP.

Em **J. Am. Chem. Soc.** 1997, 119, 3887-3897, descreve-se o tratamento de catalisadores de metátese contendo ligante de NHC, como o catalisador Grubbs (II) com LiBr ou NaI de modo a

trocar os ligantes de cloreto do catalisador Grubbs (II) por brometo ou iodeto.

Com base nisso havia, por motivos de técnica de processo e de meio ambiente, a tarefa da presente invenção oferecer
5 sistemas catalisadores especialmente indicados que se possam empregar universalmente nos diversos tipos de reações de metátese e levar a aumentos de atividade ao levar em conta os mais diversos catalisadores de metátese e, por conseguinte, permitir uma redução das quantidades de catalisador e, com
10 isto, especialmente as quantidades de metal nobre neles contidas. Para a decomposição de borracha nitrílica por metátese devem ser encontradas principalmente possibilidades que permitam um aumento da atividade do catalisador utilizado sem a gelificação da borracha nitrílica.

15 Surpreendentemente foi descoberto que a atividade de catalisadores de metátese pode ser aumentada significativamente caso estes sejam usados em combinação com cloretos de metais alcalinos terrosos. Sistemas catalisadores deste tipo se mostram superiores aos sistemas catalisadores
20 já conhecidos e escritos no estado da técnica. Em especial no caso da metátese cruzada de borracha nitrílica para a redução do peso molecular verifica-se que distribuições de peso molecular nitidamente mais estreitas e pesos moleculares menores são obtidos sem levar a uma gelificação.

25 Constitui **objeto da invenção** um **sistema catalisador** compreendendo um catalisador de metátese que abrange um catalisador complexo à base de um metal do 6° ou 8° subgrupo da tabela periódica e que apresenta pelo menos um ligante ligado ao metal de modo similar ao carbeno e pelo menos um
30 cloreto de metal alcalino terroso.

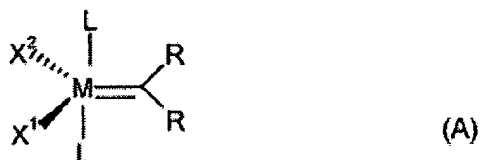
No âmbito desse pedido e desta invenção, todas as definições mencionadas anterior ou posteriormente, em caráter geral ou referente a segmentos específicos, que digam respeito a radicais, parâmetros ou explicações, inclusive
35 entre as respectivas áreas e áreas preferenciais, de forma alguma, podem ser combinadas.

O conceito "substituído" utilizado no âmbito deste pedido de registro em conexão com o catalisador de metátese ou o composto de fórmula geral (1) significa que um átomo de hidrogênio em um determinado radical ou átomo é substituído
 5 por um dos respectivos grupos indicados, com a condição de que a valência do átomo especificado não seja excedida e a substituição leve a um composto estável.

Os catalisadores de metátese da invenção a serem utilizados dizem respeito a catalisadores complexos à base de
 10 um metal do subgrupo 6 ou 8 da tabela periódica. Esses catalisadores complexos têm em comum a característica estrutural de possuírem ao menos um ligante ligado ao metal à semelhança do carbeno. Em uma modalidade preferida, o catalisador complexo apresenta dois ligantes de carbeno, ou
 15 seja, dois ligantes ligados ao metal central do complexo de modo semelhante ao carbeno. Como metais do subgrupo 6 ou 8 da tabela periódica têm preferência molibdênio, tungstênio, ósmio e rutênio.

Como catalisadores no processo da invenção podem ser
 20 utilizados os de fórmula geral (A),

onde



M significa ósmio ou rutênio,
 X¹ e X² são iguais ou diferentes e representam dois
 25 ligantes, de preferência ligantes aniônicos,

L representam ligantes iguais ou diferentes, de preferência doadores neutros de elétrons,

R são iguais ou diferentes e representam hidrogênio, alquila, de preferência alquila de C₁-C₃₀,
 30 cicloalquila, de preferência cicloalquila de C₃-C₂₀, alquenila, de preferência alquenila de C₂-C₂₀, alquinila, de preferência alquinila de C₂-C₂₀, arila, de preferência arila de C₆-C₂₄, carboxilato, de preferência carboxilato de C₁-C₂₀,

alcóxi, de preferência alcóxi de C₁-C₂₀, alquenilóxi, de preferência alquenilóxi de C₂-C₂₀, alquinilóxi, de preferência alquinilóxi de C₂-C₂₀, arilóxi, de preferência arilóxi de C₆-C₂₄, alcóxicarbonila, de preferência alcóxicarbonila de C₂-C₂₄,
 5 alquilamino, de preferência alquilamino de C₁-C₃₀, alquiltio, de preferência alquiltio de C₁-C₃₀, ariltio, de preferência ariltio de C₆-C₂₄, alquilsulfonila, de preferência alquilsulfonila de C₁-C₂₀, ou alquilsulfinila, de preferência alquilsulfinila de C₁-C₂₀, onde todos esses radicais podem ser
 10 substituídos, conforme o caso, por um ou mais radicais alquila, halogênio, alcóxi, arila ou heteroarila, ou, alternativamente, ambos os radicais R, incluindo o átomo comum C ao qual se ligam, estão ligados em ponte a um grupo cíclico de natureza alifática ou aromática, que pode ser
 15 substituído conforme o caso e conter um ou mais heteroátomos.

Esses sistemas catalisadores compreendem preferivelmente, além de um catalisador de fórmula geral (A), cloreto de cálcio ou de magnésio.

Em catalisadores preferidos de fórmula geral (A), um
 20 radical R é hidrogênio e o outro radical R significa alquila de C₁-C₂₀, cicloalquila de C₃-C₁₀, alquenila C₂-C₂₀, alquinila C₂-C₂₀, arila de C₆-C₂₄, carboxilato de C₁-C₂₀, alcóxi de C₁-C₂₀, alquenilóxi de C₂-C₂₀, alquinilóxi de C₂-C₂₀, arilóxi de C₆-C₂₄, alcóxicarbonila de C₂-C₂₀, alquilamino de C₁-C₃₀, alquiltio de
 25 C₁-C₃₀, ariltio de C₆-C₂₄, alquilsulfonila de C₁-C₂₀ ou alquilsulfinila de C₁-C₂₀, onde todos esses radicais podem ser substituídos por um ou mais radicais alquila, halogênio, alcóxi, arila ou heteroarila.

No catalisadores de fórmula geral (A), X¹ e X² são
 30 iguais ou diferentes e representam dois ligantes, de preferência ligantes aniônicos.

X¹ e X² podem, por exemplo, significar hidrogênio, halogênio, pseudo-halogênio, radicais alquila de C₁-C₃₀, arila de C₆-C₂₄, alcóxi de C₁-C₂₀, arilóxi de C₆-C₂₄, alquildicetonato de C₃-C₂₀, arildicetonato de C₆-C₂₄, carboxilato de C₁-C₂₀,
 35 alquilsulfonato de C₁-C₂₀, arilsulfonato de C₆-C₂₄, alquiltiol

de C₁-C₂₀, ariltiol de C₆-C₂₄, alquilsulfonila de C₁-C₂₀ ou alquilsulfonila de C₁-C₂₀ lineares ou ramificados.

Os supracitados radicais X¹ e X² podem ainda ser substituídos por um ou mais radicais, por exemplo, halogênio, de preferência flúor, alquila de C₁-C₁₀, alcóxi de C₁-C₁₀ ou arila de C₆-C₂₄, onde esses radicais também podem ser substituídos, por sua vez, por um ou mais substituintes escolhidos do grupo compreendendo halogênio, de preferência flúor, alquila de C₁-C₅, alquilóxi de C₁-C₅ ou fenila.

Em uma modalidade preferida, X¹ e X² são iguais ou diferentes e significam halogênio, em particular flúor, cloro, bromo ou iodo, benzoato, carboxilato de C₁-C₅, alquila de C₁-C₅, fenóxi, alcóxi de C₁-C₅, alquiltiol de C₁-C₅, ariltiol de C₆-C₂₄, arila de C₆-C₂₄ ou alquilsulfonato de C₁-C₅.

Em uma modalidade particularmente preferida, X¹ e X² são idênticos e significam halogênio, em especial cloro, CF₃COO, CH₃COO, CFH₂COO, (CH₃)₃CO, (CF₃)₂(CH₃)CO, (CF₃)(CH₃)₂CO, PhO (fenoxipropano) MeO (metóxi), EtO (etóxi), tosilato (p-CH₃-C₆H₄-SO₃), mesilato (2,4,6-trimetilfenila) ou CF₃SO₃ (trifluormetanossulfonato).

Na fórmula geral (A), L está para ligantes iguais ou diferentes, de preferência doadores neutros de elétrons.

Os dois ligantes L podem significar, por exemplo, um ligante fosfina, fosfina sulfonada, fosfato, fosfinita, fosfonita, arsina, estibina, éter, amina, amida, sulfóxido, carboxila, nitrosila, piridina, tioéter ou imidazolidina ("Im") independente um do outro.

Preferencialmente, os dois ligantes L, mutuamente independentes, significam um ligante arila de C₆-C₂₄, alquila de C₁-C₅ ou cicloalquila de C₃-C₂₀-fosfina, arila de C₆-C₂₄ sulfonada ou alquila de C₁-C₁₀-fosfina sulfonada, arila de C₆-C₂₄ ou alquila de C₁-C₁₀-fosfinita, arila de C₆-C₂₄, ou alquilfosfinita de C₁-C₁₀, arila de C₆-C₂₄ ou alquilfosfita de C₁-C₁₀, arila de C₆-C₂₄ ou alquilarsina de C₁-C₁₀, arila de C₆-C₂₄ ou alquilamina de C₁-C₁₀, piridina, arila de C₆-C₂₄ ou

alquilsulfóxido de C₁-C₁₀, arila de C₆-C₂₄ ou alquiléter de C₁-C₁₀, ou arila de C₆-C₂₄ ou alquilamida de C₁-C₁₀, podendo todos ser substituídos respectivamente por um grupo fenila, o qual, por sua vez, é substituído por um radical halogênio, alquila
 5 de C₁-C₅ ou alcóxi de C₁-C₅.

O termo "fosfina" inclui, exemplo, PPh₃, P(p-tol)₃, P(o-tol)₃, PPh(CH₃)₂, P(CF₃)₃, P(p-FC₆H₄)₃, P(p-CF₃C₆H₄)₃, P(C₆H₄-SO₃Na)₃, P(CH₂C₆H₄-SO₃Na)₃, P(isopropil)₃, P(CHCH₃(CH₂CH₃))₃, P(ciclopentil)₃, P(ciclohexil)₃, P(neopentil)₃ e P(neofenil)₃.

10 O termo "fosfinita" inclui, por exemplo, trifenilfosfinita, triclohexilfosfinita, triisopropilfosfinita e metildifenilfosfinita.

O termo "fosfita" inclui, por exemplo, trifenilfosfita, triclohexilfosfita, tri-terc-butilfosfita,
 15 triisopropilfosfita e metildifenilfosfita.

O termo "estibina" inclui, por exemplo, trifenilestibina, triclohexilestibina e trimetilestibina.

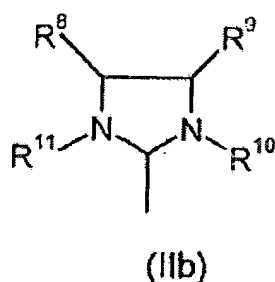
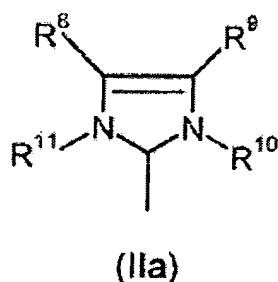
O termo "sulfonato" inclui, por exemplo, trifluorometanosulfonato, tosilato e mesilato.

20 O termo "sulfóxido" inclui, por exemplo, CH₃S(=O)CH₃ e (C₆H₅)₂SO.

O termo "tioéter" inclui, por exemplo, CH₃SCH₃, C₆H₅SCH₃, CH₃OCH₂CH₂SCH₃ e tetrahidrotiofeno.

O termo "piridina" deve incluir, no contexto do presente
 25 pedido de registro como termo genérico, todos os ligantes contendo nitrogênio mencionados por Grubbs na patente **WO-A-03/011455**. Exemplos deles são: piridina, picolina (2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4- e 3,5-picolina), lutidina (2,3- 2,4- 2,5- 2,6-, 3,4- e 3,5-lutidina), colidina (2,4,6-
 30 trimetilpiridina), trifluormetilpiridina, fenilpiridina, 4(dimetilamino)piridina, cloropiridina, bromopiridina, nitropiridina, quinolina, pirimidina, pirrol, imidazol e fenilimidazol.

Caso se trate de um radical imidazolidina (Im) em um ou
 35 ambos os ligantes L, Im apresentará tipicamente uma estrutura de fórmulas gerais (IIa) ou (IIb),

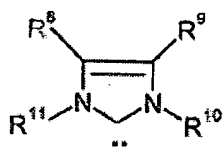


onde

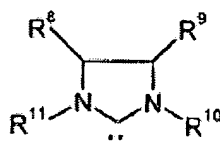
R^8 , R^9 , R^{10} , R^{11} são iguais ou diferentes e significam hidrogênio, ou alquila de C_1-C_{30} , cicloalquila de C_3-C_{20} , alquenila de C_2-C_{20} , alquinila de C_2-C_{20} , arila de C_6-C_{24} , carboxilato de C_1-C_{20} , alcóxi de C_1-C_{20} , alquenilóxi de C_2-C_{20} , alquinilóxi de C_2-C_{20} , arilóxi de C_6-C_{20} , alcóxicarbonila de C_2-C_{20} , alquiltio de C_1-C_{20} , ariltio de C_6-C_{20} , alquilsulfonila de C_1-C_{20} , alquilsulfonato de C_1-C_{20} , arilsulfonato de C_6-C_{20} ou alquilsulfinila de C_1-C_{20} de cadeia reta ou ramificada.

Sempre que possível, um ou mais radicais R^8 , R^9 , R^{10} , R^{11} independentes entre si podem ser substituídos por um ou mais substituintes, de preferência alquila de C_1-C_{10} , cicloalquila de C_3-C_8 , alcóxi de C_1-C_{10} ou arila de C_6-C_{24} de cadeia reta ou ramificada, onde, por seu turno, estes substituintes podem ser substituídos por um ou mais radicais, de preferência o grupo selecionado dentre halogênio, especialmente cloro e bromo, alquila de C_1-C_5 , alcóxi de C_1-C_5 e fenila.

Apenas por questão de clareza, é por meio deste confirmado que as estruturas como mostradas nas fórmulas gerais (IIa) e (IIb) deste pedido com respeito à estrutura do radical imidazolidina ("Im") terão o mesmo significado que as estruturas freqüentemente mostradas e usadas na literatura relevante com respeito a tais radicais imidazolidina que são daqui por diante ilustrados como estruturas (IIa') e (IIb') e que enfatizam a estrutura similar a carbeno do radical imidazolidina. O mesmo se aplicará às estruturas preferenciais (IIIa)-(IIIf), ilustradas neste pedido.



(IIa')



(IIb')

Em uma modalidade preferida dos catalisadores de fórmula geral (A), R^8 e R^9 são, independente um do outro, hidrogênio, arila de C_6-C_{24} , com especial preferência fenila, alquila de C_1-C_{10} de cadeia reta ou ramificada, com especial preferência propila ou butila, ou formam juntos, com inclusão dos átomos de carbono aos quais eles estão ligados, um radical cicloalquila ou arila, onde todos os radicais supramencionados podem, por sua vez, ser substituídos por um ou mais radicais adicionais selecionados do grupo que consiste em alquila de C_1-C_{10} de cadeia reta ou ramificada, alcóxi de C_1-C_{10} , arila de C_6-C_{24} e grupos funcionais selecionados do grupo que consiste em hidróxi, tiol, tioéter, cetona, aldeído, éster, éter, amina, imina, amida, nitro, ácido carbônico, dissulfeto, carbonato, isocianato, carbodiimida, carboalcóxi, carbamato e halogênio.

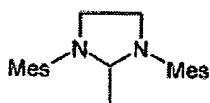
Em uma modalidade preferida dos catalisadores de fórmula geral (A), os radicais R^{10} e R^{11} são iguais ou diferentes e significam uma alquila de C_1-C_{10} de cadeia reta ou ramificada, com especial preferência i-propila ou neopentila, cicloalquila de C_3-C_{10} , preferivelmente adamantil, arila de C_6-C_{24} , com especial preferência fenila, alquilsulfonato de C_1-C_{10} , com especial preferência metanosulfonato, arilsulfonato de C_6-C_{10} , com especial preferência p-toluolsulfonato.

Estes radicais R^{10} e R^{11} que são mencionados acima como sendo preferidos podem opcionalmente ser substituídos por um ou mais radicais adicionais selecionados do grupo consistindo em alquila de C_1-C_5 de cadeia reta ou ramificada, em particular metila ou isopropila, alcóxi de C_1-C_5 , arila e grupos funcionais selecionados do grupo consistindo em hidróxi, tiol, tioéter, cetona, aldeído, éster, éter, amina,

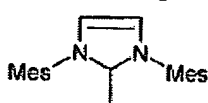
imina, amida, nitro, carboxil, dissulfeto, carbonato, isocianato, carbodiimida, carboalcóxi, carbamato e halogênio.

Em particular, os radicais R^{10} e R^{11} são idênticos e diferentes e significam i-propila, neopentila, adamantil, mesitil ou 2,6-diisopropilfenila.

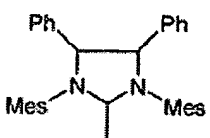
Radicais imidazolidina (Im) particularmente preferidos têm as estruturas (IIIa)-(IIIf), onde Mes é em cada caso um radical 2,4,6-trimetilfenila ou, alternativamente em todos os casos, um radical 2,6-diisopropilfenila.



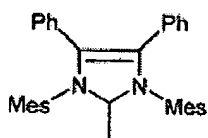
(IIIa)



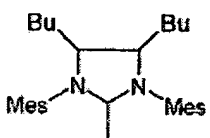
(IIIb)



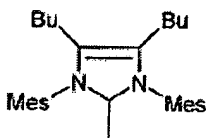
(IIIc)



(III d)



(III e)



(III f)

10

Os mais diversos representantes dos catalisadores de fórmula (A) são, a princípio, conhecidos, por exemplo, das patentes **WO-A-96/04289** e **WO-A-97/06185**.

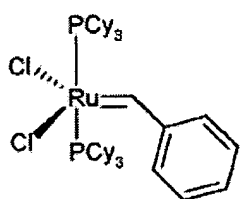
Um alternativa para os radicais Im preferidos vêm a ser um ou dois ligantes L na fórmula geral (A), de preferência pelos mesmos ligantes de trialquilfosfina iguais ou diferentes, onde pelo menos um dos grupos alquila apresenta um grupo alquila secundário ou um grupo cicloalquila, preferencialmente isopropil, isobutila, sec-butila, neopentila, ciclopentila ou ciclohexila.

20

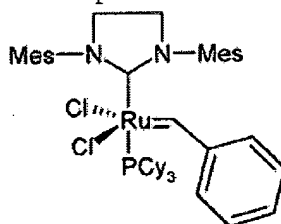
Com particular preferência, um ou ambos os ligantes L preferidos na fórmula geral (A) estão para um ligante trialquilfosfina, no qual pelo menos um dos grupos alquila representa um grupo alquila secundário ou grupo cicloalquila,

preferencialmente isopropila, isobutila, verbutila, neopentila, ciclopentila ou ciclohexila.

Tem especial preferência o uso de um ou de ambos os catalisadores seguintes de fórmula geral (A) e que possuem as estruturas (IV) (catalisador Grubbs (I)) e (V) (catalisador Grubbs (II)), nas quais Cy está para ciclohexila.

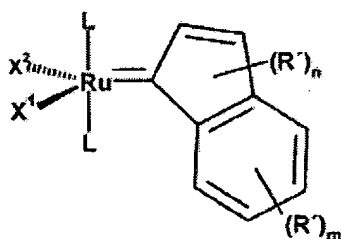


(IV)



(V)

Em outra modalidade, são utilizados catalisadores de fórmula geral (A1),



(A1)

10

onde

X^1 , X^2 e L possuem os mesmos significados gerais, preferidos e com especial preferência que X^1 , X^2 e L na fórmula geral (A),

15

n é igual a 0, 1 ou 2,

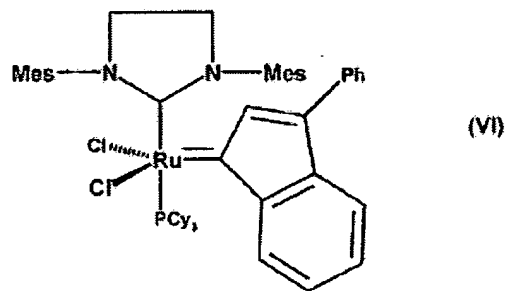
m é igual a 0, 1, 2, 3 ou 4 e

20

R' é iguais ou diferentes e significam radicais alquila, cicloalquila, alquenila, alquinila, arila, alcóxi, alquenilóxi, alquinilóxi, arilóxi, alcoxicarbonila, alquilamino, alquiltio, ariltio, alquilsulfonila ou alquilsulfinila, podendo todos ser substituídos, conforme o caso, por um ou mais radicais alquila, halogênio, alcóxi, arila ou heteroarila.

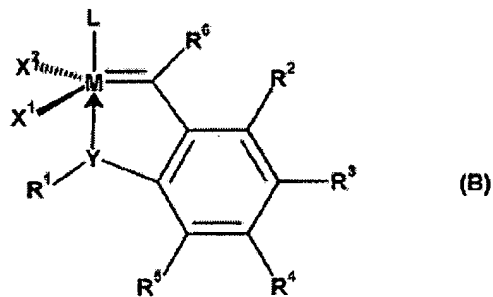
25

O catalisador preferido de fórmula geral (A1) pode ser, por exemplo, os de fórmula (VI) a seguir, onde Mes está, conforme o caso, para 2,4,6-trimetilfenila e Ph para fenila.



Tal catalisador, descrito como na literatura como "catalisador nolan" é conhecido, por exemplo, pela patente WO-A-2004/112951.

- 5 Como catalisadores no processo da invenção são indicados também os de fórmula geral (B),



onde

M significa ósmio, rutênio ou

- 10 X¹ e X² são ligantes iguais ou diferentes, de preferência ligantes aniônicos,

Y significa oxigênio (O), enxofre (S), um radical N-R¹ ou um radical P-R¹, onde R¹ tem os seguintes significados,

- 15 R¹ representa um radical alquila, cicloalquila, alquenila, alquinila, arila, alcóxi, alquenilóxi, alquinilóxi, arilóxi, alcóxicarbonila, alquilamino, alquiltio, ariltio, alquilsulfonila ou alquilsulfinila, podendo todos eles ser substituídos opcionalmente por um ou mais radicais alquila, halogênio, alcóxi, arila ou
- 20 heteroarila,

R², R³, R⁴ e R⁵ são iguais ou diferentes e representam hidrogênio, radicais orgânicos ou inorgânicos,

R⁶ significa hidrogênio, um radical alquila, alquenila, alquinila ou arila

- 25 L é um ligante, que tem os mesmos significados que na

fórmula (A).

De preferência, os sistemas catalisadores compreendem, além do catalisador de fórmula geral (B), cloreto de cálcio ou de magnésio.

5 Os catalisadores de fórmula geral (B) são, em princípio, conhecidos. Os representantes desta categoria de compostos são os catalisadores da Hoveyda, entre outros, descritos na patente **US 2002/0107138 A1** e **Angew. Chem. Int. Ed. 2003, 42, 4592** e os catalisadores descritos por Greta na **WO-A-**
10 **2004/035596, Eur. J. Org. Chem 2003, 963-966** e **Angew. Chem Int. Ed. 2002, 41, 4038**, assim como em **J. Org. Chem 2004, 69, 6894-96** e **Chem Eur J 2004, 10, 777-784**. Os catalisadores encontram-se disponíveis para venda ou passíveis de produção segundo a literatura indicada.

15 Nos catalisadores de fórmula geral (B), **L** é um ligante que geralmente possui uma função de doador de elétron e pode ter os mesmos significados gerais, preferidos e especialmente preferenciais que **L** na fórmula geral (A).

Além disso, vale o fato de que **L** representa um radical **P(R⁷)₃** na fórmula geral (B), onde **R⁷** significa alquila de **C₆-C₁**, cicloalquila de **C₃-C₈** ou arila mutuamente independentes, ou apresenta eventualmente um radical imidazolidina ("**Im**") substituído.

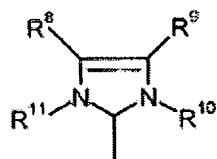
Alquila de C₁-C₆ é, por exemplo, metila, etila, n-
25 propila, isopropila, n-butila, sec-butila, terc-butila, n-pentila, 1-metilbutila, 2-metilbutila, 3-metilbutila, neopentila, 1-etilpropila e n-hexila.

Cicloalquila de C₃-C₈ inclui, por exemplo, ciclopropila, ciclobutila, ciclopentila, ciclohexila, cicloheptila e
30 ciclooctila.

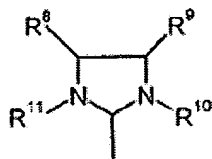
Arila inclui um radical aromático com 6 a 24 átomos de carbono formadores. Dentre os radicais aromáticos carbocíclicos mono, bi ou tricíclicos de 6 a 10 átomos de carbono formadores podem-se citar fenila, bifenila, naftila,
35 fenantrenila ou antracênila.

O radical imidazolidina (**Im**), em geral apresenta uma

estrutura de fórmulas gerais (IIa) ou (IIb),



(IIa)



(IIb)

onde

R^8 , R^9 , R^{10} , R^{11} são iguais ou diferentes e significam
 5 hidrogênio, ou alquila de C_1-C_{30} , cicloalquila de C_3-C_{20} ,
 alquenila de C_2-C_{20} , alquinila C_2-C_{20} , arila de C_6-C_{24} ,
 carboxilato de C_1-C_{20} , alcóxi de C_1-C_{20} , alquenilóxi de C_2-C_{20} ,
 alquinilóxi de C_2-C_{20} , arilóxi de C_6-C_{20} , alcoxicarbonila de
 10 C_2-C_{20} , alquiltio de C_1-C_{20} , ariltio de C_6-C_{20} , alquilsulfonila
 de C_1-C_{20} , alquilsulfonato de C_1-C_{20} , arilsulfonato de C_6-C_{20} ou
 alquilsulfinila de C_1-C_{20} de cadeia reta ou ramificada.

Conforme o caso, um ou mais dos radicais R^8 , R^9 , R^{10} , R^{11} ,
 independentemente uns dos outros, podem ser substituídos por
 um ou mais substituintes, de preferência alquila de C_1-C_{10} ,
 15 cicloalquila de C_3-C_8 , alcóxi de C_1-C_{10} ou arila de C_6-C_{24} de
 cadeia reta ou ramificada, onde esses substituintes, por sua
 vez, podem ser substituídos por um ou mais radicais, de
 preferência escolhidos do grupo halogênio, especialmente
 cloro e bromo, alquila de C_1-C_5 , alcóxi de C_1-C_5 e fenila.

Em uma modalidade preferida do processo da invenção, são
 utilizados catalisadores de fórmula geral (B), onde R^8 e R^9
 são, independente um do outro, hidrogênio, arila de C_6-C_{24} ,
 com especial preferência fenila, alquila de C_1-C_{10} de cadeia
 25 reta ou ramificada, com especial preferência propila ou
 butila, ou formam juntos, com inclusão dos átomos de carbono
 aos quais eles estão ligados, um radical cicloalquila ou
 arila, onde todos os radicais supramencionados podem, por sua
 vez, ser substituídos por um ou mais radicais adicionais
 selecionados do grupo que consiste em alquila de C_1-C_{10} de
 30 cadeia reta ou ramificada, alcóxi de C_1-C_{10} , arila de C_6-C_{24} e
 um grupo funcional selecionado do grupo que consiste em
 hidróxi, tiol, tioéter, cetona, aldeído, éster, éter, amina,

imina, amida, nitro, ácido carbônico, dissulfeto, carbonato, isocianato, carbodiimida, carboalcóxi, carbamato e halogênio.

Em uma modalidade preferida do processo da invenção, são utilizados catalisadores de fórmula geral (B), onde os
 5 radicais R^{10} e R^{11} são iguais ou diferentes e alquila de C_6-C_{24} de cadeia reta ou ramificada, com especial preferência i-propila ou neopentila, cicloalquila de C_3-C_{10} , de preferência adamantil, arila de C_6-C_{24} , especialmente fenila, alquilsulfonato de C_1-C_{10} , com especial preferência
 10 metanossulfonato, ou arilsulfonato de C_6-C_{10} , com especial preferência p-toluolsulfonato.

Conforme o caso, os radicais supracitados são substituídos como significados de R^{10} e R^{11} por um ou mais radicais selecionados a partir do grupo compreendendo alquila
 15 de C_1-C_5 , de cadeia reta ou ramificada, particularmente metila, alcóxi de C_1-C_5 , arila e um grupo funcional selecionado a partir do grupo hidróxi, tiol, tioéter, cetona, aldeído, éster, éter, amina, imina, amida, nitro, ácido carbônico, dissulfeto, carbonato, isocianato, carbodiimida,
 20 carboalcóxi, carbamato e halogênio.

Os radicais R^{10} e R^{11} podem especialmente ser iguais ou diferentes e significar i-propila, neopentila, adamantil ou mesitol.

Os radicais imidazolidina (Im) especialmente preferidos
 25 possuem as estruturas (IIIa-III f) já mencionadas, nas quais Mes é, respectivamente, 2,4,6-trimetilfenila.

Nos catalisadores de fórmula geral (B), X^1 e X^2 são iguais ou diferentes e podem, por exemplo, significar hidrogênio, halogênio, pseudo-halogênio, alquila de C_1-C_{30} de
 30 cadeia reta ou ramificada, arila de C_6-C_{24} , alcóxi de C_1-C_{20} , arilóxi de C_6-C_{24} , alquildicetonato de C_3-C_{20} , arildicetonato de C_6-C_{24} , carboxilato de C_1-C_{20} , alquilsulfonato de C_1-C_{20} , arilsulfonato de C_6-C_{24} , alquiltiol de C_1-C_{20} , ariltiol de C_6-C_{24} , alquilsulfonila de C_1-C_{20} ou alquilsulfinila de C_1-C_{20} .

35 Os supracitados radicais X^1 e X^2 podem ainda ser substituídos por um ou mais radicais, por exemplo, halogênio,

de preferência flúor, alquila de C₁-C₁₀, alcóxi de C₁-C₁₀ ou arila de C₆-C₂₄, onde estes últimos radicais também podem ser substituídos, por sua vez, por ou mais substituintes escolhidos do grupo compreendendo halogênio, de preferência flúor, alquila de C₁-C₅, alcóxi de C₁-C₅ e fenila.

Em uma modalidade preferida, X¹ e X² são iguais ou diferentes e significam halogênio, em particular flúor, cloro, bromo ou iodo, benzoato, carboxilato de C₁-C₅, alquila de C₁-C₅, fenóxi, alcóxi de C₁-C₅, alquiltiol de C₁-C₅, ariltiol de C₆-C₂₄, arila de C₆-C₂₄ ou alquilsulfonato de C₁-C₅.

Em uma modalidade particularmente preferida, X¹ e X² são idênticos e significam halogênio, em especial cloro, CF₃COO, CH₃COO, CFH₂COO, (CH₃)₃CO, (CF₃)₂(CH₃)CO, (CF₃)(CH₃)₂CO, PhO (fenoxipropano) MeO (metóxi), EtO (etóxi), tosilato (p-CH₃-C₆H₄-SO₃), mesilato (2,4,6-trimetilfenila) ou CF₃SO₃ (trifluormetanossulfonato).

Na fórmula geral (B), o radical R¹ significa um radical alquila, cicloalquila, alquenila, alquinila, arila, alcóxi, alquenilóxi, alquinilóxi, arilóxi, alcoxicarbonila, alquilamino, alquiltio, ariltio, alquilsulfonila ou alquilsulfinila, podendo todos ser substituídos, conforme o caso, por um ou mais radicais alquila, halogênio, alcóxi, arila ou heteroarila.

Geralmente o radical R¹ significa um radical alquila de C₁-C₃₀, cicloalquila de C₃-C₂₀, alquenila de C₂-C₂₀, alquinila de C₂-C₂₀, arila de C₆-C₂₄, alcóxi de C₁-C₂₀, alquenilóxi de C₂-C₂₀, alquinilóxi de C₂-C₂₀, arilóxi de C₆-C₂₄, alcoxicarbonila de C₂-C₂₀, alquiltio de C₁-C₂₀, ariltio de C₆-C₂₄, alquilsulfonila de C₁-C₂₀, ou alquilsulfinila de C₁-C₂₀, podendo todos eles ser substituídos opcionalmente por um ou mais radicais alquila, halogênio, alcóxi, arila ou heteroarila.

Preferencialmente, o R¹ é um radical cicloalquila de C₃-C₂₀, arila de C₆-C₂₄ ou alquila de C₁-C₃₀ de cadeia reta ou ramificada, onde os últimos podem ser interrompidos, por sua

vez, por um ou mais ligações duplas ou triplas ou ainda por um ou mais heteroátomos, de preferência oxigênio ou nitrogênio. R^1 é, preferivelmente, um radical alquila de C_1 - C_{12} de cadeia reta ou ramificada.

5 O radical cicloalquila de C_3 - C_{20} compreende, por exemplo, ciclopropila, ciclobutila, ciclopentila, ciclohexila, cicloheptila e ciclooctila.

O radical alquila de C_1 - C_{12} pode incluir, por exemplo, metila, etila, n-propila, isopropila, n-butila, sec-butila, 10 terc-butila, n-pentila, 1-metilbutila, 2-metilbutila, 3-metilbutila, neo-pentila, 1-etilpropila, n-hexila, n-heptila, n-octila, n-decila ou n-dodecila. R^1 é especialmente metila ou isopropila.

O radical arila de C_6 - C_{24} corresponde a um radical 15 aromático com 6 a 24 átomos de carbono formadores. Dentre os radicais aromáticos carbocíclicos mono, bi ou tricíclicos de 6 a 10 átomos de carbono formadores podem-se citar fenila, bifenila, naftila, fenantrenila ou antracenila.

Na fórmula geral (B), os radicais R^2 , R^3 , R^4 e R^5 são 20 iguais ou diferentes e representam hidrogênio, radicais orgânicos ou inorgânicos.

Em uma modalidade indicada, R^2 , R^3 , R^4 , R^5 são iguais ou diferentes e significam hidrogênio, halogênio, nitro, CF_3 , 25 radicais alquila, cicloalquila, alquenila, alquinila, arila, alcóxi, alquenilóxi, alquinilóxi, arilóxi, alcoxicarbonila, alquilamino, alquiltio, ariltio, alquilsulfonila ou alquilsulfinila recados, podendo todos eles ser substituídos opcionalmente por um ou mais radicais alquila, alcóxi, halogênio, arila ou heteroarila.

30 Normalmente R^2 , R^3 , R^4 , R^5 são iguais ou diferentes e significam hidrogênio, halogênio, de preferência cloro e bromo, nitro, CF_3 , radicais alquila de C_1 - C_{30} , cicloalcóxi de C_3 - C_{20} , alquenila de C_2 - C_{20} , alquinila de C_2 - C_{20} , arila de C_6 - C_{24} , alcóxi de C_1 - C_{20} , alquenilóxi de C_2 - C_{20} , alquinilóxi de C_2 -
35 C_{20} , arilóxi de C_6 - C_{24} , alcoxicarbonila de C_2 - C_{20} , alquilamino de C_1 - C_{20} , alquiltio de C_1 - C_{20} , ariltio de C_6 - C_{24} ,

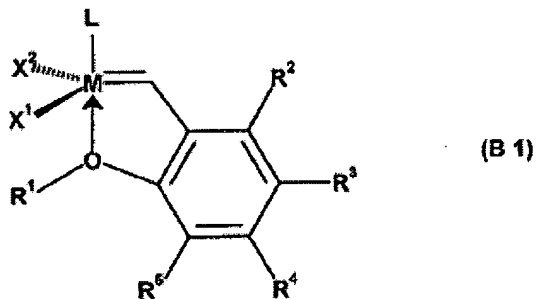
alquilsulfonila de C₁-C₂₀ ou alquilsulfinila de C₁-C₂₀, podendo todos eles ser opcionalmente substituídos por uma ou mais radicais alquila de C₁-C₃₀, alcóxi de C₁-C₂₀, halogênio, arila de C₆-C₂₄ ou heteroarila.

5 Em uma modalidade particularmente preferida, R², R³, R⁴, R⁵ são iguais ou diferentes e estão para nitro, alquila de C₁-C₃₀ de cadeia reta ou ramificada, cicloalcóxi de C₅-C₂₀, alcóxi de C₁-C₂₀ de cadeia reta ou ramificada ou arila de C₆-C₂₄, de preferência fenila ou naftila. Os radicais alquila de
10 C₁-C₃₀ e alcóxi de C₁-C₂₀ podem, opcionalmente, ser interrompidos com uma ou mais ligações duplas ou triplas ou um ou mais heteroátomos, de preferência oxigênio ou nitrogênio.

Além disso, dois ou mais dos radicais R², R³, R⁴ e R⁵
15 podem ser ligados em ponte através de estruturas alifáticas ou aromáticas. R³ e R⁴, por exemplo, podem formar um anel de fenila condensado, levando-se em conta os átomos de carbono aos quais se ligam no anel de fenila de fórmula (B), de modo que resulta uma estrutura total de naftila.

20 Na fórmula geral (B), o radical R⁶ significa um radical alquila, alquenila, alquinila ou arila. De preferência, R⁶ significa hidrogênio, um radical alquila de C₁-C₃₀, alquinila de C₂-C₂₀ ou arila de C₆-C₂₄. R⁶ é, preferencialmente, hidrogênio.

25 Também adequados para o processo da invenção são os catalisadores de fórmula geral (B1),



onde

30 M, L, X¹, X², R¹, R², R³, R⁴ e R⁵ podem possuir os significados gerais, preferenciais e especialmente

preferenciais para a fórmula geral (B).

Preferencialmente, os sistemas catalisadores, além do catalisador de fórmula geral (B1), compreendem cloreto de cálcio ou de magnésio.

5 Os catalisadores de fórmula geral (B1) são a princípio conhecidos, por exemplo, da patente **US 2002/0107138 A1 (Hoveyda et al.)**, podendo ser obtidos segundo os processo nela indicados.

10 Especialmente preferidos são os catalisadores de fórmula geral (B1), onde

M é rutênio,

X¹ e X² são ao mesmo tempo halogênio, significando em especial cloro

15 R¹ é um radical alquila de C₁-C₁₂ de cadeia reta ou ramificada,

R², R³, R⁴, R⁵ possuem os mesmos significados gerais e preferenciais para a fórmula geral (B)

L possui os significados gerais e preferenciais oferecidos à fórmula geral (B).

20 Especialmente preferidos são os catalisadores de fórmula geral (B1), onde

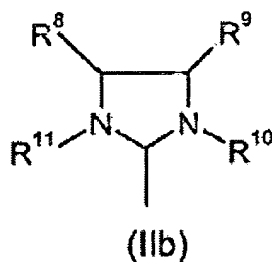
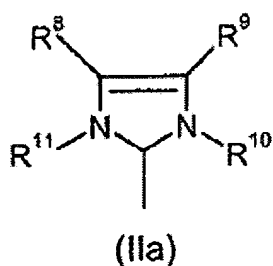
M é rutênio,

X¹ e X² significam ao mesmo tempo cloro

R¹ é um radical isopropila,

25 R², R³, R⁴, R⁵ significam hidrogênio

L representa, em cada caso, um radical imidazolidina substituído de fórmula (IIa) ou (IIb),

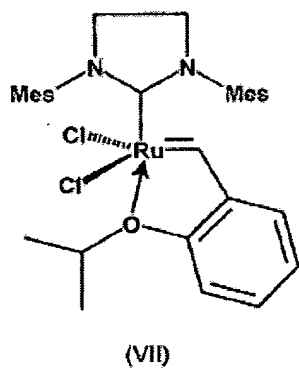


Onde

R^8 , R^9 , R^{10} , R^{11} são iguais ou diferentes e significam hidrogênio, alquila de C_1 - C_{30} de cadeia reta ou ramificada, cicloalquila de C_3 - C_{20} , alquenila de C_2 - C_{20} , alquinila de C_2 - C_{20} , arila de C_6 - C_{24} , carboxilato de C_1 - C_{20} , alcóxi de C_1 - C_{20} , alquenilóxi de C_2 - C_{20} , alquinilóxi de C_2 - C_{20} , arilóxi de C_6 - C_{24} , alcoxycarbonila de C_2 - C_{20} , alquiltio de C_1 - C_{20} , ariltio de C_6 - C_{24} , alquilsulfonila de C_1 - C_{20} , alquilsulfonato de C_1 - C_{20} , arilsulfonato de C_6 - C_{24} ou alquilsulfinil de C_1 - C_{20} , onde os mencionados radicais podem ser substituídos respectivamente por um ou mais substituintes, de preferência alquila de C_1 - C_{10} de cadeia reta ou ramificada, cicloalquila de C_3 - C_8 , alcóxi de C_1 - C_{10} ou arila de C_6 - C_{24} , onde também estes substituintes podem, por sua vez, ser substituídos por um ou mais radicais, de preferência escolhidos do grupo halogênio, em especial cloro ou bromo, alquila de C_1 - C_5 , alcóxi de C_1 - C_5 e fenila.

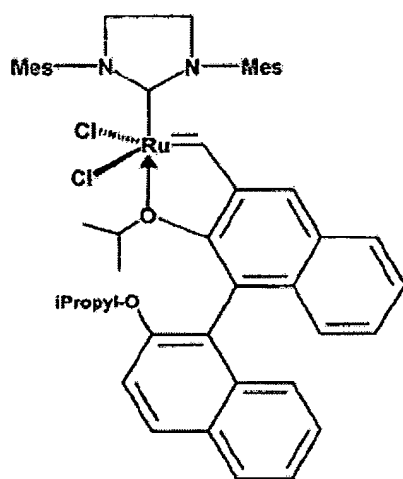
Dá-se preferência ainda mais especial a um sistema catalisador compreendendo cloreto de cálcio ou de magnésio e um catalisador de fórmula estrutural geral (B1) e que possua a fórmula (VII), onde Mes é 2,4,6-trimetilfenila.

Tem especial preferência o uso de um catalisador segundo a invenção, de fórmula estrutural geral (B1), e possuindo a fórmula (VII), na qual Mes é 2,4,6-trimetilfenila.

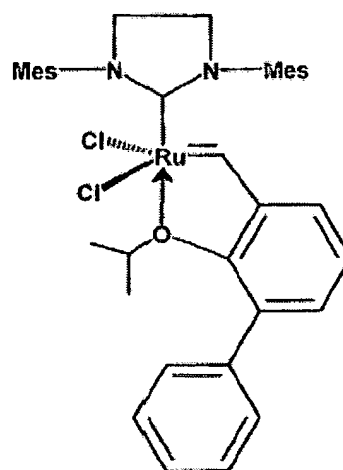


Na literatura, o catalisador (VII) também é chamado de "catalisador Hoveyda".

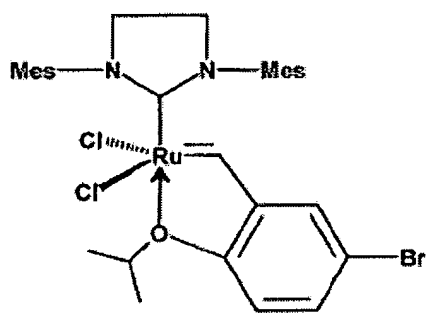
Também são adequados os catalisadores abrangidos pela
 5 fórmula estrutural geral (B1) e que possuem uma das fórmulas
 seguintes (VIII), (IX), (X), (XI), (XII), (XIII), (XIV) e
 (XV), onde Mes significa, em cada caso, 2,4,6-
 trimetilfenila.



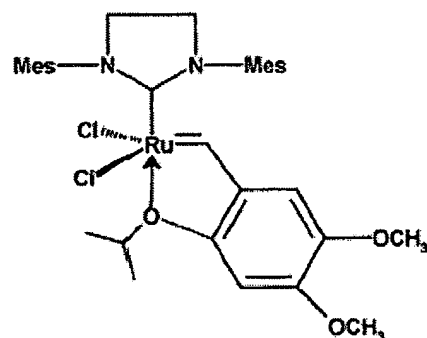
(VII)



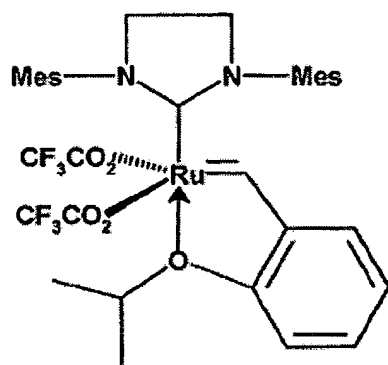
(IX)



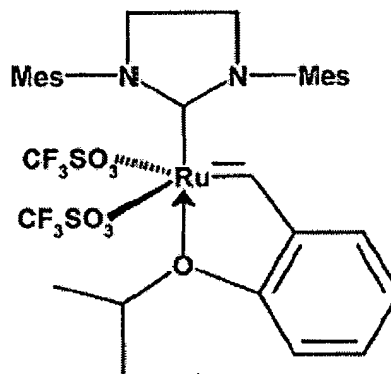
(X)



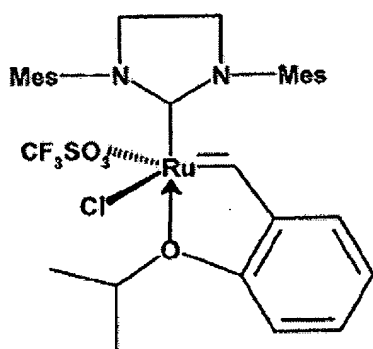
(XI)



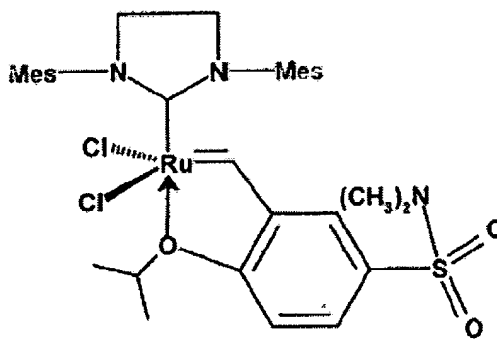
(XII)



(XIII)

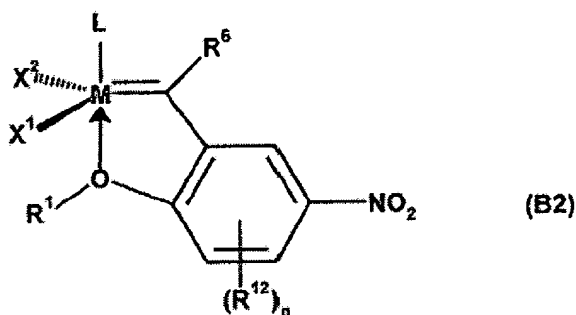


(XIV)



(XV)

Também adequados para o processo da invenção são os catalisadores de fórmula geral (B2),



(B2)

5 onde

M, L, X¹, X², R¹ e R⁶ possuem os significados gerais e preferenciais atribuídos à fórmula (B),

R¹² são iguais ou diferentes e possuem os significados gerais e preferenciais atribuídos aos radicais R², R³ e R⁴, à
 10 exceção do hidrogênio, e

n é igual a 0, 1, 2 ou 3.

De preferência, esses sistemas catalisadores compreendem, além do catalisador de fórmula geral (B2), cloreto de cálcio ou de magnésio.

15 Os catalisadores de fórmula geral (B2) são a princípio conhecidos, por exemplo, da patente **WO-A-2004/035596 (Grela)** e podem ser obtidos segundo os processos de produção nela indicados.

São especialmente preferidos os sistemas catalisadores que compreendam um catalisador de fórmula (B2), onde

20 M representa rutênio,

X^1 e X^2 são, ao mesmo tempo, halogênio, especialmente cloro ao mesmo tempo,

R^1 é um radical alquila de C_1 - C_{12} de cadeia reta ou ramificada,

5 R^{12} possui os significados atribuídos à fórmula geral (B2),

n é igual a 0, 1, 2 ou 3,

R^6 significa hidrogênio e

L possui os significados atribuídos à fórmula geral (B)

10 Têm especial preferência os sistemas catalisadores que compreendam um catalisador de fórmula geral (B2), onde

M representa rutênio,

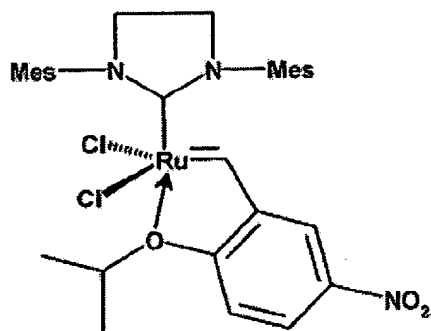
X^1 e X^2 significam, simultaneamente, cloro

R^1 é um radical isopropila,

15 n é igual a 0, e

L representa um radical imidazolidina substituído de fórmulas (IIa) ou (IIb), onde R^8 , R^9 , R^{10} , R^{11} são iguais diferentes e possuem os significados atribuídos aos catalisadores preferidos de fórmula geral (B1).

20 Mostra-se especialmente adequado um sistema catalisador que compreende cloreto de cálcio ou de magnésio, além de um catalisador de fórmula geral (B2) e estrutura (XVI).

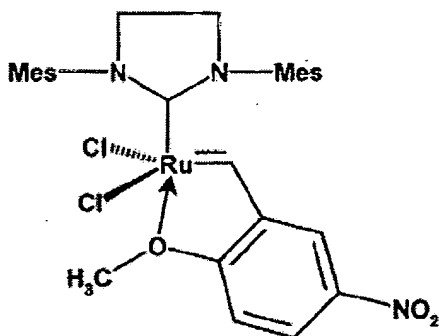


(XVI)

25 Na literatura, o catalisador (XVI) também é chamado de "catalisador Grela".

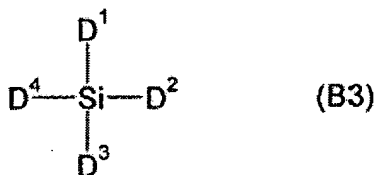
Outro sistema catalisador adequado compreende cloreto de cálcio ou de magnésio e um catalisador de fórmula geral (B2) e estrutura (XVII), na qual Mes é, respectivamente, 2,4,6-

trimetilfenila.

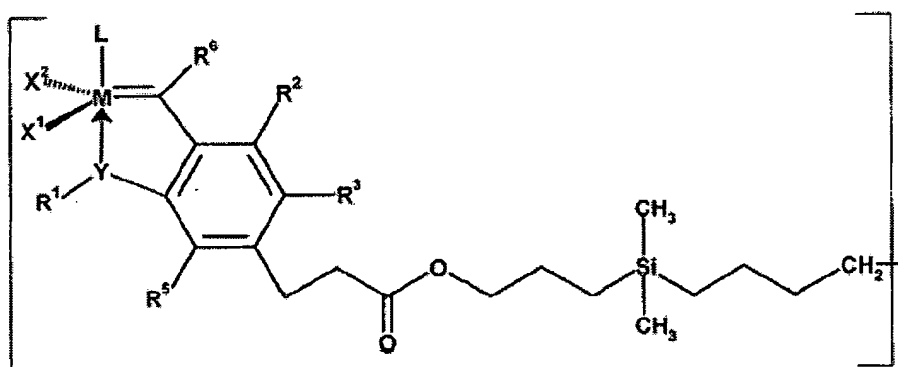


(XVII)

Uma modalidade alternativa diz respeito a sistemas catalisadores que compreendem um **catalisador de fórmula geral (B3)** organizados de forma dendrítica,



onde D^1 , D^2 , D^3 e D^4 representam, respectivamente, uma estrutura com a fórmula geral (XVIII) descrita abaixo, a qual se encontra ligada ao silício da fórmula (B3) pelo grupo metileno mostrado à direita



(XVIII)

onde

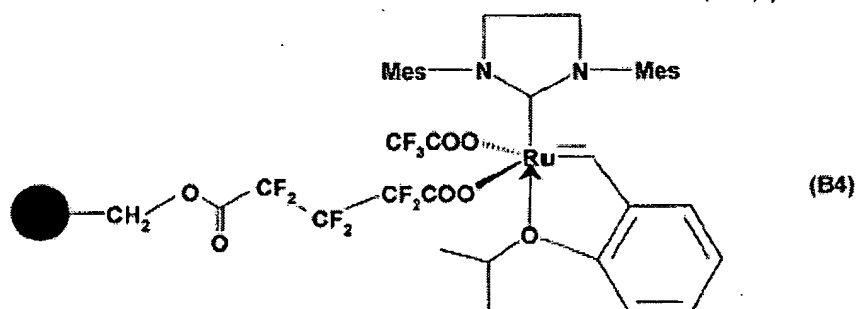
M , L , X^1 , X^2 , R^1 , R^2 , R^3 , R^5 e R^6 possuem os significados gerais e preferenciais atribuídos à fórmula geral (B).

De preferência, esses sistemas catalisadores compreendem, além do catalisador de fórmula geral (B3),

cloreto de cálcio ou de magnésio.

Os catalisadores de acordo com a fórmula geral (B3) são conhecidos pela patente **US 2002/0107138 A1**, podendo ser produzidos de acordo com as indicações nela contidas.

5 Em uma modalidade alternativa do processo da invenção, podem ser utilizados catalisadores de fórmula (B4),



onde o símbolo



10 é um veículo.

Preferencialmente, trata-se de um copolímero de poliestireno-divinilbenzeno (PS-DVB).

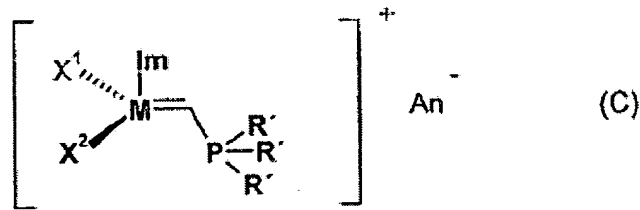
Estes catalisadores usando a fórmula (B4) são conhecidos e princípio através de **Eur. J. Chem 2004 10, 777-784**, podendo ser obtidos segundo os métodos de produção aí descritos.

Todos os catalisadores anteriores do tipo principal (B) podem ser utilizados tanto como tal na mistura de reação da metátese de NBR quanto aplicados em um veículo fixo e imobilizados. Esses materiais são indicados como fases ou

20 veículos fixos, os quais são por um lado inertes em à mistura de reação da metátese e, por outro lado, não afetam a atividade do catalisador. Para a imobilização são indicados, por exemplo, metais, vidro, polímeros e cerâmica, pelotas de poliméricas orgânicas ou sóis-géis inorgânicos, além de

25 negros de fumo, ácido silício, silicatos, carbonato de cálcio e sulfato de bário.

Em outra modalidade do processo segundo a invenção, podem ser utilizados **catalisadores de fórmula geral (C)**,



onde

M significa rutênio ou ósmio,

X¹ e X² são iguais ou diferentes e representam ligantes
5 aniônicos,

R' são iguais ou diferentes e representam radicais
orgânicos,

Im representa um radical imidazolidina substituído,
conforme o caso e

10 An representa um ânion.

De preferência, esses sistemas catalisadores
compreendem, além do catalisador de fórmula geral (C),
cloreto de cálcio ou de magnésio.

Os catalisadores de fórmula geral (C) são a princípio
15 conhecidos (vide, por exemplo, **Angew. Chem Int. Ed. 2004, 43,**
6161-6165).

X¹ e X² podem, na fórmula geral (C), ter os mesmos
significados gerais, preferenciais e especialmente
preferenciais que nas fórmulas (A) e (B).

20 O radical imidazolidina (Im) normalmente apresenta uma
estrutura de fórmulas gerais (IIa) ou (IIb), que foram
mencionadas para o tipo de catalisador de fórmulas (A) e (B)
e pode também possuir todas as estruturas nele preferidas, em
particular as fórmulas (IIIa)-(IIIf).

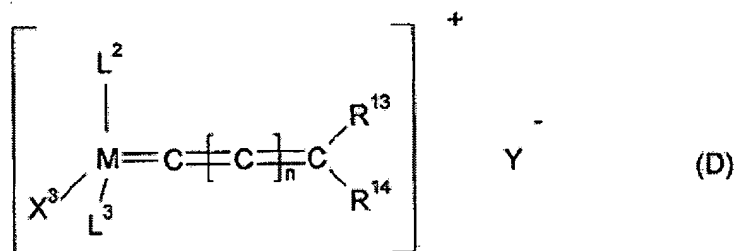
25 Os radicais R' são, na fórmula geral (C), iguais ou
diferentes e representam um radical alquila C₁-C₃₀ de cadeia
reta ou ramificada, cicloalcóxi de C₅-C₃₀ ou arila, onde os
radicais alquila de C₁-C₃₀, conforme o caso, podem ser
interrompidos por uma ou mais ligações duplas ou triplas ou
30 um ou mais heteroátomos, de preferência oxigênio ou
nitrogênio.

Arila inclui um radical aromático com 6 a 24 átomos de

carbano formadores. Como radicais aromáticos carbocíclicos mono, bi ou tricíclicos preferidos com 6 a 10 átomos de carbono formadores são conhecidos, por exemplo, fenila, bifenila, naftila, fenantrenila ou antracênila.

5 De preferência, os radicais R' na fórmula geral (C) são iguais e significam fenila, ciclohexila, ciclopentila, isopropila, o-tolila, o-xilila ou mesitila.

Outra alternativa diz respeito a um sistema catalisador que compreende um **catalisador de fórmula geral (D)**



10

onde

M significa ósmio ou rutênio,

15 R¹³ e R¹⁴, independentes um do outro, significam hidrogênio, alquila de C₁-C₂₀, alquenila C₂-C₂₀, alquinila de C₂-C₂₀, arila de C₆-C₂₄, carboxilato de C₁-C₂₀, alcóxi de C₁-C₂₀, alquenilóxi de C₂-C₂₀, alquinilóxi C₂-C₂₀, arilóxi de C₆-C₂₄, alcoxycarbonila de C₂-C₂₀, alquiltio de C₁-C₂₀, alquilsulfonyla de C₁-C₂₀ ou alquilsulfinila de C₁-C₂₀

X³ é um ligante aniônico,

20 L² é um ligante neutro em ligação com π, independentemente de ser mono ou policíclico,

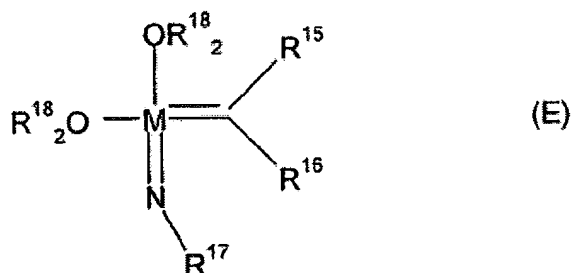
25 L³ é um ligante do grupo fosfina, fosfina sulfonada, fosfina fluorada, fosfina funcionalizada com até três grupos aminoalquila, amonioalquila, alcoxialquila, alcoxycarbonilalquila, hidrocarbonilalquila, hidroxialquila ou cetoalquila, fosfitas, fosfinitas, fosfonitas, fosfoaminas, arsinas, estibinas, éteres, aminas, amidas, iminas, sulfóxidos, tioéteres e piridinas,

Y⁻ é um ânion não não-coordenado e

30 n é 0, 1, 2, 3, 4 ou 5.

De preferência, esses sistemas catalisadores compreendem, além do catalisador de fórmula geral (D), cloreto de cálcio ou de magnésio.

Outra modalidade da invenção refere-se a um sistema catalisador que compreende um catalisador **catalisador de fórmula geral (E)**,



onde

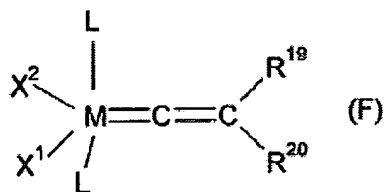
M^2 significa molibdênio ou tungstênio,

R^{15} e R^{16} são iguais ou diferentes e significam hidrogênio, alquila de $\text{C}_1\text{-C}_{20}$, alquenila de $\text{C}_2\text{-C}_{20}$, alquinila de $\text{C}_2\text{-C}_{20}$, arila de $\text{C}_6\text{-C}_{24}$, carboxilato de $\text{C}_1\text{-C}_{20}$, alcóxi de $\text{C}_1\text{-C}_{20}$, alquencilóxi de $\text{C}_2\text{-C}_{20}$, alquinilóxi de $\text{C}_2\text{-C}_{20}$, arilóxi de $\text{C}_6\text{-C}_{24}$, alcoxicarbonila de $\text{C}_2\text{-C}_{20}$, alquiltio de $\text{C}_1\text{-C}_{20}$, alquilsulfonila de $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ ou alquilsulfinila de $\text{C}_1\text{-C}_{20}$,

R^{17} e R^{18} são iguais ou diferentes e representam um radical alquila de $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ substituída ou substituída por halogênio, arila de $\text{C}_6\text{-C}_{24}$, aralquila de $\text{C}_6\text{-C}_{30}$ ou análogos dos mesmos contendo silício.

De preferência, esses sistemas catalisadores compreendem, além do catalisador de fórmula geral (E), cloreto de cálcio ou de magnésio.

Outra forma alternativa de execução do processo da invenção inclui a utilização de um **catalisador de fórmula geral (F)**,



onde

M significa ósmio ou rutênio

X^1 e X^2 são iguais ou diferentes e representam ligantes aniônicos que podem adotar todos os significados de X^1 e X^2 nas fórmulas gerais (A) e (B),

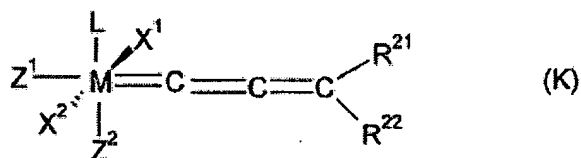
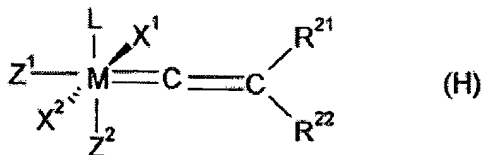
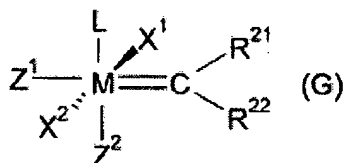
5 L representa ligantes iguais ou diferentes, podendo adotar todos os significados gerais e preferenciais de L nas fórmulas gerais (A) e (B),

R^{19} e R^{20} são iguais ou diferentes significam hidrogênio ou alquila substituída ou não substituída.

10 De preferência, esses sistemas catalisadores compreendem, além do catalisador de fórmula geral (F), cloreto de cálcio ou de magnésio.

Outra modalidade alternativa do processo da invenção envolve o uso de um catalisador **de fórmula geral (G), (H) ou**

15 **(K),**



onde

M significa ósmio ou rutênio

20 X^1 e X^2 são iguais ou diferentes e representam dois ligantes, preferencialmente ligantes aniônicos,

L representa um ligante, preferencialmente um doador neutro de elétrons,

Z^1 e Z^2 são iguais ou diferentes e representam doadores neutros de elétrons,

25 R^{21} e R^{22} , independentemente um do outro, significam

hidrogênio, alquila, cicloalquila, alquenila, alquinila, arila, carboxilato, alcóxi, alquenilóxi, alquinilóxi, arilóxi, alcoxycarbonila, alquilamino, alquiltio, alquilsulfonila ou alquilsulfinila, que podem ser
5 substituídos opcionalmente por um ou mais radicais escolhidos dentre alquila, halogênio, alcóxi, arila ou heteroarila.

Os catalisadores de fórmulas gerais (G), (H) e (K) são a princípio conhecidos, por exemplo, por **WO 2003/011455 A1**, **WO 2003/087167 A2**, **Organometallics 2001, 20, 5314** e **Angew. Chem Int. Ed. 2002, 41, 4038**. Os catalisadores estão comercialmente disponíveis ou de sintetizáveis de acordo com os métodos de fabricação referidos literatura.

Z^1 e Z^2

Nos sistemas catalisadores da invenção são utilizados catalisadores de fórmulas gerais (G), (H) e (K), onde Z^1 e Z^2
15 são iguais ou diferentes e representam doadores neutros de elétrons. Estes ligantes, em geral, têm fraca coordenação.

Tipicamente, trata-se de grupos heterocíclicos substituídos opcionais. Neste caso, pode-se fazer referência a grupos monocíclicos com cinco ou seis membros com 1 a 4, de preferência de 1 a 3 e, com especial preferência, 1 ou 2 heteroátomos ou a estruturas bi ou policíclicas de 2, 3, 4 ou 5 desses grupos monocíclicos com cinco ou seis membros, onde todos os grupos acima referidos podem ser opcionalmente
20 substituídos por um ou mais radicais alquila, de preferência alquila de C_1-C_{10} , cicloalquila, de preferência cicloalquila de C_3-C_8 , alcóxi, de preferência alcóxi de C_1-C_{10} , halogênio, especialmente cloro e bromo, arila, de preferência arila de C_6-C_{24} , ou heteroarila, de preferência heteroarila de C_5-C_{23} ,
30 que, respectivamente, podem também ser substituídos por um ou mais grupos, de preferência selecionados a partir do grupo composto de halogênio, especialmente cloro e bromo, alquila de C_1-C_5 , alcóxi de C_1-C_5 e fenila.

Exemplos de Z^1 e Z^2 compreendem heterociclos contendo
35 nitrogênio, tais como piridinas, piridazinas, bupiridinas, pirimidinas, pirazinas, pirazolidinas, pirrolidinas,

piperazinas, indazóis, quinolinas, purinas, acridinas, bisimidazóis, picoliliminas, imidazolidinas e pirróis.

Z^1 e Z^2 e podem também estar ligados em ponte sob a formação de uma estrutura cíclica. Neste caso, trata-se de um
5 único ligante de duas bidentados.

L

Nos catalisadores de fórmulas gerais (G), (H) e (K), L pode adotar os mesmos significados gerais, preferenciais e especialmente preferenciais que L nas fórmulas gerais (A) e
10 (B).

R²¹ e R²²

Nos catalisadores de fórmulas gerais (G) (H) e (K), **R²¹**
e R²² são iguais ou diferentes e significam alquila, de preferência alquila de C₁-C₃₀, com especial preferência
15 alquila de C₁-C₂₀, cicloalquila, de preferência cicloalquila de C₃-C₂₄, com especial preferência cicloalquila de C₃-C₂₀, alquenila, de preferência alquenila C₂-C₂₀, com especial preferência alquenila de C₂-C₁₆, alquinila, de preferência alquinila de C₂-C₂₀, com especial preferência alquinila de C₂-
20 C₁₆, arila, de preferência arila de C₆-C₂₄, carboxilato, de preferência carboxilato de C₁-C₂₀, alcóxi, de preferência alcóxi de C₁-C₂₀, alquencilóxi, de preferência alquencilóxi de C₂-C₂₀, alquencilóxi, de preferência alquencilóxi de C₂-C₂₀, arilóxi, de preferência arilóxi de C₆-C₂₄, alcoxicarbonila, de
25 preferência alcoxicarbonila de C₂-C₂₀, alquilamino, de preferência alquilamino, alquilamino de C₁-C₃₀, alquiltio, de preferência alquiltio de C₁-C₃₀, ariltio, de preferência ariltio de C₆-C₂₄, alquilsulfonila, de preferência alquilsulfonila C₁-C₂₀ ou alquilsulfinila, de preferência
30 alquilsulfinila de C₁-C₂₀, onde os substituintes citados podem ser substituídos por um ou mais radicais alquila, halogênio, alcóxi, arila ou heteroarila.

X¹ e X²

Nos catalisadores de fórmulas gerais (G), (H) e (K), **X¹**
35 **e X²** são iguais ou diferentes e podem ter os mesmos significados gerais, preferenciais e particularmente

preferenciais de X^1 e X^2 na fórmula geral (A).

De preferência são utilizados os catalisadores de fórmula geral (G), (H) e (K), onde

M é rutênio,

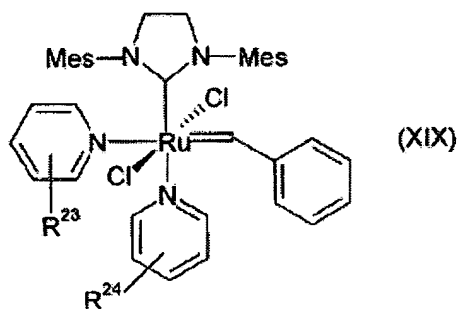
5 X^1 e X^2 representam ambos halogênio, especialmente cloro,

R^1 e R^2 são iguais ou diferentes, e representam grupos monocíclicos de 5 ou seis membros com 1 a 4, de preferência de 1 a 3 e, especialmente, 1 ou 2 heteroátomos, ou estruturas
10 bi ou policíclicas de 2, 3, 4 ou 5 desses grupos monocíclicos de 5 ou seis membros, onde as todos os grupos já referidos podem ser substituídos por um ou mais grupos alquila, de preferência alquila de C_1-C_{10} , cicloalquila, de preferência cicloalquila de C_3-C_8 , alcóxi, de preferência alcóxi de C_1-
15 C_{10} , halogênio, especialmente cloro e bromo, arila, de preferência arila de C_6-C_{24} , ou heteroarila, de preferência heteroarila de C_5-C_{23} .

R^{21} e R^{22} são iguais ou diferentes e representam alquila de C_1-C_{30} , cicloalquila de C_3-C_{20} , alquenila de C_2-C_{20} ,
20 alquinila de C_2-C_{20} , arila de C_6-C_{24} , carboxilato de C_1-C_{20} , alcóxi de C_1-C_{20} , alquenilóxi de C_2-C_{20} , alquinilóxi de C_2-C_{20} , arilóxi de C_6-C_{24} , alcoxicarbonila de C_2-C_{20} , alquilamino de C_1-C_{30} , alquiltio de C_1-C_{30} , ariltio de C_5-C_{24} , alquilsulfonila de C_1-C_{20} , alquilsulfinila de C_1-C_{20} e

25 L possui uma estrutura de fórmulas gerais anteriormente descritas (IIa) ou (IIb) e as fórmulas (IIIa) a (IIIf).

Um catalisador com especial preferência de fórmula geral (G) possui a estrutura (XIX),

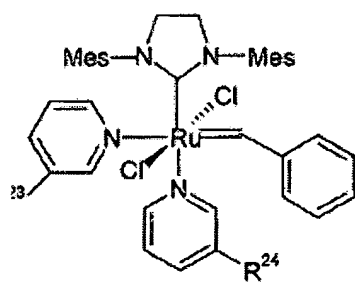


onde

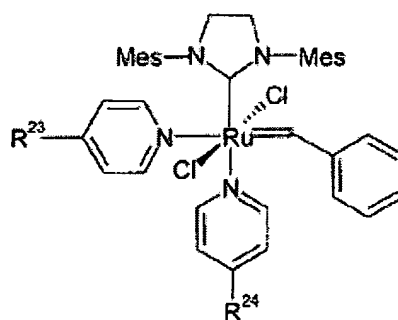
R^{23} e R^{24} são iguais ou diferentes e representam halogênio, alquila de C₁-C₂₀ de cadeia reta ou ramificada, heteroalquila de C₁-C₂₀, haloalquila de C₁-C₁₀, alcóxi de C₁-C₁₀, arila de C₆-C₂₄, de preferência fenila, formila, nitro, heterociclos de nitrogênio, de preferência piridina, piperidina e pirazina, carboximetilcelulose, alquilcarbonila, halocarbonila, carbamoila, tiocarbomoila, carbamido, tioformila, aminoácidos, dialquilamino, trialquilsilila e trialcoxisilila.

Os supracitados radicais alquila de C₁-C₂₀, heteroalquila de C₁-C₂₀, haloalquila de C₁-C₁₀, alcóxi de C₁-C₁₀, arila C₆-C₂₄, de preferência fenila, formila, nitro, heterociclos de nitrogênio, de preferência piridina, e piperidina, pirazina, carboximetilcelulose, alquilcarbonila, halocarbonila, carbamoila, tiocarbomoila, carbamido, tioformil, aminoácidos, trialquilsilila e trialcoxisilila podem, por sua vez, ser substituídos por um ou mais radicais halogênio, preferencialmente flúor, cloro e bromo, alquila de C₁-C₅, alcóxi de C₁-C₅ ou fenila.

Modalidades do catalisador de fórmula (XIX) especialmente preferidas têm as estruturas (XIX a) ou (XIX b), onde R^{23} e R^{24} têm o mesmo significado que na fórmula (XIX).



(XIXa)



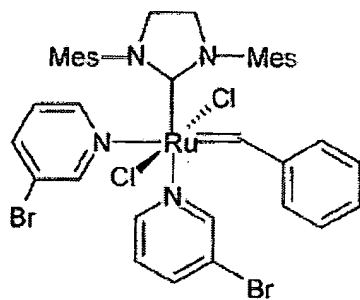
(XIXb)

25

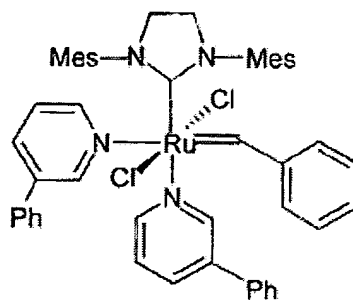
Se R^{23} e R^{24} significarem hidrogênio, na literatura entende-se o "catalisador Grubbs III".

Outros catalisadores adequados, de acordo com as fórmulas gerais (G), (H) e (K), têm a seguinte formas

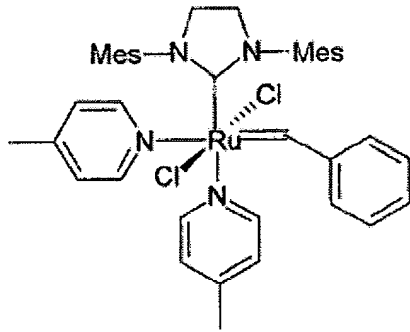
estruturais (XX)-(XXXI), onde Mes é 2,4,6 trimetilfenila.



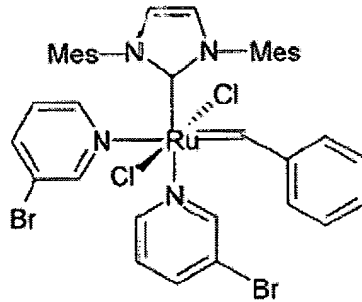
(XX)



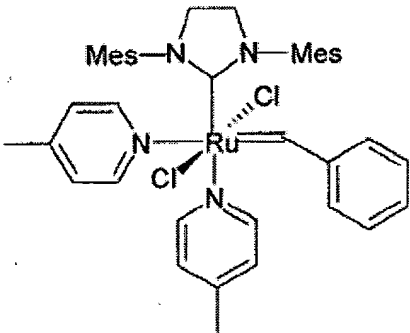
(XXI)



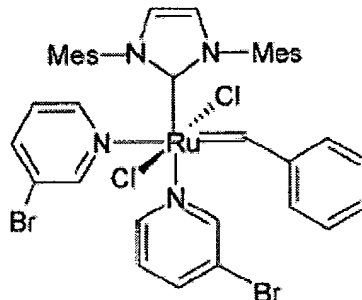
(XXII)



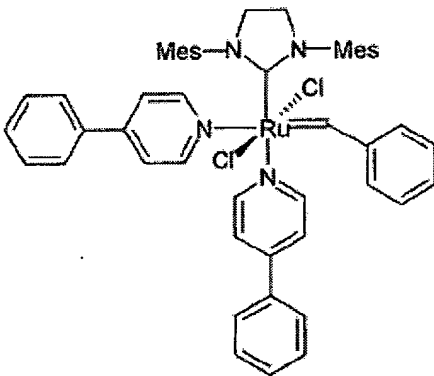
(XXIII)



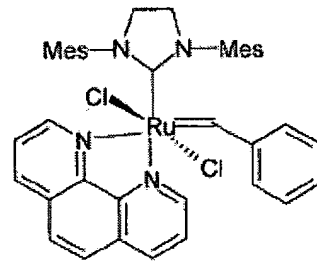
(XXIV)



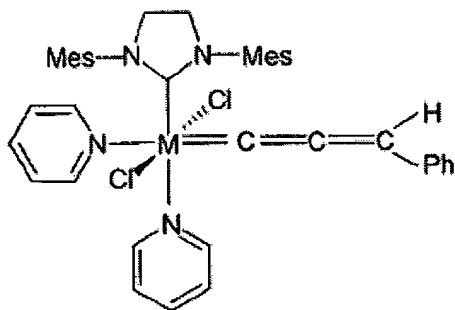
(XXV)



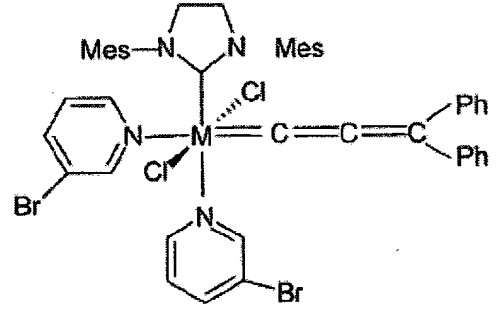
(XXVI)



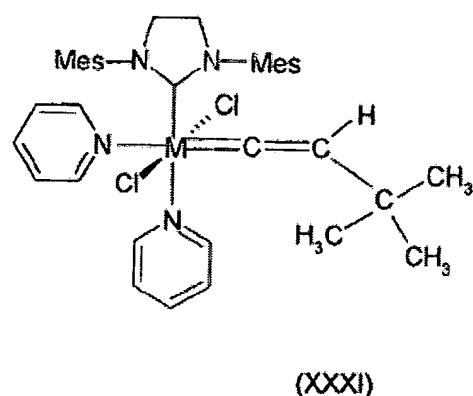
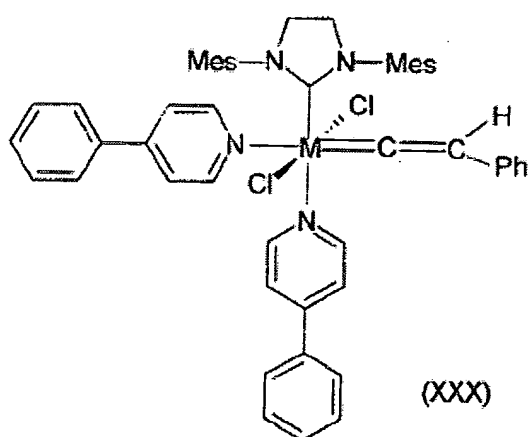
(XXVII)



(XXVIII)



(XXIX)



Constitui **objeto da invenção** o uso dos sistemas catalisadores segundo a invenção em reações de metátese.

As reações de metátese podem compreender, por exemplo,
 5 de metáteses por fechamento de anel (RCM), metáteses cruzadas (CM) ou metáteses por abertura de anel (ROMP).

No sistema catalisador da invenção, o catalisador de metátese e o cloreto de metal alcalino terroso são empregados em uma relação de peso de cloreto de metal alcalino terroso para catalisador de metátese de 0,01:1 a 10.000:1,
 10 preferencialmente 0,1:1 a 1.000:1, com especial preferência 0,5:1 a 500:1.

O cloreto de metal alcalino terroso pode ser dado em um dispersante ou sem dispersante para o catalisador de metátese ou suas soluções, a fim de com isso obter o sistema
 15 catalisador segundo a invenção.

Como dispersante, no qual o cloreto de metal alcalino terroso é adicionado ao catalisador ou à sua solução, podem ser utilizados todos os solventes conhecidos. Para a eficácia
 20 do aditivo de cloreto de metal alcalino terroso não é necessário que este apresente solubilidade no dispersante. Os dispersantes preferidos compreendem, sem limitação, acetona, benzol, clorobenzol, clorofórmio, ciclohexano, diclorometano, dioxano, dimetilformamida, dimetilacetamida, dimetilsulfona,
 25 dimetilsulfóxido, metiletoxicetona, tetrahydrofurano, tetrahidropirano e toluol. Preferencialmente, o dispersante é inerte ao catalisador de metátese.

De preferência, os sistemas catalisadores da invenção são utilizados para a metátese de borracha nitrílica. O uso de acordo com a invenção compreende um processo de redução do peso molecular da borracha nitrílica enquanto se coloca a
5 mesma em contato com o sistema catalisador da invenção. Esta reação apresenta uma metátese cruzada.

Se os sistemas catalisadores da invenção forem utilizados para a metátese de borracha nitrílica, a quantidade na qual será usado o cloreto de metal alcalino
10 terroso referente à borracha nitrílica a ser reduzida fica na faixa de 0,0001 phr a 50 phr, preferencialmente 0,001 phr a 35 phr (phr = partes em peso sobre 100 partes em peso de borracha).

Também para o uso da metátese de NBR, o cloreto de metal
15 alcalino terroso pode ser dado em um dispersante ou sem dispersante para uma solução do catalisador de metátese. Alternativamente, o cloreto de metal alcalino terroso pode ser adicionado diretamente a uma solução da borracha nitrílica a ser reduzida, que ainda é acrescentado ao
20 catalisador de metátese, de modo que o sistema catalisador da invenção exista na mistura da reação.

A quantidade do catalisador de metátese referente à borracha de nitrila utilizada depende da natureza e da atividade catalítica do catalisador especial. A quantidade de
25 catalisador utilizado normalmente é de 1 a 1.000 ppm de metal nobre, preferencialmente 2 a 500 ppm, especialmente 5 a a250 ppm, referente à borracha a utilizada.

A metátese da NBR é realizada na ausência ou na presença de uma co-olefina. Nisto têm preferência uma olefina de
30 cadeia reta ou ramificada de C_2-C_{16} . São adequados, por exemplo, etileno, propileno, isobuteno, estireno, 1-hexeno ou 1-octeno. Tem preferência o 1-hexeno ou 1-octeno. Se a co-olefina for líquida (como 1-hexeno), a quantidade de co-olefinas preferida fica em uma faixa de 0,2-20% do peso
35 referente à NBR. Se a co-olefina for um gás, como etileno, a quantidade de co-olefina é escolhida de forma a ajustar a

pressão do recipiente de reação à temperatura ambiente na faixa de 1×10^5 Pa - 1×10^7 Pa, de preferência em uma pressão na faixa de $5,2 \times 10^5$ Pa a 4×10^6 Pa.

5 A reação de metátese pode ser realizada em um solvente apropriado, que não desativa o catalisador empregado nem influencia negativamente a reação de qualquer outra forma. Os solventes preferidos incluem, sem limitação, diclorometano, benzeno, tolueno, metiletilcetona, acetona, tetrahydrofurano, tetrahidropirano, dioxano e ciclohexano. O solvente de
10 especial preferência é o clorobenzeno. Em alguns casos, se a própria co-olefina puder fundir-se como solvente, como o 1-hexeno, pode-se dispensar também o uso de outro solvente adicional.

A concentração de borracha nitrílica utilizada na
15 mistura de reação de metátese não é crítica, mas é preciso cuidar para que a reação não seja influenciada negativamente por uma viscosidade demasiadamente alta da mistura de reação e pelos problemas disso decorrentes. A preferência é a concentração de NBR na mistura de reação de 1 a 25% em peso, especialmente na faixa preferida de 5 a 20% em peso de toda a
20 mistura de reação.

A redução por metátese ocorre normalmente a uma temperatura na faixa de 10°C a 150°C , de preferência a uma temperatura entre 20 a 100°C .

25 O tempo de reação depende de uma série de fatores, tais como o tipo de NBR, o tipo de catalisador, a concentração do catalisador da reação e temperatura. Tipicamente, a reação termina em cinco horas sob condições normais.

O progresso da metátese pode ser monitorado através de
30 análise padrão, por exemplo, por medições GPC ou por determinação da viscosidade.

Como borrachas nitrílicas ("NBR") podem ser incluídos na reação de metátese co- ou terpolímeros contendo unidades de repetição de pelo menos um dieno conjugado, pelo menos uma
35 nitrila α - β -insaturada e, conforme o caso, um ou mais monômeros copolimerizáveis.

O dieno conjugado pode ser de qualquer natureza. Será dada preferência a dieno conjugado de (C₄-C₆). Especialmente preferidos são 1,3-butadieno, isopreno, 2,3-dimetilbutadieno, piperilenos ou misturas dos mesmos. Em particular, são
5 preferidos 1,3-butadieno e isopreno ou misturas dos mesmos. Em especial, a preferência é para 1,3-butadieno.

Como α - β -insaturada pode-se utilizar cada α - β -insaturada conhecida, de preferência nitrilas α - β -insaturadas de (C₃-C₅), como acrilonitrila, metacrilnitrila, etacrilnitrila ou
10 suas misturas. Acrilonitrila é particularmente preferida.

Uma borracha nitrílica particularmente preferida é um copolímero de acrilonitrila e 1,3-butadieno.

Além do dieno conjugado e da nitrila α - β -insaturada, podem ser utilizados um ou mais dos monômeros
15 copolimerizáveis conhecidos dos versados na técnica como, por exemplo, um, ácidos mono ou dicarbônicos α - β -insaturados, seus ésteres ou amidas. Como ácidos mono ou dicarbônicos α - β -insaturados são preferidos os ácidos fumárico, maléico, acrílico e metacrílico. Como ésteres de ácidos mono ou
20 dicarbônicos α - β -insaturados, preferencialmente alquilésteres e alcoxilésteres. Especialmente preferidos são os alquilésteres de ácidos carbônicos α - β -insaturados como metacrilato, etilacrilato, butilacrilato, butilmetracrilato, 2-etilhexilacrilato, 2-etilhexilmetacrilato, e octilacrilato.
25 Alcoxialquilésteres preferidos ácidos carbônicos α - β -insaturados são metoxietil(met)acrilato, etoxietil(met)acrilato, e metoxietil(met)acrilato. também são utilizadas misturas de alquilésteres, como, por exemplo, com alcoxialquilésteres tais como os citados.

30 A quantidade de um dieno conjugado e de nitrila α - β -insaturada nos polímeros de NBR para usar pode variar em muitos domínios. A proporção de dieno conjugado ou do total do dieno conjugado fica tipicamente na faixa de 40 a 90% em peso, de preferência na faixa de 60 a 85% do peso total do
35 polímero. A proporção da nitrila α - β -insaturada ou do total de nitrila α - β -insaturada fica geralmente a 10 a 60% em peso,

de preferência 15 a 40% em peso, calculada sobre o montante total do polímero. As proporções de monômeros totalizam respectivamente 100% em peso. Os monômeros adicionais podem ser utilizados em quantidades de 0 a 40% em peso, de preferência a de 0,1 a 40% em peso, com especial preferência 1 a 30% em peso, calculada sobre o montante total do polímero. Neste caso, as quantidades correspondentes do dieno conjugado e/ou da(s) nitrila(s) α - β -insaturada(s) são substituídas pelas quantidades dos monômeros complementares, quando as quantidades de todos os monômeros totalizam 100 % em peso.

O fabrico de borrachas nitrílicas por polimerização dos monômeros precedentes é amplamente conhecido dos versados na técnica e na literatura de polímeros.

Borrachas nitrílicas que pode ser utilizadas segundo a invenção também podem ser encontradas no mercado, por exemplo, como produtos da linha Perbunan® e Krinac® da Lanxess Deutschland GmbH.

As borrachas nitrílicas utilizadas para a metátese possuem uma viscosidade Mooney (ML 1 +4 a 100°C) de 30 a 70, de preferência de 30 a 50. Isto corresponde a um peso molecular médio M_w na faixa de 150.000 - 500.000, de preferência na faixa de 180.000 - 400.000. As borrachas nitrílicas utilizadas têm ainda uma polidispersidade $PDT = M_w/M_n$, onde M_w representa o peso médio e M_n o pelo molecular relativo, na faixa de 2,0 a 6,0, e de preferência na faixa de 2,0 a 4,0.

A determinação da viscosidade Mooney é realizada segundo a norma ASTM D 1646.

As borrachas nitrílicas obtidas segundo o processo de metátese da invenção metátese possuem uma viscosidade Mooney (ML 1 +4 a 100 ° C) na faixa de 5 a 30, de preferência 5 a 20. Isto corresponde a um peso molecular médio M_w na faixa de 10.000 - 100.000, de preferência na faixa de 10.000-80.000.

As borrachas nitrílicas obtidas também possuem uma polidispersidade $PDT = M_w/M_n$, sendo M_n com peso molecular

relativo, na faixa de 1,4 a 4,0, de preferência na faixa de 1,5 - 3.

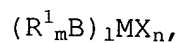
Depois da redução por metátese na presença do sistema catalisador da invenção pode ocorrer uma hidrogenação das
5 borrachas nitrílicas obtidas. Isto pode ocorrer de forma conhecida aos versados na técnica.

É possível realizar a hidrogenação com o uso de catalisadores de hidratação homogêneos ou heterogêneos. Também é possível a hidrogenação in situ, ou seja, no mesmo
10 recipiente de reação onde anteriormente a metátese de degradação ocorreu, sem a necessidade de isolar as nitrilas degradadas. O catalisador de hidratação é simplesmente acrescentado ao recipiente de reação.

Os catalisadores utilizados geralmente à base de ródio, rutênio ou titânio, mas também platina, irídio, paládio, rênio, rutênio, ósmio, cobalto, cobre ou como metal ou, de preferência sob a forma de compostos metálicos (vide US-A -
15 3700637, DE-A-25 39 132, PE-A-0 134 023, DE-OS-35 41 689, DE-OS-35 40 918, PE-A-0 298 386, DE-OS-35 29 252 DE-OS-34 33
20 392, EUA-A-4464515 e US A-4503196).

Catalisadores e solventes adequados para uma hidrogenação em fase homogênea são também descritos em DE-A-25 39 132 e PE-A-0 471 250.

A hidrogenação seletiva pode se dar, por exemplo, na
25 presença de um catalisador contendo ródio ou rutênio. É usada como um catalisador de fórmula geral



onde M é rutênio ou ródio, R1 iguais ou diferentes, e um grupo alquila de C₁-C₈, um grupo cicloalquila de C₄-C₈, um
30 grupo arila de C₆-C₁₅ ou um grupo aralquila de C₇-C₁₅. B é fósforo, arsênio, enxofre ou um grupo sulfóxido S=O, X é hidrogênio ou um ânion, de preferência halogênio e, com especial preferência, cloro e bromo, l é 2,3 ou 4, m é 2 ou 3 e n é 1, 2 ou 3, de preferência 1 ou 3. Preferidos são
35 catalisadores tris(trifenilfosfin)-ródio (1)-cloreto de tris(trifenilfosfin)-ródio (III) e cloreto de

tris(dimetilsulfoxido)-ródio (III) e cloreto de tetraquis (trifenilfosfin)-ródio-hidreto a fórmula $(C_6H_5)_3P)_4RhH$ e os compostos correspondentes, em que a trifenilfosfina no todo ou em parte é substituída por triciclohexilfosfina. O catalisador pode ser usado em pequenas quantidades. Uma quantidade na faixa de 0,01-1% em peso, de preferência na faixa de 0,03-0,5% em peso e, particularmente preferida, na faixa de 0,1-0,3% em relação ao peso do peso do polímero é adequada.

10 Geralmente é sensato utilizar o catalisador juntamente com um co-catalisador, que é um ligante de fórmula R^1_mB , sendo R^1 , m e B é o catalisador para os já mencionados significados. Preferencialmente, m é igual a 3, B é fósforo e os radicais R^1 podem ser iguais ou diferentes. Preferência é para os co-catalisadores com triarquila, tricicloalquila, triaril, triaralquila, diaril-monoalquil, diaril-monocicloalquil, Dialkyi-monoaril, Dialquil-monocicloalquil, Dicicloalquil-monoaril ou Diciclalquil-monoaril.

Exemplos de co-catalisadores são encontrados, por exemplo, em US A-4631315. Preferido é o co-catalisador trifenilfosfina. O co-catalisador é preferido em quantidades em um intervalo de peso de 0,3-5%, de preferência na faixa de peso 0,5-4%, com base no peso da borracha nitrílica hidratada. Preferência é também a relação de peso de catalisador contendo ródio para o co-catalisador na faixa de 1:3 para 1:55, particularmente preferida na faixa de 1:5 a 1:45. Baseada em 100 partes do peso da borracha nitrílica hidratada ser preferencialmente 0,1 a 33 partes em peso do co-catalisador, de preferência de 0,5 a 20 e particularmente preferido 1 a 5 em peso, em especial menos do que 2 e menos do que 5 partes, em termos de co-catalisador em 100 partes por peso da borracha nitrílica hidratada.

A realização prática desta hidrogenação é conhecida dos versados na técnica da US A-6.683.136. Ela ocorre normalmente, o que leva a borracha nitrílica a ser hidratada em um solvente como o tolueno ou monoclorobenzeno a uma

temperatura entre 100 a 150 °C e uma pressão na faixa de 50 a 150 bar de 2 a 10 h com hidrogênio.

Sob hidrogenação entende-se, no contexto desta invenção, converter as duplas ligações existentes na borracha de nitrila de saída existentes a pelo menos 50%, de preferência 70-100%, particularmente preferida 80-100%. Tem especial preferência também os teores de radical de ligações duplas na HNBR de 0 a 8%.

Quando se utilizam catalisadores heterogêneos, são tipicamente catalisadores à base de paládio, por exemplo, a carvão, ácido silícico, carbonato de cálcio ou sulfato de bário.

Depois da hidrogenação obtém-se uma nitrila hidratada com uma viscosidade Mooney (ML 1 +4 a 100 ° C), medida de acordo com a norma ASTM D 1646, na faixa de 10 - 50, de preferência 10 a 30. Isto corresponde a um peso molecular relativo M_w na faixa de 2.000 - 400.000 g / mol, de preferência na faixa de 20.000 - 200.000. As borrachas nitrílicas hidratadas têm também polidispersidade $PDI = M_w/M_n$, sendo M_w o peso molecular e M_n o peso molecular relativo, na faixa de 1 a 5, e de preferência no intervalo de 1,5 a 3.

Surpreendentemente, na adição de um cloreto de metal alcalino terroso não ocorre o efeito negativo observado com a utilização de sais de cobre na metátese de borracha nitrílica. Ao mesmo tempo, os cloretos de metal alcalino terroso levam também a uma redução mais acentuada do peso molecular em uma divisão de peso molecular simultaneamente mais estreita do que a adição de sais de metais alcalinos, especialmente LiCl, LiBr e LiI.

O sistema catalisador da invenção pode ser utilizado não apenas de maneira bem-sucedida para a decomposição por metátese de borrachas nitrílicas, mas também universalmente para outras reações de metátese. Em um processo de metátese por fechamento de anel, o sistema catalisador da invenção é posto em contato com o eduto acíclico correspondente, por

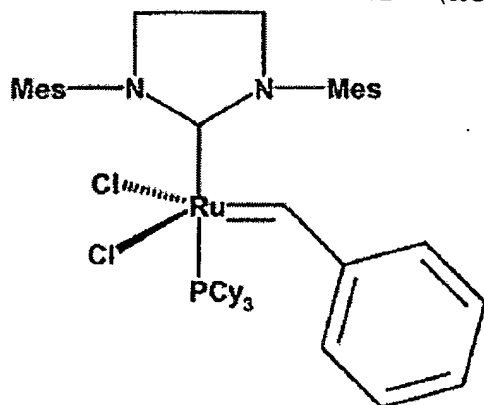
exemplo, dietildialilmalonato.

Com o uso dos sistemas catalisadores da invenção de catalisador de metátese e cloreto de metal alcalino terroso, pode-se reduzir a quantidade dos catalisadores de metátese em
 5 tempos de reação comparáveis e, com isso, a quantidade de metal nobre significativamente em comparação com reações de metátese análogas, nas quais apenas o catalisador, ou seja, sem cloreto de metal alcalino terroso, é utilizado. No uso de
 10 teores de metal nobre comparável, o tempo de reação é substancialmente reduzido pela adição do cloreto de metal alcalino terroso. No uso para a decomposição de borrachas nitrílicas, as borrachas nitrílicas utilizadas podem ser obtidas com pesos moleculares M_w e M_n nitidamente menores.

EXEMPLOS

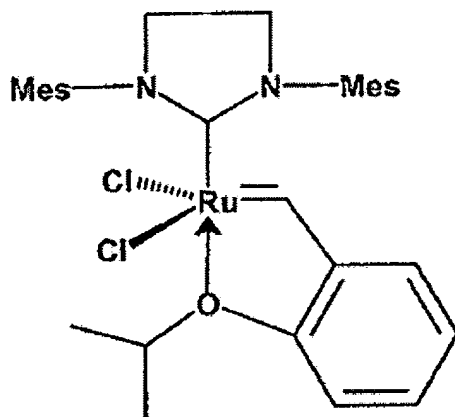
15 Os seguintes catalisadores foram usados:

"Catalisador Grubbs-II" (MG: 848,33 g/mol)



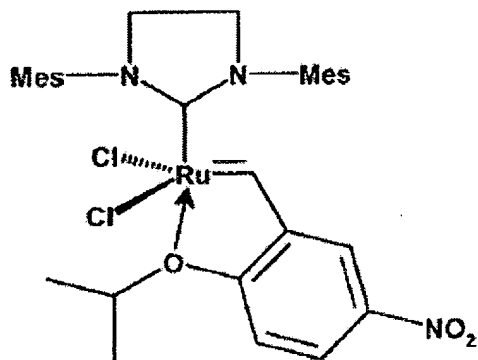
O catalisador Grubbs-II foi obtido da empresa Materia (Pasadena/Califórnia).

"Catalisador Hoveyda" (MG=626,14 g/mol)



O catalisador Hoveyda foi obtido de Aldrich sob número de produto 569755.

5 "Catalisador Grela" (MG=617,13 g/mol)



O catalisador Grela foi produzido segundo a instrução publicada em J. Org. Chem., 2004, 69, 6894-6896.

10 **Instrução geral para a decomposição por metátese de
borracha nitrílica ("NBR")**

As reações de decomposição a seguir nas séries de ensaios 1 a 5 foram realizadas com o uso da borracha nitrílica Perbunan® NT 3435 da Lanxess Deutschland GmbH. Essa borracha nitrílica apresentou as seguintes características:

15 Teor de acrilonitrila: 34% de peso

Viscosidade Mooney (ML 1 + 4 @ 100°C): 31 unidades Mooney

Umidade residual: 1,2% de peso

M_w : 186.832 g/mol

20 M_n : 60.000 g/mol

PDI (M_w / M_n): 3,1

Para a decomposição por metátese foram utilizados 293,3 g de clorobenzol (doravante denominado "MCB" / empresa Acros Organics) sem purificação adicional. Nele foram dissolvidos 5 40g de NBR durante um período de 10 h à temperatura ambiente. Para a solução contendo NBR foi respectivamente dado 0,8 g (2 phr) de 1-hexeno e misturado para homogeneização por 30 min.

A realização da reação de metátese ocorreu com as quantidades de aditivos constantes da Tabela 1 à temperatura 10 ambiente. Os catalisadores foram dissolvidos um a um em 20 g de MCB à temperatura ambiente sob argônio. As quantidades de catalisador utilizadas estão resumidas na tabela 2. A adição das soluções catalisadoras às soluções de NBR em MCB ocorreu imediatamente depois da produção das soluções catalisadoras. 15 Segundo os tempos de reação indicados na tabela 3, foram colhidos aproximadamente 5 ml de cada uma das soluções da reação e movidos imediatamente para a interrupção com cerca de 0,2 ml de éter de etilvinila e, em seguida, diluídos com cerca de 5 ml de DMAc (*N,N'*-dimetilacetamida) da empresa 20 Aldrich. Dessas soluções 2 ml de cada foram colocadas em frascos de GPC e diluídos com DMAc a 3ml. Antes de realizada a análise GPC, as soluções foram filtradas por meio de um filtro de injeção de 0,2 μ m de teflon (Chromafil PTFE 0,2 μ m; empresa Machery-Nagel). Em seguida, ocorreu então a análise 25 GPC com um aparelho da empresa Waters (Mod. 510). Para a análise foi utilizada uma combinação de 4 colunas da Polymer Laboratories: 1) PLgel 5 μ m Mixed-C, 300 x 7,5mm, 2) PLgel 5 μ m Mixed-C, 300 x 7,5mm, 3) PLgel 3 μ m Mixed-E, 300 x 7,5mm, 4) PLgel 3 μ m Mixed-E, 300 x 7,5mm.

30 A calibração das colunas GPC ocorreu com polimetilmetacrilado linear da empresa Polymer Standards Services. Como detector foi utilizado um detector RI da empresa Waters (Waters 410). A análise foi realizada com uma vazão de 0,5 mL/min, onde se utilizou DMAc como eluente. A 35 avaliação das curvas GPC se deu com o software da empresa Millenium.

Por meio da análise GPC, foram determinadas as características seguintes tanto para a borracha original de NBR (antes da decomposição) quanto para as borrachas nitrílicas decompostas:

- 5 M_w [kg/mol]: peso médio da massa molecular
 M_n [kg/mol]: peso médio relativo da massa molecular
 PDI: largura da distribuição da massa molecular (M_w/M_n)

Tabela 1: Degradação de borracha nitrílica por metátese: visão geral dos testes efetuados

Teste de série		Catalisador	Sal adicional	
			Arte	Quant. [phr]
1.01	Amostra comparativa	Grubbs-II	-	-
1.02	Amostra comparativa	Grubbs-II	LiBr	2
1.03	Amostra comparativa	Grubbs-II	LiCl	2
1.04	Amostra comparativa	Grubbs-II	LiI	2
1.05	Amostra de acordo com a invenção	Grubbs-II	CaCl ₂	0,01
1.06	Amostra de acordo com a invenção	Grubbs-II	CaCl ₂	0,05
1.07	Amostra de acordo com a invenção	Grubbs-II	CaCl ₂	0,1
1.09	Amostra de acordo com a invenção	Grubbs-II	CaCl ₂	0,5
1.09	Amostra de acordo com a invenção	Grubbs-II	CaCl ₂	1
1.10	Amostra de acordo com a invenção	Grubbs-II	CaCl ₂	2
1.11	Amostra de acordo com a invenção	Grubbs-II	CaCl ₂	5
1.12	Amostra de acordo com a invenção	Grubbs-II	CaCl ₂	10
2.01	Amostra comparativa	Hoveyda	-	-
2.02	Amostra de acordo com a invenção	Hoveyda	CaCl ₂	2
3.01	Amostra comparativa	Grela	-	-
3.02	Amostra de acordo com a invenção	Grela	CaCl ₂	2
4.01	Amostra comparativa	Grubbs-II	SnCl ₂ *2H ₂ O	2
4.02	Amostra comparativa	Grubbs-II	SnCl ₂ *2H ₂ O	0,5
4.03	Amostra comparativa	Grubbs-II	SnCl ₂ (anidro)	2
4.04	Amostra comparativa	Grubbs-II	SnCl ₂ (anidro)	0,5
5.01	Amostra comparativa	Grubbs-II	FeCl ₂ (anidro)	2
5.01	Amostra comparativa	Grubbs-II	FeCl ₂ (anidro)	0,5

10

Tabela 2:

("phr" significa "partes por 100 partes de borracha",

assim "partes por peso referentes a 100 partes por peso de borracha nitrilica").

Catalisador	Quant. Substância n [mmol]	Quant. m [mg]	phr
Grubbs-II	0,02357	20	0,05
Grubbs-Hoveyda	0,02357	14,77	0,037
Grela	0,02357	15,8	0,0395

1.00. Redução de NBR utilizando Catalisador Grubbs-II

5 **1.01. Comparação de teste: catalisador Grubbs-II adicional sem sal**

Catalisador Grubbs-II			Sal		Temperatura
Quant. [mg]	Quant. [phr]	Ru [ppm]	Arte	Quant. [phr]	[°C]
20	0,05	60	-	-	23

Dados analíticos	Tempo de reação [min.]					
	0	30	60	90	180	420
Mw [kg/mol]	186,832	117,542	99,937	84,936	64,982	53,852
Mn [kg/mol]	60,000	48,915	41,769	40,248	33,968	29,314
PDI	3,1	2,4	2,4	2,1	1,9	1,8

1.02. Comparação de teste: catalisador Grubbs-II com adicional de 2 phr LiBr

Catalisador Grubbs-II			Sal		Temperatura
Quant. [mg]	Quant. [phr]	Ru [ppm]	Arte	Quant. [phr]	[°C]
20	0,05	60	LiBr	2	23

Dados analíticos	Tempo de reação [min.]					
	0	30	60	90	180	420
Mw [kg/mol]	186,832	115,683	81,347	77,562	61,392	51,827
Mn [kg/mol]	60,000	48,347	38,775	40,796	34,147	28,793
PDI	3,1	2,4	2,1	1,9	1,8	1,8

10 **1.03. Comparação de teste: catalisador Grubbs-II com adicional de 2 phr LiCl**

Catalisador Grubbs-II			Sal		Temperatura
Quant. [mg]	Quant. [phr]	Ru [ppm]	Arte	Quant. [phr]	[°C]
20	0,05	60	LiCl	2	23

Dados analíticos	Tempo de reação [min.]					
	0	30	60	90	180	420
Mw [kg/mol]	186,832	121,905	71,885	56,724	31,683	21,337
Mn [kg/mol]	60,000	53,249	35,623	31,390	18,615	13,153
PDI	3,1	2,3	2,0	1,8	1,7	1,6

1.04. Comparação de teste: catalisador Grubbs-II com adicional de 2 phr LiI

Catalisador Grubbs-II			Sal		Temperatura
Quant. [mg]	Quant. [phr]	Ru [ppm]	Arte	Quant. [phr]	[°C]
20	0,05	60	LiI	2	23

Dados analíticos	Tempo de reação [min.]					
	0	30	60	90	180	420
Mw [kg/mol]	186,832	152,415	132,923	122,523	84,021	51,827
Mn [kg/mol]	60,000	58,620	55,382	53,268	39,571	28,793
PDI	3,1	2,6	2,4	2,3	2,1	1,8

1.05. Exemplo de acordo com a invenção: catalisador Grubbs-II com 0,01 phr CaCl₂

Catalisador Grubbs-II			Sal		Temperatura
Quant. [mg]	Quant. [phr]	Ru [ppm]	Arte	Quant. [phr]	[°C]
20	0,05	60	CaCl ₂	0,01	23

Dados analíticos	Tempo de reação [min.]					
	0	30	60	90	180	420
Mw [kg/mol]	186,832	118,048	80,122	70,878	38,924	25,212
Mn [kg/mol]	60,000	45,835	36,082	34,950	21,346	15,145
PDI	3,1	2,6	2,2	2,0	1,8	1,7

5 **1.06. Exemplo de acordo com a invenção: catalisador Grubbs-II com 0,05 phr CaCl₂**

Catalisador Grubbs-II			Sal		Temperatura
Quant. [mg]	Quant. [phr]	Ru [ppm]	Arte	Quant. [phr]	[°C]
20	0,05	60	CaCl ₂	0,05	23

Dados analíticos	Tempo de reação [min.]					
	0	30	60	90	180	420
Mw [kg/mol]	186,832	135,432	100,204	84,748	52,755	37,620
Mn [kg/mol]	60,000	54,808	42,803	39,701	27,289	21,185
PDI	3,1	2,5	2,3	2,1	1,9	1,8

1.07. Exemplo de acordo com a invenção: catalisador Grubbs-II com 0,1 phr CaCl₂

Catalisador Grubbs-II			Sal		Temperatura
Quant. [mg]	Quant. [phr]	Ru [ppm]	Arte	Quant. [phr]	[°C]
20	0,05	60	CaCl ₂	0,1	23

Dados analíticos	Tempo de reação [min.]					
	0	30	60	90	180	420
Mw [kg/mol]	186,832	106,206	72,551	58,789	33,847	21,642
Mn [kg/mol]	60,000	47,089	34,584	31,294	19,307	12,933
PDI	3,1	2,3	2,1	1,9	1,8	1,7

5 1.08. Exemplo de acordo com a invenção: catalisador Grubbs-II com 0,5 phr CaCl₂

Catalisador Grubbs-II			Sal		Temperatura
Quant. [mg]	Quant. [phr]	Ru [ppm]	Arte	Quant. [phr]	[°C]
20	0,05	60	CaCl ₂	0,5	23

Dados analíticos	Tempo de reação [min.]					
	0	30	60	90	180	420
Mw [kg/mol]	186,832	108,891	74,219	52,432	31,465	19,615
Mn [kg/mol]	60,000	45,991	33,998	29,529	18,895	12,184
PDI	3,1	2,4	2,2	1,8	1,7	1,6

1.09. Exemplo de acordo com a invenção: catalisador Grubbs-II com 1 phr CaCl₂

Catalisador Grubbs-II			Sal		Temperatura
Quant. [mg]	Quant. [phr]	Ru [ppm]	Arte	Quant. [phr]	[°C]
20	0,05	60	CaCl ₂	1	23

Dados analíticos	Tempo de reação [min.]					
	0	30	60	90	180	420
Mw [kg/mol]	186,832	117,623	72,736	54,787	31,255	18,030
Mn [kg/mol]	60,000	51,933	35,284	27,448	18,296	10,955
PDI	3,1	2,3	2,1	2,0	1,7	1,6

10 1.10. Exemplo de acordo com a invenção: catalisador Grubbs-II com 2 phr CaCl₂

Catalisador Grubbs-II			Sal		Temperatura
Quant. [mg]	Quant. [phr]	Ru [ppm]	Arte	Quant. [phr]	[°C]
20	0,05	60	CaCl ₂	2	23

Dados analíticos	Tempo de reação [min.]					
	0	30	60	90	180	420
Mw [kg/mol]	186,832	84,409	61,838	44,220	25,228	16,827
Mn [kg/mol]	60,000	38,993	31,428	25,218	14,646	10,800
PDI	3,1	2,2	2,0	1,8	1,7	1,6

1.11. Exemplo de acordo com a invenção: catalisador Grubbs-II com 5 phr CaCl₂

Catalisador Grubbs-II			Sal		Temperatura
Quant. [mg]	Quant. [phr]	Ru [ppm]	Arte	Quant. [phr]	[°C]
20	0,05	60	CaCl ₂	5	23

Dados analíticos	Tempo de reação [min.]					
	0	30	60	90	180	420
Mw [kg/mol]	186,832	88,402	59,597	44,464	26,900	17,933
Mn [kg/mol]	60,000	37,704	29,340	24,415	15,978	11,324
PDI	3,1	2,3	2,0	1,8	1,7	1,6

1.12. Exemplo de acordo com a invenção: catalisador Grubbs-II com 10 phr CaCl₂

Catalisador Grubbs-II			Sal		Temperatura
Quant. [mg]	Quant. [phr]	Ru [ppm]	Arte	Quant. [phr]	[°C]
20	0,05	60	CaCl ₂	10	23

Dados analíticos	Tempo de reação [min.]					
	0	30	60	90	180	420
Mw [kg/mol]	186,832	95,414	64,055	45,408	26,883	15,974
Mn [kg/mol]	60,000	41,172	32,139	24,193	17,000	9,806
PDI	3,1	2,3	2,0	1,9	1,6	1,6

2.0 Redução de NBR utilizando Catalisador Hoveyda

5

2.01. Comparação de teste: catalisador Hoveyda adicional sem sal

Catalisador Hoveyda			Sal		Temperatura
Quant. [mg]	Quant. [phr]	Ru [ppm]	Arte	Quant. [phr]	[°C]
14,77	0,037	60	-	-	23

Dados analíticos	Tempo de reação [min.]					
	0	30	60	90	180	420
Mw [kg/mol]	186,832	53,835	49,500	48,033	48,402	47,425
Mn [kg/mol]	60,000	28,715	27,249	25,651	26,425	25,205
PDI	3,1	1,9	1,8	1,8	1,8	1,8

2.02. Exemplo de acordo com a invenção: catalisador Hoveyda com 2 phr CaCl₂

Catalisador Grubbs-II			Sal		Temperatura
Quant. [mg]	Quant. [phr]	Ru [ppm]	Arte	Quant. [phr]	[°C]
14,77	0,037	60	CaCl ₂	2	23

10

Dados analíticos	Tempo de reação [min.]					
	0	30	60	90	180	420
Mw [kg/mol]	186,832	33,063	22,800	20,092	16,384	13,045
Mn [kg/mol]	60,000	19,293	13,771	11,797	10,428	8,226
PDI	3,1	1,7	1,7	1,7	1,6	1,6

3.0 Redução de NBR utilizando Catalisador Grela

3.01. Comparação de teste: catalisador Grela adicional sem sal

Catalisador Grela			Sal		Temperatura
Quant. [mg]	Quant. [phr]	Ru [ppm]	Arte	Quant. [phr]	[°C]
15,8	0,0395	65	-	-	23

15

Dados analíticos	Tempo de reação [min.]					
	0	30	60	90	180	420
Mw [kg/mol]	186,832	48,336	48,742	46,987	46,579	45,662
Mn [kg/mol]	60,000	26,657	28,093	27,230	24,504	25,585
PDI	3,1	1,8	1,7	1,7	1,9	1,8

3.02. Exemplo de acordo com a invenção: catalisador Grela com 2 phr Cloreto de cálcio

Catalisador Grubbs-II			Sal		Temperatura
Quant. [mg]	Quant. [phr]	Ru [ppm]	Arte	Quant. [phr]	[°C]
15,8	0,0395	65	CaCl ₂	2	23

Dados analíticos	Tempo de reação [min.]					
	0	30	60	90	180	420
Mw [kg/mol]	186,832	24,292	17,800	16,547	14,213	11,316
Mn [kg/mol]	60,000	14,574	11,047	10,519	9,390	7,008
PDI	3,1	1,7	1,6	1,6	1,5	1,6

5 **4.01. Comparação de teste: catalisador Grubbs-II com 2 phr Cloreto de estanho(II)*2H₂O**

Catalisador Grubbs-II			Sal		Temperatura
Quant. [mg]	Quant. [phr]	Arte	Quant. [phr]	[°C]	
20	0,05	SnCl ₂ *2H ₂ O	2	23	

Dados analíticos	Tempo de reação [min.]					
	0	30	60	90	180	420
Mw [kg/mol]	186,832	182,823	103,018	95,448	94,975	89,419
Mn [kg/mol]	60,000	46,986	33,650	27,233	30,906	26,491
PDI	3,1	3,89	3,06	3,50	3,07	3,37

4.02. Comparação de teste: catalisador Grubbs-II com 0,5 phr Cloreto de estanho(II)*2H₂O

Catalisador Grubbs-II			Sal		Temperatura
Quant. [mg]	Quant. [phr]	Arte	Quant. [phr]	[°C]	
20	0,05	SnCl ₂ *2H ₂ O	0,5	23	

10

Dados analíticos	Tempo de reação [min.]					
	0	30	60	90	180	420
Mw [kg/mol]	186,832	97,588	99,369	82,183	75,589	75,197
Mn [kg/mol]	60,000	27,057	35,402	27,920	31,320	25,228
PDI	3,1	3,6	2,8	2,94	2,41	2,98

4.03. Comparação de teste: catalisador Grubbs-II com 2 phr Cloreto de estanho(II) anidro

Catalisador Grubbs-II			Sal		Temperatura
Quant. [mg]	Quant. [phr]	Arte	Quant. [phr]	[°C]	
20	0,05	SnCl ₂	2	23	

Dados analíticos	Tempo de reação [min.]					
	0	30	60	90	180	420
Mw [kg/mol]	186,832	138,602	129,318	132,987	155,772	132,360
Mn [kg/mol]	60,000	29,298	28,047	23,814	34,319	28,654
PDI	3,1	4,73	4,61	5,58	4,53	4,61

15

4.04. Comparação de teste: catalisador Grubbs-II com 0,5 phr Cloreto de estanho(II) anidro

Catalisador Grubbs-II		Sal		Temperatura
Quant. [mg]	Quant. [phr]	Arte	Quant. [phr]	[°C]
20	0,05	SnCl ₂	0,5	23

Dados analíticos	Tempo de reação [min.]					
	0	30	60	90	180	420
Mw [kg/mol]	186,832	172,740	179,958	165,102	195,872	172,011
Mn [kg/mol]	60,000	52,378	64,693	55,153	80,763	61,117
PDI	3,1	3,29	2,78	2,99	2,42	2,81

5 5.01. Comparação de teste: catalisador Grubbs-II com 2 phr Cloreto de ferro(II) anidro

Catalisador Grubbs-II		Sal		Temperatura
Quant. [mg]	Quant. [phr]	Arte	Quant. [phr]	[°C]
20	0,05	FeCl ₂	2	23

Dados analíticos	Tempo de reação [min.]					
	0	30	60	90	180	420
Mw [kg/mol]	186,832	164,895	130,683	116,729	99,024	78,434
Mn [kg/mol]	60,000	76,853	65,115	61,606	52,624	43,608
PDI	3,1	2,14	2,00	1,89	1,88	1,79

5.02. Comparação de teste: catalisador Grubbs-II com 0,5 phr Cloreto de ferro(II) anidro

Catalisador Grubbs-II		Sal		Temperatura
Quant. [mg]	Quant. [phr]	Arte	Quant. [phr]	[°C]
20	0,05	FeCl ₂	2	23

Dados analíticos	Tempo de reação [min.]					
	0	30	60	90	180	420
Mw [kg/mol]	186,832	161,754	102,060	125,433	104,398	84,933
Mn [kg/mol]	60,000	69,453	73,226	63,871	57,623	46,604
PDI	3,1	2,32	2,01	1,96	1,81	1,82

Metátese de fechamento de anel de DEDAM com catalisador Grubbs-II

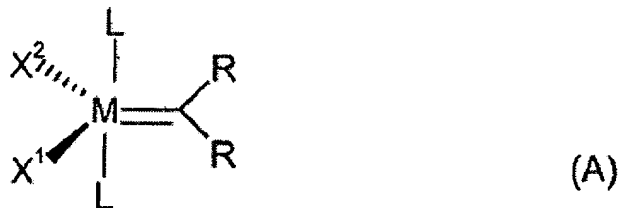
Tempo de reação [min.]	Conversão (sem CaCl ₂)	Conversão (com CaCl ₂)
0	0%	0%
5	35,1%	37,9%
15	71,4%	77,3%
30	87,8%	96,4%
60	97,7%	100%
90	100%	100%

REIVINDICAÇÕES

1. Sistema de catalisador, **caracterizado** pelo fato de que compreende um catalisador de metátese, o qual se refere a um catalisador complexo com base em um metal do subgrupo 6° ou 8° da tabela periódica e que apresenta pelo menos um ligante semelhante ao carbono ligado ao metal, e um cloreto de metal alcalino terroso, preferencialmente o cloreto de cálcio ou de magnésio.

2. Sistema de catalisador, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que se utiliza um catalisador complexo com base em molibdênio, tungstênio, ósmio ou rutênio.

3. Sistema de catalisador, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que se utilizam como catalisador os compostos de fórmula geral (A),



onde

M significa ósmio ou rutênio,

X¹ e X² são iguais ou diferentes e apresentam dois ligantes, preferencialmente ligantes aniônicos,

L representam ligantes iguais ou diferentes, preferencialmente doadores de elétrons neutros,

R são iguais ou diferentes e apresentam hidrogênio, um radical alquila, preferencialmente alquila C₁-C₃₀, cicloalquila, preferencialmente cicloalquila C₃-C₂₀, alquenila, preferencialmente alquenila C₂-C₂₀, alquinila, preferencialmente alquinila C₂-C₂₀, arila, preferencialmente arila C₆-C₂₄, carboxilato, preferencialmente carboxilato C₁-C₂₀, alcóxi, preferencialmente alcóxi C₁-C₂₀, alquenilóxi, preferencialmente alquenilóxi C₂-C₂₀, alquinilóxi, preferencialmente alquinilóxi C₂-C₂₀, arilóxi, preferencialmente arilóxi C₆-C₂₄, alcoxicarbonila,

preferencialmente alcoxicarbonila C₂-C₂₀, alquilamina,
 preferencialmente alquilamina C₁-C₃₀, alquiltio,
 preferencialmente alquiltio C₁-C₃₀, ariltio, preferencialmente
 ariltio C₆-C₂₄, alquilsulfonila, preferencialmente
 5 alquilsulfonila C₁-C₂₀, ou alquilsulfinila, preferencialmente
 alquilsulfinila C₁-C₂₀, todos os quais podem substituídos,
 conforme o caso, por um ou mais radicais de alquila,
 halogênio, alcóxi, arila ou heteroarila ou, alternativamente,
 ambos os radicais R, incluindo o átomo C comum, ao qual se
 10 ligam, estão ligados em ponte a um grupo cíclico, que pode
 ser de natureza alifática ou aromática, é substituído, se
 necessário, e pode conter um ou mais heteroátomos.

4. Sistema de catalisador, de acordo com a
 reivindicação 3, **caracterizado** pelo fato de que X¹ e X² são
 15 iguais ou diferentes e representam hidrogênio, halogênio,
 pseudohalogênio, ou alquila C₁-C₃₀, arila C₆-C₂₄, alcóxi C₁-C₂₀,
 arilóxi C₆-C₂₄, alquildicetonato C₃-C₂₀, arildicetonato C₆-C₂₄,
 carboxilato C₁-C₂₀, alquilsulfonato C₁-C₂₀, arilsulfonato C₆-
 C₂₄, alquiltiol C₁-C₂₀, ariltiol C₆-C₂₄, alquilsulfonila C₁-C₂₀
 20 ou alquilsulfinila C₁-C₂₀, de cadeia reta ou ramificada, ou
 radicais de alquilsulfinila C₁-C₂₀.

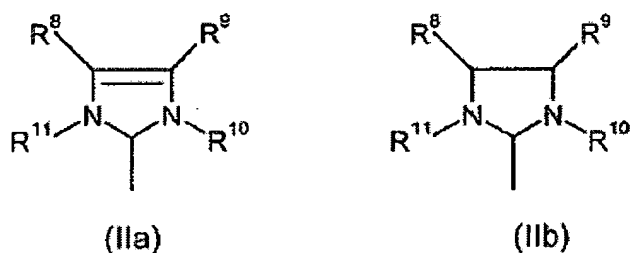
5. Sistema de catalisador, de acordo com a
 reivindicação 3 ou 4, **caracterizado** pelo fato de que X¹ e X²
 são iguais ou diferentes e representam halogênio, em
 25 particular flúor, cloro, bromo ou iodo, benzoato, carboxilato
 C₁-C₅, alquila C₁-C₅, fenóxi, o alcóxi C₁-C₅, alquiltiol C₁-C₅,
 ariltiol C₆-C₂₄, arila C₆-C₂₄ ou alquilsulfonato C₁-C₅.

6. Sistema de catalisador, de acordo com uma ou mais
 das reivindicações 3 a 5, **caracterizado** pelo fato de que X¹ e
 30 X² são idênticos e representam halogênio, em particular
 cloro, CF₃COO, CH₃COO, CFH₂COO, (CH₃)₃CO, (CF₃)₂(CH₃)CO,
 (CF₃)(CH₃)₂CO, PhO (fenóxi), MeO (metóxi), EtO (etóxi),
 tosilato (p-CH₃-C₆H₄-SO₃), mesilato (2,4,6-trimetilfenila) ou
 CF₃SO₃ (trifluormetanossulfonato).

7. Sistema de catalisador, de acordo com uma ou mais
 das reivindicações 3 a 6, **caracterizado** pelo fato de que

ambos os ligantes L, independentes um do outro, representam um ligante de fosfina, fosfina sulfonada, fosfato, fosfinita, fosfonita, arsina, estibina, éter, amina, amida, sulfóxido, carboxila, nitrosila, piridina, tioéter ou imidazolidina ("Im").

8. Sistema de catalisador, de acordo com a reivindicação 7, **caracterizado** pelo fato de que no qual o radical de imidazolidina (Im) apresenta uma estrutura de fórmula geral (IIa) ou (IIb),



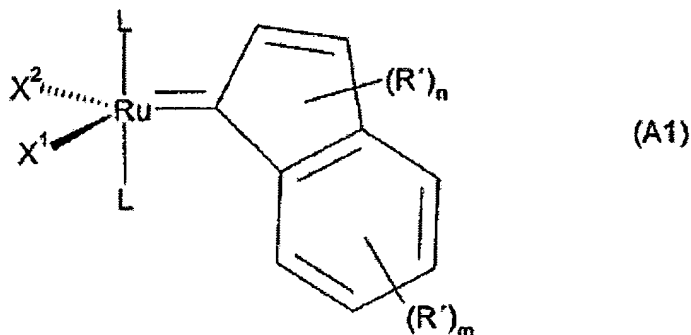
10

onde

R⁸, R⁹, R¹⁰, R¹¹ são iguais ou diferentes e representam hidrogênio, alquila C₁-C₃₀, cicloalquila C₃-C₂₀, alquenila C₂-C₂₀, alquinila C₂-C₂₀, arila C₆-C₂₄, carboxilato C₁-C₂₀, alcóxi C₁-C₂₀, alquencilóxi C₂-C₂₀, alquencilóxi C₂-C₂₀, arilóxi C₆-C₂₀, alcoxycarbonila C₂-C₂₀, alquiltio C₁-C₂₀, ariltio C₆-C₂₀, alquilsulfonila C₁-C₂₀, alquilsulfonato C₁-C₂₀, arilsulfonato C₆-C₂₀ ou alquilsulfinila C₁-C₂₀, de cadeia reta ou ramificada, podendo estes radicais ser substituídos conforme o caso.

20

9. Sistema de catalisador, de acordo com uma ou mais das reivindicações 1 a 8, **caracterizado** pelo fato de que um composto de fórmula geral (A1) é usado como catalisador,



onde

25 X¹, X² e L podem ter o mesmo significado geral,

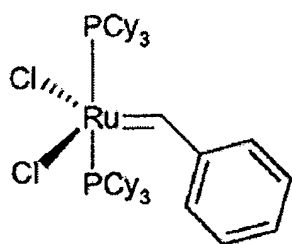
significado preferencial e significado de especial preferência que na fórmula geral (A),

n é igual a 0, 1 ou 2,

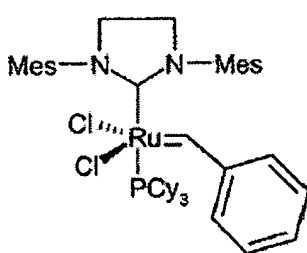
m é igual a 0, 1, 2, 3 ou 4 e

5 R' são iguais ou diferentes e podem representar radicais de alquila, cicloalquila, alquênica, alquinila, arila, alcóxi, alquênilóxi, alquínilóxi, arilóxi, alcoxycarbonila, alquilamina, alquiltio, ariltio, alquilsulfonila ou alquilsulfinila, todos os quais podem ser, conforme o caso,
10 substituídos por um ou mais radicais de alquila, halogênio, alcóxi, arila ou heteroarila.

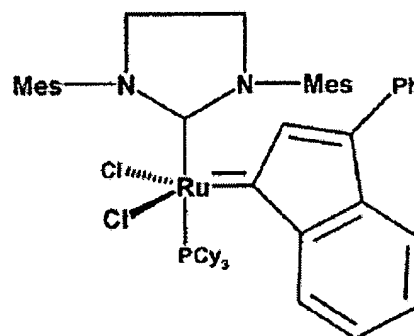
10. Sistema de catalisador, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que o catalisador possui a estrutura (IV), (V) ou (VI), na qual,
15 respectivamente, Cy é ciclohexila, Mes é 2,4,6-trimetilfenila e Ph é fenila.



(IV)

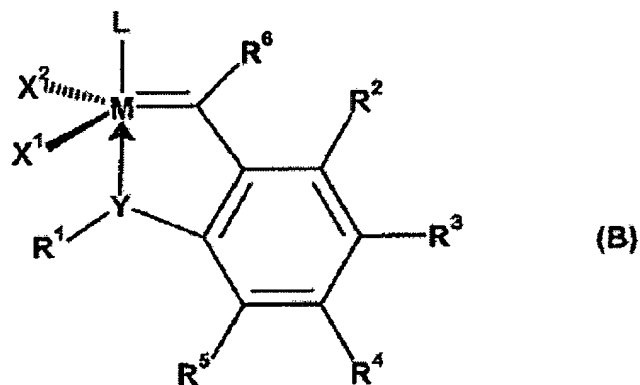


(V)



(VI)

11. Sistema de catalisador, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que a fórmula
20 geral (B) é utilizada,



(B)

onde

M representa rutênio ou ósmio,

Y representa oxigênio (O), enxofre (S), um radical N-R¹,
ou um radical P-R¹,

5 X¹ e X² são ligantes iguais ou diferentes,

R¹ apresenta um radical alquila, cicloalquila,
alquenila, alquinila, arila, alcóxi, alquenilóxi,
alquinilóxi, arilóxi, alcóxicarbonila, alquilamina,
alquiltio, ariltio, alquilsulfonila ou alquilsulfinila, todos
10 os quais ser opcionalmente substituídos, conforme o caso, por
uns ou mais radicais de alquila, halogênio, alcóxi, arila ou
heteroarila,

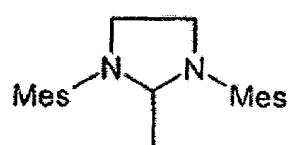
R², R³, R⁴ e R⁵ são iguais ou diferentes e representam
hidrogênio, radicais orgânicos ou inorgânicos,

15 R⁶, representa hidrogênio, um radical alquila,
alquenila, alquinila ou arila e

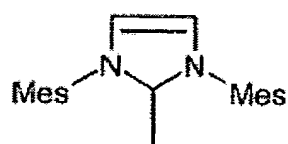
L é um ligante que possui os mesmos significados que o
ligante L da fórmula (A), constante da reivindicação 7.

12. Sistema de catalisador, de acordo com a
20 reivindicação 11, **caracterizado** pelo fato de que L representa
um radical P(R⁷)₃, onde R⁷ representa, independente um do
outro, alquila C₁-C₆, cicloalquila C₃-C₈ ou arila, ou,
entretanto, L é um radical imidazolidina ("Im") substituído,
caso necessário, o qual possui preferivelmente a estrutura
25 das fórmulas gerais (IIa) e (IIb) constantes da reivindicação
8 e, com especial preferência, uma das seguintes estruturas
(IIIa) a (IIIf), nas quais Mes é 2,4,6-trimetilfenila ou,
alternativamente, um radical 2,6-diisopropilfenila,
respectivamente.

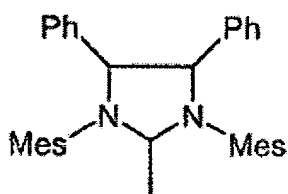
30



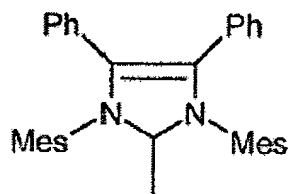
(IIIa)



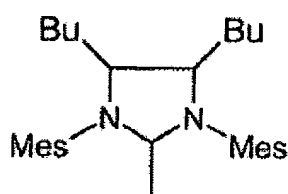
(IIIb)



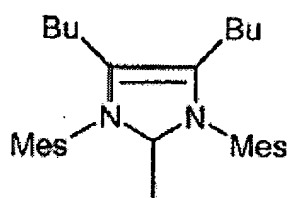
(IIIc)



(III d)



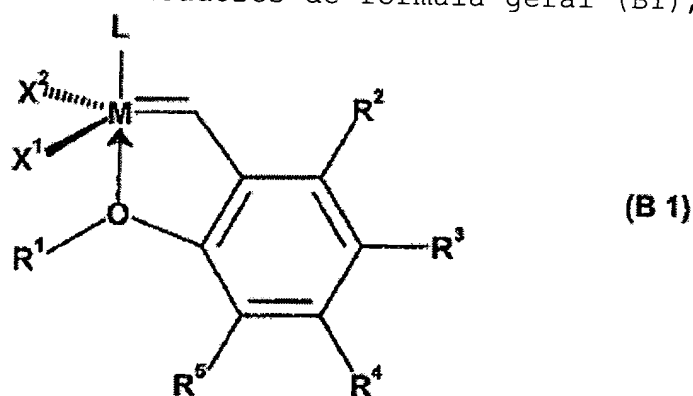
(IIIe)



(III f)

13. Sistema de catalisador, de acordo com a reivindicação 11 ou 12, **caracterizado** pelo fato de que X^1 e X^2 na fórmula geral (B) assumem os significados que X^1 e X^2 possuem nas reivindicações 4 a 6.

14. Sistema de catalisador, de acordo com uma ou mais das reivindicações 11 a 13, **caracterizado** pelo fato de que se empregam catalisadores de fórmula geral (B1),



(B 1)

10 Onde

M , L , X^1 , X^2 , R^1 , R^2 , R^3 , R^4 e R^5 possuem o significado constante da reivindicação 11 para a fórmula geral (B).

15. Sistema de catalisador, de acordo com a reivindicação 14, **caracterizado** pelo fato de que se empregam catalisadores de fórmula geral (B1), onde

M significa rutênio,

5 X¹ e X² significam ao mesmo tempo halogênio, em particular cloro,

R¹ é um radical alquila C₁-C₁₂ de cadeia reta ou ramificada,

10 R², R³, R⁴, R⁵ possuem os significados constantes da reivindicação 11 para a fórmula geral (B) e

L possui os significados constantes da reivindicação 11 para a fórmula geral (B).

15 16. Sistema de catalisador, de acordo com a reivindicação 14, **caracterizado** pelo fato de que se utilizam catalisadores de fórmula geral (B1), onde

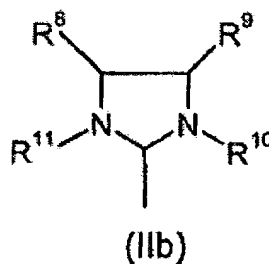
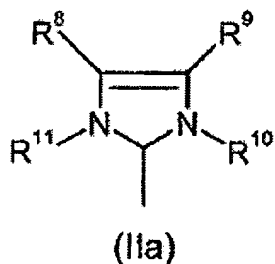
M representa rutênio,

X¹ e X² significam cloro simultaneamente,

R¹ é um radical isopropila,

R², R³, R⁴, R⁵ significam todos hidrogênio e

20 L apresenta um radical imidazolidina substituído, se necessário, de fórmula (IIa) ou (IIb),

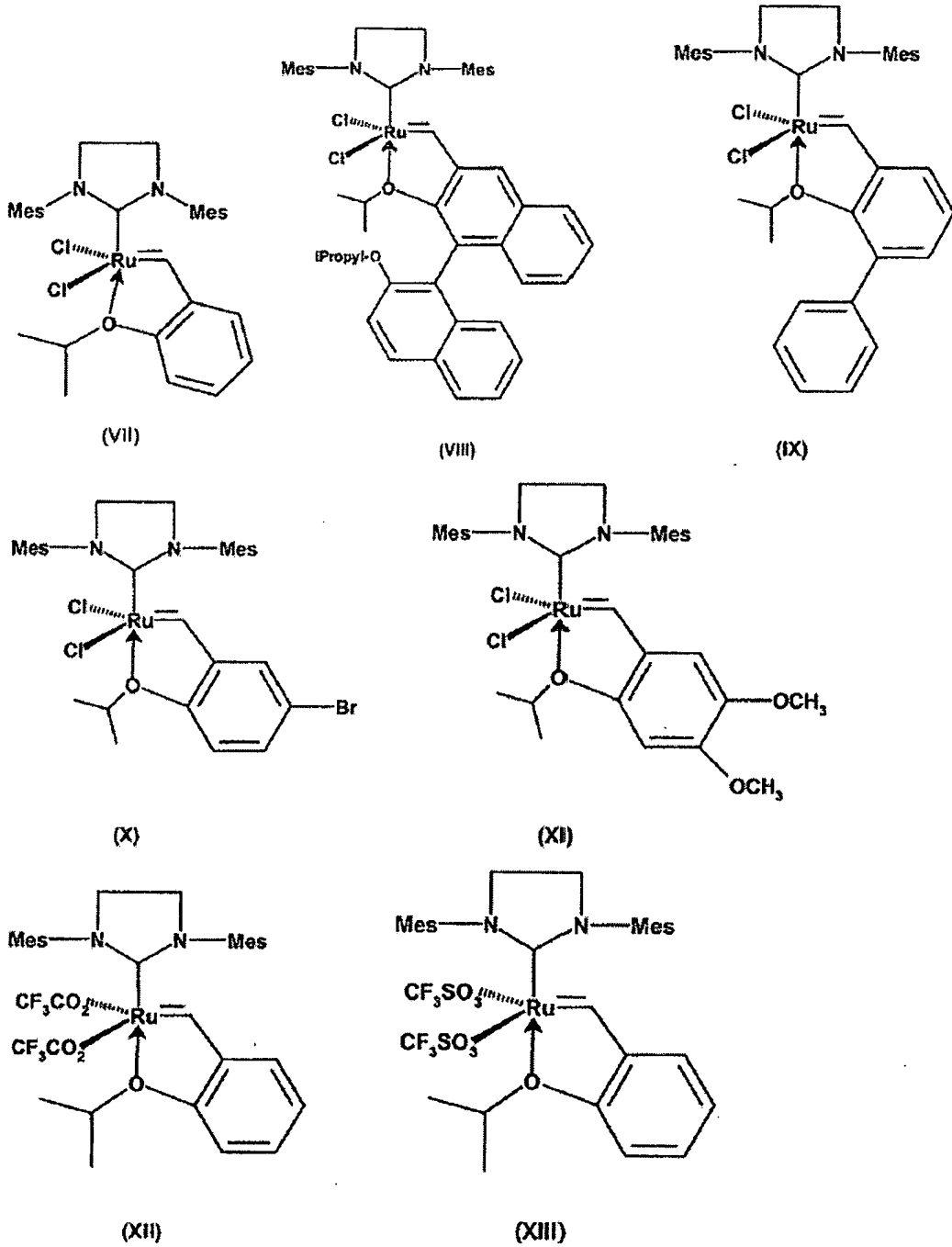


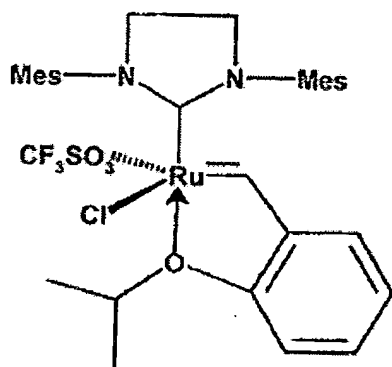
onde

25 R⁸, R⁹, R¹⁰, R¹¹ são iguais ou diferentes e significam hidrogênio, alquila C₁-C₃₀, cicloalquila C₃-C₂₀, alquenila C₂-C₂₀, alquinila C₂-C₂₀, arila C₆-C₂₄, carboxilato C₁-C₂₀, alcóxi C₁-C₂₀, alquenilóxi C₂-C₂₀, alquinilóxi C₂-C₂₀, arilóxi C₆-C₂₄, alcoxycarbonila C₂-C₂₀, alquiltio C₁-C₂₀, ariltio C₆-C₂₄, alquilsulfonila C₁-C₂₀, alquilsulfonato C₁-C₂₀, arilsulfonato C₆-C₂₄, ou alquilsulfinila C₁-C₂₀, de cadeia reta ou ramificada.

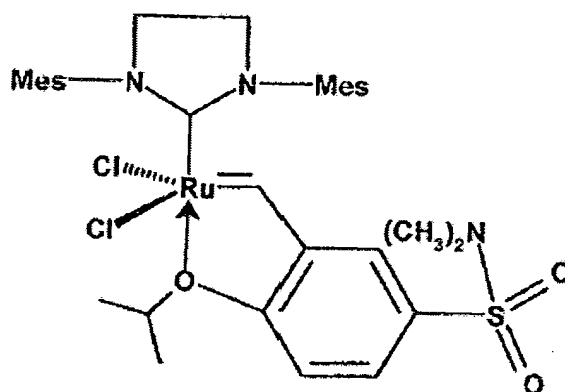
30

17. Sistema de catalisador, de acordo com a reivindicação 14, **caracterizado** pelo fato de que se utiliza como catalisador de fórmula estrutural geral (B1) um catalisador de estruturas (VII), (VIII), (IX), (X), (XI), (XII), (XIII), (XIV) ou (XV), onde Mes significa 2,4,6-trimetilfenila em cada caso.



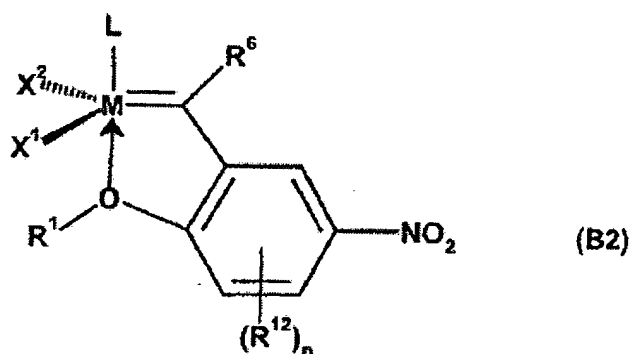


(XIV)



(XV)

18. Sistema de catalisador, de acordo com a reivindicação 11, **caracterizado** pelo fato de que um catalisador de fórmula geral (B2) é usado,



5

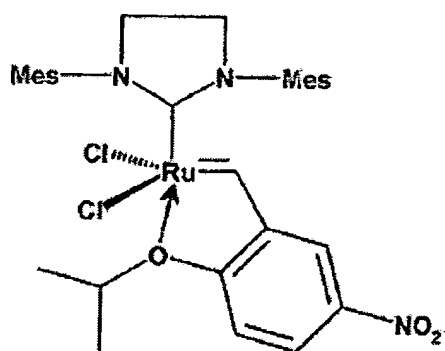
Onde

M, L, X¹, X², R¹ e R⁶ têm os significados que a fórmula geral (B) possui na reivindicação 11,

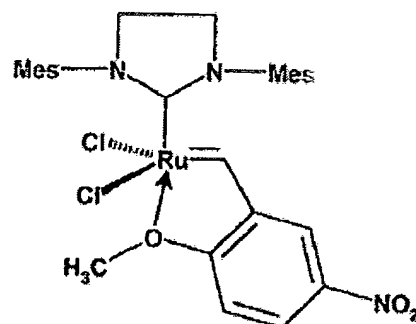
R¹² são iguais ou diferentes e possuem os significados atribuídos aos radicais R², R³, R⁴ e R⁵ na fórmula geral (B) na reivindicação 11, à exceção do hidrogênio, e n é igual a 0, 1, 2 ou 3.

19. Sistema de catalisador, de acordo com a reivindicação 18, **caracterizado** pelo fato de que se utiliza um catalisador das seguintes estruturas (XVI) ou (XVII), onde Mes significa 2,4,6-trimetilfenila em cada caso.

15

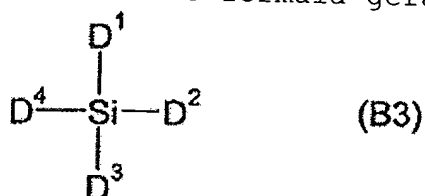


(XVI)



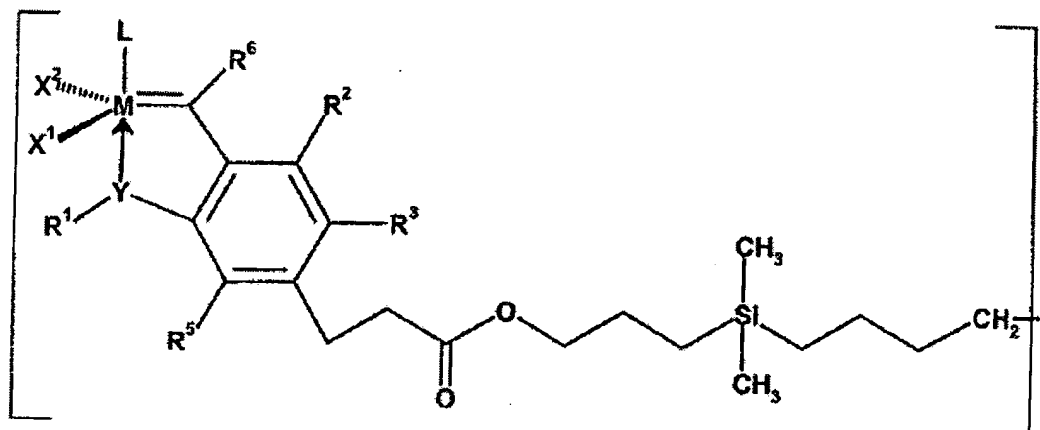
(XVII)

20. Sistema de catalisador, de acordo com a reivindicação 11, **caracterizado** pelo fato de que se utiliza um catalisador de fórmula geral (B3),



5

onde D¹, D², D³ e D⁴, respectivamente, apresentam uma estrutura de fórmula geral (XVIII), mostrada a seguir, a qual está ligada ao silício de fórmula (B3) através do grupo metileno e



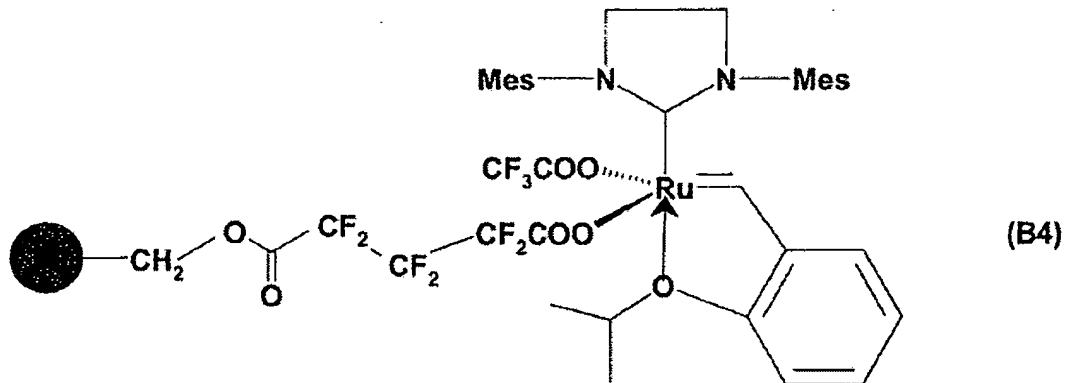
(XVIII)

10

onde M, L, X¹, X², R¹, R², R³, R⁵ e R⁶ possuem os significados atribuídos à fórmula geral (B) na reivindicação 11.

21. Sistema de catalisador, de acordo com a

reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que se utiliza um catalisador de fórmula geral (B4),



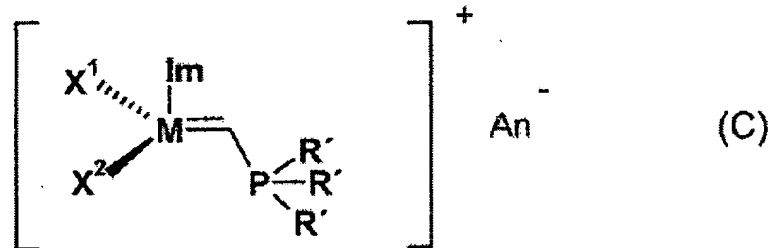
onde o símbolo



5

é um veículo.

22. Sistema de catalisador, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que se utiliza um catalisador de fórmula geral (C),



10

Onde

M representa rutênio ou ósmio,

X¹ e X² são iguais ou diferentes e apresentam ligantes aniônicos,

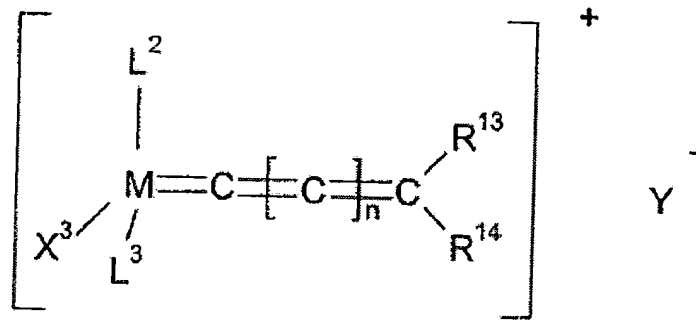
15 R' são iguais ou diferentes e apresentam radicais orgânicos,

Im apresenta um radical imidazolidina substituída, conforme o caso e

An representa um ânion.

20

23. Sistema de catalisador, de acordo a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que se utiliza um catalisador de fórmula geral (D),



(D)

onde

M representa rutênio ou ósmio,

R^{13} e R^{14} significam, independentemente um do outro,
 5 hidrogênio, alquila C_1-C_{20} , alquenila C_2-C_{20} , alquinila C_2-C_{20} ,
 arila C_6-C_{24} , carboxilato C_1-C_{20} , alcóxi C_1-C_{20} , alquenilóxi C_2-
 C_{20} , alquinilóxi C_2-C_{20} , arilóxi C_6-C_{24} , alcoxicarbonila C_2-C_{20} ,
 alquiltio C_1-C_{20} , alquilsulfonila C_1-C_{20} ou alquilsulfinila C_1-
 C_{20} ,

10 X^3 é um ligante aniônico,

L^2 é um ligante neutro ligado a π , não importando se é
 monocíclico ou policíclico,

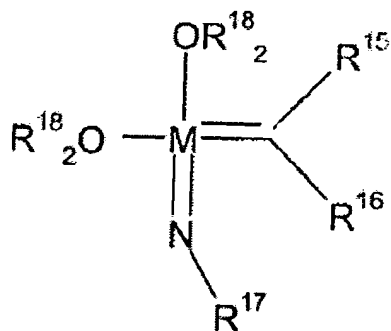
L^3 representa um ligante do grupo da fosfina, fosfina
 sulfonada, fosfina fluorada, fosfina funcionalizada com até
 15 três grupos aminoalquila, alquilamônio, alcoxialquila,
 alcoxicarbonilalquila, hidroxicarbonilalquila, hidroxialquila
 ou cetoalquila, fosfita, fosfinita, fosfonita, fosfiamina,
 arsina, estibina, éter, amina, amida, imina, sulfoxida,
 tioéter e piridina,

20 Y é um ânion não coordenado e

n é 0, 1, 2, 3, 4 ou 5.

24. Sistema de catalisador, de acordo com a
 reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que se utiliza um
 catalisador de fórmula geral (E),

25



(E)

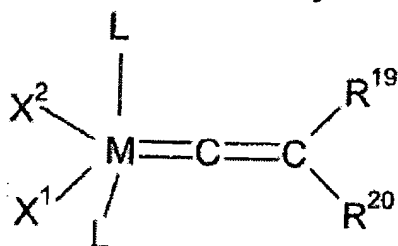
onde

M^2 é molibdênio ou tungstênio,

R^{15} e R^{16} são iguais ou diferentes e representam alquila
 5 C_1-C_{20} , alquenila C_2-C_{20} , alquinila C_2-C_{20} , arila C_6-C_{24} ,
 carboxilato C_1-C_{20} , alcóxi C_1-C_{20} , alquenilóxi C_2-C_{20} ,
 alquínilóxi C_2-C_{20} , arilóxi C_6-C_{24} , alcoxicarbonila C_2-C_{20} ,
 alquiltio C_1-C_{20} , alquilsulfonila C_1-C_{20} , ou alquilsulfinila
 C_1-C_{20} ,

10 R^{17} e R^{18} são iguais ou diferentes e representam um
 radical alquila C_1-C_{20} , arila C_6-C_{24} , aralquila $C_{60}-C_{30}$
 substituído ou com substituição de halogênio ou análogos dos
 mesmos contendo silicone.

25. Sistema de catalisador, de acordo com a
 15 reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que se utiliza um
 catalisador de fórmula geral (F),



(F)

onde

M significa rutênio ou ósmio,

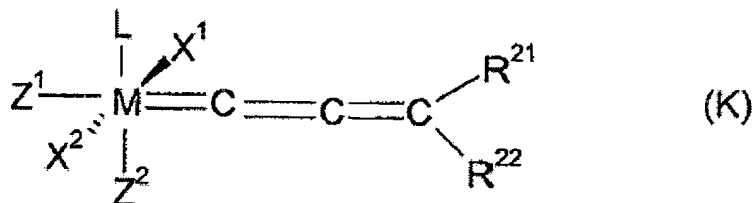
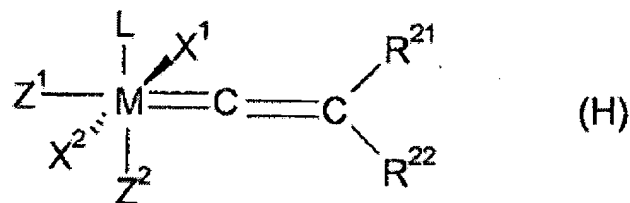
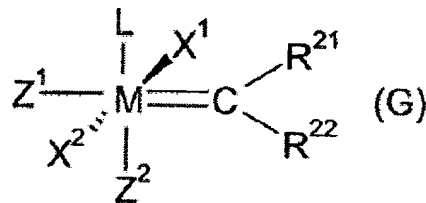
20 X^1 e X^2 são iguais ou diferentes e apresentam ligantes
 aniônicos que podem adotar todos os significados de X^1 e X^2

na fórmula geral (A) das reivindicações 4 a 6,

L apresenta ligantes iguais ou diferentes que podem adotar todos os significados de L nas fórmulas gerais (A) e (B) e

5 R^{19} e R^{20} são iguais ou diferentes e significam hidrogênio ou alquila substituída ou não substituída.

26. Sistema de catalisador, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que se utiliza um catalisador de fórmulas gerais (G), (H) ou (K),



10

onde

M significa ósmio ou rutênio,

X^1 e X^2 são iguais ou diferentes e apresentam dois ligantes, preferencialmente ligantes aniônicos,

15 L apresenta um ligante, preferencialmente um doador neutro de elétrons,

Z^1 e Z^2 são iguais ou diferentes e apresentam doadores neutros de elétrons,

20 R^{21} e R^{22} significam, independentemente um do outro, hidrogênio, alquila, cicloalquila, alquênica, alquínica, arila, carboxilato, alcóxi, alquênilóxi, alquínilóxi, arilóxi, alcóxicarbonila, alquilamina, alquiltio,

alquilsulfonila, ou alquilsulfinila, que, em cada caso, são opcionalmente substituídos por um ou mais radicais escolhidos dentre alquila, halogênio, alcóxi, arila ou heteroarila.

27. Sistema de catalisador, de acordo com uma ou mais das reivindicações 1 a 26, **caracterizado** pelo fato de que se utilizam o catalisador de metátese e o cloreto de metal alcalino terroso em uma proporção de peso de cloreto de metal alcalino terroso para catalisador de metátese de 0,01:1 a 10000:1, preferencialmente 0,1:1 a 1000:1 e, com especial preferência, 0,5:1 a 500:1.

28. Uso de sistema de catalisador, de acordo com uma ou mais das reivindicações 1 a 27, **caracterizado** pelo fato de ser em reações de metátese, preferencialmente em metáteses por fechamento de anel (RCM), metáteses cruzadas (CM) ou metáteses por abertura de anel (ROMP).

29. Uso de sistema de catalisador, de acordo com uma ou mais das reivindicações 1 a 27, **caracterizado** pelo fato de ser para a metátese de borracha nitrílica.

30. Uso, de acordo com a reivindicação 28 ou 29, **caracterizado** pelo fato de que o cloreto de metal alcalino terroso é fornecido em um dispersante ou sem dispersante ao catalisador ou em uma solução do catalisador.

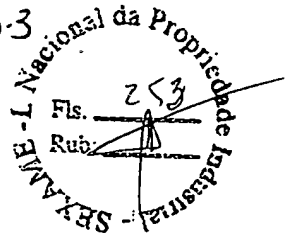
31. Uso, de acordo com a reivindicação 29 ou 30, **caracterizado** pelo fato de que a quantidade do catalisador contido no sistema de catalisador é de 1 a 1.000 ppm de metal precioso, preferencialmente 2 a 500 ppm, em especial 5 a 250 ppm, referente à borracha nitrílica aplicada.

32. Uso de cloreto de metal alcalino terroso, preferencialmente cloreto do magnésio ou cloreto de cálcio, **caracterizado** pelo fato de ser como componente dos sistemas de catalisador para metátese.

33. Processo para redução de peso molecular de borracha nitrílica, **caracterizado** pelo fato de que se utiliza um copolímero ou terpolímero como borracha nitrílica contendo unidades de repetição de pelo menos um dieno conjugado, pelo menos uma nitrila α,β -insaturada e, conforme o caso, um ou

mais monômeros, e em que a borracha nitrílica, se necessário, é posta em contato, na presença de uma co-olefina, com o sistema de catalisador, de acordo com uma ou mais das reivindicações 1 a 27.

- 5 34. Processo, de acordo com a reivindicação 33, **caracterizado** pelo fato de que se realiza uma hidratação da borracha nitrílica após a redução do seu peso molecular.

**RESUMO**

SISTEMA DE CATALISADOR, USO DO MESMO, USO DE CLORETO DE METAL ALCALINO TERROSO E PROCESSO PARA REDUÇÃO DE PESO MOLECULAR DE BORRACHA NITRÍLICA

- 5 São fornecidos novos sistemas de catalisador, para reações de metátese, em especial para a metátese de borracha nitrílica, os quais contêm um aditivo de sal especial além do catalisador de metátese.