

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

(21) PI0805339-1 A2



* B R P I 0 8 0 5 3 3 9 A 2 *

(22) Data de Depósito: 19/12/2008
(43) Data da Publicação: 18/10/2011
(RPI 2128)

(51) Int.Cl.:

C08C 2/04
C08C 19/30
C08C 19/02
C08C 19/26

(54) Título: PROCESSO PARA A REMOÇÃO DE RESÍDUOS DO CATALISADOR CONTENDO RUTÊNIO DA BORRACHA DE NITRILA OPCIONALMENTE HIDROGENADA E BORRACHA DE NITRILA OPCIONALMENTE HIDROGENADA

(30) Prioridade Unionista: 21/12/2007 EP 07024944.6

(73) Titular(es): Lanxess Deutschland GMBH

(72) Inventor(es): Christopher Ong, Franz-Josef Mersmann

(57) Resumo: PROCESSO PARA A REMOÇÃO DE RESÍDUOS DO CATALISADOR CONTENDO RUTÊNIO DA BORRACHA DE NITRILA OPCIONALMENTE HIDROGENADA E BORRACHA DE NITRILA OPCIONALMENTE HIDROGENADA. As novas borrachas de nitrila opcionalmente hidrogenadas distinguidas por um índice muito baixo de rutênio são fornecidas assim como um processo para a remoção de resíduos do catalisador contendo rutênio de uma solução de borracha de nitrila opcionalmente hidrogenada usando resinas de troca iônica funcionalizadas específicas.



PI0805339-1

PROCESSO PARA A REMOÇÃO DE RESÍDUOS DO CATALISADOR CONTENDO RUTÊNIO DA BORRACHA DE NITRILA OPCIONALMENTE HIDROGENADA E BORRACHA DE NITRILA OPCIONALMENTE HIDROGENADA

CAMPO DA INVENÇÃO

5 Esta invenção fornece um processo para a remoção de resíduos do catalisador contendo rutênio da borracha de nitrila opcionalmente hidrogenada e da borracha de nitrila opcionalmente hidrogenada possuindo um índice muito baixo de rutênio.

10 **FUNDAMENTO DA INVENÇÃO**

O metátese do polímero é uma operação bem documentada, como descrita, por exemplo, na U.S 2003/0027958 A1, U.S. 2003/0088035 A1 e U.S. 2004/0132891 A1.

15 Mais especificamente, determinados catalisadores contendo rutênio são conhecidos por ser particularmente apropriados para a metátese seletiva da borracha de nitrila, isto é a segmentação das ligações duplas de carbono-carbono sem redução concomitante das ligações triplas do carbono-nitrogênio presentes na borracha de nitrila.

20 Por exemplo, a U.S 2003/0088035 ensina o uso do dicloreto de rutênio bis(triciclohexilfosfina)benzilideno em tal processo tendo por resultado uma borracha de nitrila com um peso molecular reduzido. Similarmente, a U.S 2004/0132891 A1 ensina o uso de 1,2- bis-((2,4,6-trimetilfenil)-2 imidazolidinilideno) (triciclohexilfosfina)-

25 rutênio(fenilmetileno)dicloreto para a metátese da borracha de nitrila, embora na ausência de uma co-olefina. Em ambos processos a borracha de nitrila é dissolvida primeiramente em um solvente apropriado para fornecer uma solução de borracha viscosa. Se desejado uma co-olefina é adicionada à solução da reação. O catalisador é então dissolvido na solução de borracha. Depois da metátese da borracha de nitrila a solução de borracha pode opcionalmente ser hidrogenada para borracha de nitrila hidrogenada ("HNBR") usando técnicas conhecidas de hidrogenação, como descritas, por exemplo, na US-A-4,464,515, e na GB-A-1,558,491.

Enquanto a metátese própria do polímero é um processo bem documentado, isto não se aplica à separação pós-metátese do catalisador da metátese a partir do polímero.

Mesmo no que diz respeito à hidrogenação de borrachas de nitrila insaturadas somente um número limitado de publicações está tratando ou mesmo está mencionando a separação do catalisador da hidrogenação da mistura da reação e/ou da borracha de nitrila hidrogenada.

A US-A-4,464,515 ensina o uso do catalisador de hidrido ródio tetraquis (trifenilfosfina), por exemplo, $\text{HRh}(\text{PF}_3)_4$, em um processo para seletivamente hidrogenar a borracha de nitrila insaturada. A borracha de nitrila insaturada é primeiro dissolvida em um solvente adequado para fornecer uma solução de borracha viscosa. O catalisador é então dissolvido na solução de borracha. O processo de hidrogenação é citado para ser homogêneo por causa do substrato e do catalisador que são contidos na mesma fase. A HNBR obtida é precipitada e simplesmente lavada com iso-propanol. Não há nenhuma descrição adicional sobre a remoção do catalisador da hidrogenação.

A GB-A-1,558,491 ensina o uso do cloro ródio tris(trifenilfosfina) ($\text{RhCl}(\text{PF}_3)_3$) como catalisador em um processo para hidrogenar a borracha de nitrila insaturada. O produto da hidrogenação é separado da solução da reação pelo tratamento com vapor ou pelo derramamento no metanol e subseqüentemente secagem a temperatura elevada e na pressão reduzida. Mais uma vez nenhum ensinamento é dado em como o catalisador da hidrogenação pode ser removido.

US-A-6,376,690 descreve um processo para remoção de complexos de metal de uma mistura de reação e diz-se que tal processo é especialmente favorável para a separação da pós-reação de rutênio e catalisadores de metátese do ósmio dos produtos desejados. O processo de separação referido no qual uma segunda solução imiscível contendo um composto de aumento

de solubilidade (preferivelmente uma fosfina ou um derivado desta) é adicionada à mistura de reação original. O catalisador do metal uma vez reagido com o composto de aumento da solubilidade migra para fora da mistura de reação 5 na segunda solução. Esta solução é então removida da solução da reação.

Enquanto a US-A-6,376,690 ensina para a remoção dos metais como o Cu, Mg, Ru e Os, isto envolve a adição de aditivos que, se não removidos inteiramente, podem interferir 10 em toda a etapa subsequente da reação, como por exemplo, com o catalisador da hidrogenação usado em uma reação subsequente da hidrogenação. Segundo, a separação de duas soluções imiscíveis quando relativamente fácil em pequena escala é completamente um processo complexo em uma escala comercial de 15 grande escala.

A WO-A-2006/047105 descreve a separação de um catalisador de metátese de uma mistura de reação através do contato da mistura de reação com uma membrana de nanofiltragem. A mistura de reação contém não somente o catalisador da metátese, mas também uma ou várias olefinas 20 não convertidas do reagente, opcionalmente um solvente e um ou vários produtos da olefina. Como membranas de nanofiltragem membranas de poliamida são usadas preferivelmente para recuperar um permeato que contém uma parcela substancial dos produtos da reação da olefina, as olefinas não convertidas do reagente, e solventes opcionais, e um retentato que contém o catalisador da metátese, e 25 opcionalmente, produtos da degradação do catalisador da metátese. O processo de WO-A-2006/047105 é considerado ser aplicável aos catalisadores homogêneos da metátese com base no rutênio, no molibdênio, no tungstênio, no rênio ou em uma mistura dos mesmos, preferivelmente com base no rutênio. WO- 30 A-2006/047105 não comenta a possibilidade da utilização de tal tecnologia de membrana para a remoção de uma espécie de ródio igualmente. Conseqüentemente na situação estavam tais 35 borrachas de nitrila são hidrogenadas em uma etapa seguinte

dois processos de recuperação separados do catalisador de metal seriam provavelmente necessários resultando em aumentos consideráveis de custo e resultados negativos de capacidade.

Organic Letters, 2001, Vol. 3, no. 9, páginas 1411-1413
 5 descreve um método para remover sub-produtos indesejados de rutênio altamente coloridos gerados durante reações de metátese da olefina com catalisadores de Grubbs. Os produtos crus da reação como o dietil diallilmalonato obtido pela metátese de anel fechado são tratados com óxido de trifenilfosfina ou dimetil sulfóxido, seguido pela filtragem através do gel de silicone. Isto permite a remoção dos subprodutos a base de rutênio coloridos que é importante porque uma remoção incompleta é conhecida por causar complicações tais como a isomerização da ligação dupla durante a
 10 destilação ou decomposição dos produtos da reação. Entretanto, com a U.S 6.376.690, o uso e a introdução de aditivos tais como o dimetil sulfóxido poderiam - se não removidos completamente após seu uso - ser prejudiciais se aplicados às soluções de borracha de nitrila que serão sujeitas então a uma hidrogenação subsequente. Transferência de tal processo às soluções de borracha de nitrila não é consequentemente uma alternativa viável. Adicionalmente o processo de filtragem do gel de sílica necessário em termos de um processo comercial poderia resultar em custos extensivos.
 15
 20
 25

Na Tetrahedron Letters 40 (1999), 4137-4140 é descrito para adicionar uma fosfina tris(hidroximetil) solúvel em água a uma mistura de reação que contenha o dietildiallilmalonato obtido pela metátese de anel fechado na presença do catalisador de Ru de Grubbs I. É Observado que quando a mistura de reação crua é adicionada a uma solução de tris(hidroximetil) fosfina e trietilamina no cloreto de metileno, a solução se transforma da cor preta/marrom para amarelo pálido dentro de cinco minutos, isto indicando que a tris(hidroximetil)fosfina foi coordenada ao rutênio. Sob a adição de água, a cor amarela moveu-se para a fase aquosa que
 30
 35

deixa a fase do cloreto de metileno incolor. Estudos NMR mostraram que todo o produto desejado permaneceu na fase do cloreto de metileno e toda a fosfina foi para a fase aquosa. Em uma modalidade alternativa a solução de dietildialilmalonato que contem os sub-produtos do catalisador de rutênio foi agitada com uma solução de tris(hidroximetil)fosfina, e de trietilamina no metilenocloreto na presença simultânea de gel de sílica adicional. Enquanto a tris(hidroximetil)fosfina é conhecida por transplantar no gel de sílica e isto resulta nos melhores resultados.

A recuperação de complexos do ródio de correntes de processos químicos não viscosos que usam resinas da troca iônica também é conhecida. Por exemplo, DE-OS-1 954 315 descreve a separação de catalisadores de carbonila de ródio (baixo peso molecular) das misturas da reação oxo pelo tratamento das misturas de reação oxo cruas com um trocador básico de íon na presença de CO e do hidrogênio.

Chemical Abstracts 85: 5888k (1976) ensina o uso de uma resina de tiolato funcionalizada para recuperar complexos de metais nobres do grupo VIII que foram usados como catalisadores na hidrogenação, hidroformilação e hidrocarboxilação. As soluções orgânicas que contêm tais resíduos do catalisador que são tratadas com as resinas de troca iônica.

Chemical Abstracts 87:26590 (1977) descreve um processo de dois estágios no qual (i) uma solução aquosa, contendo metal nobre é preparada extraindo o metal nobre de um transportador de catalisador de resíduo de cerâmica e (ii) o metal nobre é então absorvido em uma resina de troca iônica.

Eventualmente, a Chemical Abstract 95:10502r (1981) relaciona-se à recuperação simultânea da platina e do ródio pela extração dos metais dos catalisadores gastos usando HCl e HNO₃, seguida pelo uso subsequente de uma coluna da troca iônica para absorver os metais.

A US-A-4,985,540 descreve um processo para remover os resíduos do catalisador contendo rutênio da borracha de

nitrila hidrogenada contatando uma resina de troca iônica funcionalizada com uma fase hidrocarboneto, que contém a borracha de nitrila hidrogenada, os resíduos do catalisador contendo rutênio e um solvente de hidrocarboneto. Diz-se que tal processo é capaz de remover o ródio das soluções viscosas que contém menos de 10ppm de ródio (peso do ródio/peso da solução base). As resinas de troca iônica usadas preferivelmente têm um diâmetro médio de partícula relativamente grande entre 0.2 e 2.5 mm.

Na US-6,646,059 B2 é descrita para remover resíduos contendo ferro e ródio de uma solução de borracha hidrogenada de nitrila que foi obtida hidrogenando uma borracha de nitrila na presença de um catalisador a base de ródio. Os resíduos de ferro podem ocorrer na solução da borracha de nitrila opcionalmente hidrogenada devido à corrosão mínima que ocorre nos recipientes ou nas tubulações da reação, especialmente se a preparação da borracha de nitrila hidrogenada é executada usando um catalisador contendo cloreto, como por exemplo, o catalisador de Wilkinson ($\text{Cl}-\text{Rh}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_3$), e o HCl é então formado como um sub-produto durante a hidrogenação. Alternativamente os resíduos de ferro podem ocorrer devido ao fato de que compostos contendo ferro pode ter sido usados como ativadores na polimerização da borracha de nitrila. O processo da US-6,646,059 132 utiliza uma resina de copolímero específica monodispersada macroporosa com ligação cruzada de estireno-divinilbenzeno tendo grupos funcionais de tiouréia. O fato de que a resina da troca iônica monodispersada é importante para o desempenho bem sucedido do processo.

Em vista do fato de que a variedade de catalisadores que podem ser usados na preparação da borracha de nitrila opcionalmente hidrogenada aumentou regularmente durante os últimos anos, permanece uma necessidade para encontrar novos métodos para remover os resíduos do catalisador contendo rutênio da borracha de nitrila opcionalmente hidrogenada, particularmente no que diz respeito às soluções viscosas das

borrachas de nitrila opcionalmente hidrogenadas.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

A presente invenção relaciona-se a um processo para a remoção de resíduos do catalisador contendo rutênio da 5 borracha de nitrila opcionalmente hidrogenada, este processo compreendendo o contato de uma solução de uma borracha de nitrila opcionalmente hidrogenada que contem tais resíduos do catalisador contendo rutênio com uma resina da troca iônica funcionalizada que seja (i) macroreticular, (ii) modificada 10 com pelo menos um tipo de um grupo funcional que é selecionado de uma amina preliminar, amina secundária, tiolato, carboditioato, tiouréia e o ditiocarbamato agrupam e (iii) tenha um diâmetro médio da partícula na escala de 0.2 e 15 2.5 mm seca. A presente invenção ainda compreende as borrachas de nitrila opcionalmente hidrogenadas que 20 compreendem no máximo 20ppm de rutênio.

DESCRIÇÃO DETALHADA

O processo da presente invenção parte de uma solução de uma borracha de nitrila opcionalmente hidrogenada que contém 20 resíduos do catalisador contendo rutênio.

A quantidade dos resíduos do catalisador contendo rutênio que estão presentes na solução da borracha de nitrila opcionalmente hidrogenada é de 5 a 1000ppm de rutênio, preferivelmente de 5 a 20 500ppm, e em particular de 5 a 25 250ppm, baseados na borracha de nitrila usada.

A solução da borracha de nitrila opcionalmente hidrogenada que é submetida ao processo conforme à invenção pode conter de 0.5 a 30% b.w. da borracha de nitrila opcionalmente hidrogenada, preferivelmente de 2 a 20% b.w., 30 melhor de 3 a 15% b.w. e melhor ainda de 3 a 12% b.w. Daqui, tal solução é viscosa

A maneira de obtenção da solução de uma borracha de nitrila opcionalmente hidrogenada não é crítica, contanto que compreenda resíduos do catalisador contendo rutênio. Os 35 vários métodos são conhecidos na técnica relevante anterior.

A borracha de nitrila opcionalmente hidrogenada é dissolvida em um solvente que é tipicamente um solvente orgânico, preferivelmente diclorometane, benzeno, monoclorobenzeno, tolueno, metil etil cetona, acetona, 5 tetrahidrofurano, tetrahidropirano, dioxano e ciclohexano.

Tal solução de uma borracha de nitrila opcionalmente hidrogenada pode ser obtida (i) pela metátese de uma borracha de nitrila na presença de um catalisador contendo rutênio e/ou (ii) por uma hidrogenação das ligações duplas de 10 carbono-carbono presentes na borracha de nitrila.

Em uma modalidade da presente invenção a solução da borracha de nitrila é obtida pela metátese de uma borracha de nitrila, em particular na presença de um catalisador contendo rutênio.

15 Em outra modalidade a solução da borracha de nitrila hidrogenada é obtida executando (i) a metátese da borracha de nitrila, em particular na presença de um catalisador contendo rutênio e (ii) subseqüentemente uma hidrogenação das ligações duplas do carbono-carbono presentes na borracha de nitrila, 20 em particular usando um catalisador contendo rutênio.

Em uma terceira modalidade a solução da borracha de nitrila hidrogenada é obtida executando uma hidrogenação das ligações duplas do carbono-carbono de uma borracha de nitrila, em particular na presença de um catalisador contendo 25 rutênio.

O "resíduos de catalisador contendo rutênio" deverá abranger para a finalidade deste pedido qualquer catalisador contendo rutênio assim como qualquer produto de degradação deste, incluindo o íon do rutênio.

30 Borrachas de nitrila ("NBR") são os copolímeros ou os terpolímeros que compreendem unidades de repetição de pelo menos um dieno conjugado, pelo menos uma nitrila α,β -insaturada e, opcionalmente um ou vários monômeros copolimerizáveis adicionais.

35 O dieno conjugado pode ser de qualquer natureza.

Preferência é dada ao uso dos dienos conjugados (C_4-C_6). Preferência particular é dada ao 1,3-butadieno, isopreno, 2,3-dimetilbutadieno, piperíleno ou misturas destes. Preferência muito particular é dada ao 1,3-butadieno e 5 isoprene ou misturas destes. Preferência especial é dada ao 1,3-butadieno.

Como nitrila α,β -insaturada, é possível usar qualquer nitrila α,β -insaturada, preferivelmente uma nitrila α,β -insaturada (C_3-C_5) como acrilonitrila, 10 metacrilonitrila, etacrilonitrila ou misturas destes. Preferência particular é dada à acrilonitrila.

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

Aparte do dieno conjugado e da nitrila α,β -insaturada, é 15 possível usar um ou vários monômeros copolimerizáveis adicionais conhecidos por aqueles versados na técnica, por exemplo, ácidos monocarboxílicos ou dicarboxílicos α,β -insaturados, seus ésteres ou amidos.

Como os ácidos monocarboxílicos ou dicarboxílicos α,β -insaturados, preferência é dada ao ácido fumárico, ácido 20 maléico, ácido acrílico e ácido metacrílico.

Como ésteres de ácidos carboxílicos α,β -insaturados, preferência é dada ao uso de seus ésteres do alquil e ésteres de alcóxialquil. Particularmente preferidos ésteres de alquil 25 de ácidos carboxílicos α,β -insaturados são metil acrilato, etil acrilato, n-butil acrilato, tert-butil acrilato, n-butil metacrilato, tert-butil metacrilato, 2-etilhexil acrilato, 2-etilhexil acrilato, 2-etilhexil metacrilato e octil acrilato.

Particularmente preferidos os ésteres de alcóxialquil de 30 ácidos carboxílicos α,β -insaturados são metoxietil (met)acrilato, etoxietil (met)acrilato e metoxietil (met)acrilato. É igualmente possível usar misturas de ésteres de alquil, por exemplo aqueles mencionados acima, com ésteres do alcóxialquil, por exemplo sob a forma daqueles mencionados 35 acima.

As proporções de dieno conjugado e nitrila α,β -

insaturada nos polímeros de NBR a serem usados podem variar dentro de grandes escalas. A proporção de ou da soma dos dienos conjugados está geralmente dentro da escala de 40 a 90% por peso, preferivelmente na escala de 50 a 85% por peso,
5 melhor de 50 a 82% por peso, e melhor ainda de 50 a 75% por peso baseados no polímero total. A proporção de ou da soma das nitrilas α,β -insaturadas é geralmente de 10 a 60% por peso, preferivelmente 15 a 50% por peso, melhor de 18 a 50% por peso, e melhor ainda de 25 a 50% por peso, baseado no
10 polímero total. As proporções dos monômeros em cada caso adicionam até 100% por peso. Os monômeros adicionais podem estar presentes. Se este for o caso eles estão presentes nas quantidades de maior do que 0 até 40% por peso, preferivelmente 0,1 a 40% por peso, particular preferível de
15 1 a 30% por peso, baseado no polímero total. Neste caso, as proporções correspondentes dos dieno conjugados e/ou das nitrilas α,β -insaturadas são substituídas pelas proporções dos monômeros adicionais, com proporções de todos os monômeros em cada caso que adiciona até 100% por peso.
20

A preparação das borrachas de nitrila tal como pela polimerização dos monômeros acima mencionados é conhecida adequadamente por aqueles versados na técnica e descrita detalhadamente na literatura do polímero. Tais borrachas de nitrila são preparadas tipicamente pela polimerização de emulsão radical. Borrachas de nitrila também estão disponíveis comercialmente, por exemplo, como produtos da linha de produto de nomes comerciais Perbunan® e Krinac® da Lanxess Deutschland GmbH.

As borrachas de nitrila obtidas depois que a polimerização tipicamente tem uma viscosidade de Moonei (ML 1+4 a 100°C) na escala de 5 a 70, preferivelmente de 30 a 50. Isto corresponde a um peso molecular médio ponderal Mw na escala de 50.000 - 500.000, preferivelmente na escala de 200.000 - 400.000. As borrachas de nitrila adicionais têm uma polidispersidade Mw/Mn, onde o Mw é o peso molecular médio
35

ponderal e o Mn é peso molecular numérico médio, na escala de 1,7 - 6,0 e preferivelmente na escala de 2,0 - 3,0. A determinação da viscosidade de Mooney é realizada de acordo com o padrão D 1646 da ASTM.

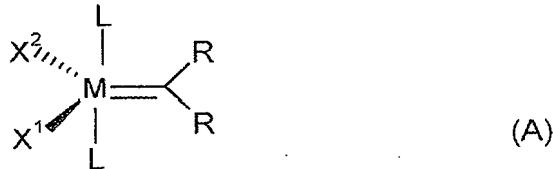
5 Se a borracha de nitrila é então submetida à reação de metátese, em particular na presença de um catalisador a base de rutênio as borrachas de nitrila obtidas tipicamente tem uma viscosidade de Mooney (ML 1+4 a 100°C) na escala de 2 a 30, preferivelmente na escala de 5 a 20. Isto corresponde ao
10 peso molecular médio ponderal Mw na escala de 10.000 - 200.000, preferivelmente na escala de 10.000 - 150.000. As borrachas de nitrila obtidas igualmente têm uma polidispersidade PDI = Mw/Mn, onde o Mn é o peso molecular numérico médio, na escala de 1,5 - 4,0, preferivelmente na
15 escala de 1,7 - 3,0.

Como a metátese da borracha de nitrila é realizado freqüentemente em um solvente orgânico, a borracha de nitrila degradada é obtida então como uma solução em tal solvente orgânico. Os solventes típicos são aqueles que não desativam
20 o catalisador da metátese usado e também não afetam adversamente a reação de qualquer outra maneira. Os solventes preferidos incluem, mas não são restringidos a, diclorometano, benzeno, monoclorobenzeno, tolueno, metil etil cetona, acetona, tetrahidrofurano, tetrahidropirano, dioxano
25 e ciclohexano. Os solventes halogenados são preferidos, o solvente particularmente preferido é monoclorobenzeno. Entretanto, a metátese pode igualmente ser executada na ausência de um solvente orgânico. Em tal caso a borracha de
30 nitrila que sofreu a metátese obtida é dissolvida então mais tarde em um solvente adequado como, por exemplo, um dos acima mencionados.

Tal reação de metátese é bem conhecida na técnica e, por exemplo, é descrita em WO-A-021100905 e em WO A-02/100941. Uma vista geral ampla sobre os catalisadores contendo rutênio
35 que podem tipicamente ser usados em tal metátese pode ser

encontrada no pedido de patente européia ainda não publicada com número de arquivamento 07114656.

Catalisadores de metátese adequados são compostos de fórmula geral (A)



5

onde

M é o rutênio,

os radicais R são idênticos ou diferentes e são cada um alquil, preferivelmente C₁-C₃₀-alquil, cicloalquil, preferivelmente C₃-C₂₀-cicloalquil, alquenil, preferivelmente C₂-C₂₀-alquenil, alquinil, preferivelmente C₂-C₂₀-alquinil, aril, preferivelmente C₆-C₂₄-aril, carboxilato, preferivelmente C₁-C₂₀-carboxilato, alcóxi, preferivelmente C₁-C₂₀-alcóxi, alqueniloxi, alquiniloxi, preferivelmente C₂-C₂₀-alquiniloxi, ariloxi, preferivelmente C₆-C₂₄-ariloxi, alcoxcarbonil, preferivelmente C₂-C₂₀-alcoxcarbonil, alquilamina, preferivelmente C₁-C₃₀-alquilamina, alquiltio, preferivelmente C₁-C₃₀-aiquiltio, ariltio, preferivelmente C₆-C₂₄-ariltio, alquilsulfonil, preferivelmente C₁-C₂₀-alquilsulfonil, ou alquilsulfinil, preferivelmente radical de C₁-C₂₀-alquilsulfinil, cada qual pode opcionalmente ser substituído por um ou vários radicais de alquil, de halogênio, alcóxi, arilo ou heteroaril,

X¹ e X² são idênticos ou diferentes e são dois ligantes, 25 ligantes preferivelmente aniónicos, e

L representa ligantes idênticos ou diferentes, doadores de elétron preferivelmente descarregados.

Nos catalisadores de fórmula geral (A), X¹ e X² são idênticos ou diferentes e são dois ligantes, preferivelmente 30 ligantes aniónicos.

X¹ e X² podem ser, por exemplo, hidrogênio, halogênio, pseudohalogênio, radicais de cadeia reta ou ramificada de C₁-

C_{30} -alquil, C_6-C_{24} -aril, C_1-C_{20} -alcóxi, C_6-C_{24} -ariloxi, C_3-C_{20} -alquildicetona, C_6-C_{24} -arildicetona, C_1-C_{20} -carboxilato, C_1-C_{20} -alquilsulfonato, C_6-C_{24} -arilsulfonato, C_1-C_{20} -alquiltiol, C_6-C_{24} -ariltilol, C_1-C_{20} -alquilsulfonil ou C_1-C_{20} -alquilsulfinil.

5 Os radicais X^1 e X^2 acima mencionados podem ser substituídos por um ou mais radicais, por exemplo halogênio consistindo, preferivelmente em flúor, C_1-C_{10} -alquil, C_1-C_{10} -alcóxi ou C_6-C_{24} -aril, onde esses radiciais podem também ser substituídos por um ou mais substituintes selecionados do grupo 10 consistindo de halogênio, preferivelmente flúor, C_1-C_5 -alquil, C_1-C_5 -alcóxi e fenil. Em uma modalidade preferida, X^1 e X^2 são idênticos ou diferentes e são cada um halogênio, em particular flúor, cloro, bromo ou iodo, benzoato, C_1-C_5 -carboxilato, C_1-C_5 -alquil, fenóxi, C_1-C_5 -alcóxi, C_1-C_5 -alquiltiol, C_6-C_{24} -ariltilol, C_6-C_{24} -aril ou C_1-C_5 -alquilsulfonato. Em uma modalidade particularmente preferida, X^1 e X^2 são idênticos e são cada um halogênio, em particular cloro, CF_3COO , CH_3COO , CFH_2COO , $(CH_3)_3CO$, $(CF_3)_2(CH_3)CO$, $(CF_3)(CH_3)_2CO$, PhO (fenoxi), MeO (metoxi), EtO (etoxi), 20 tosilato (p - $CH_3-C_6H_4-SO_3$), mesilato (2,4,6-trimetilfenil) ou CF_3SO_3 (trifluorometanosulfonate).

Na fórmula geral (A), L representa os ligantes idênticos ou diferentes, preferivelmente descarregados doadores de elétron.

25 Os dois ligantes L podem, por exemplo, cada um ser, independente um do outro, uma fosfina, fosfina sulfonada, fosfato, fosfinito, fosforito, arsina, estibina, éter, amina, amido, sulfóxido, carboxila, nitrosil, piridina, tioéter ou imidazolidina ("Im"). A preferência é dada aos dois ligantes 30 L cada um sendo, independente um do outro, C_6-C_{24} -arilfosfina, ligante de C_1-C_5 -alquilfosfina ou C_3-C_{20} -alquilfosfina, um ligante sulfonado de C_6-C_{24} -arilfosfina ou C_1-C_{10} -alquilfosfina, fosfinito de C_6-C_{24} -aril ou de fosfinito de C_1-C_{10} -alquil, C_6-C_{24} -aril fosfonito ou ligante de C_1-C_{10} -alquil 35 fosfonito, C_6-C_{24} -aril fosfito ou C_1-C_{10} -alquilfosfito, C_6-C_{24} -arilarsine ou ligante de C_1-C_{10} -alquilarsina, C_6-C_{24} -arilamina

ou C_1-C_{10} -alquilamina, um ligante de piridina, sulfóxido de C_6-C_{24} -aril ou sulfóxido de C_1-C_{10} -alquil, éter de C_6-C_{24} -aril ou éter de C_1-C_{10} -alquil ou C_6-C_{24} -arilamida ou C_1-C_{10} -alquilamida, cada um podendo ser substituído por um grupo de fenil que pode por sua vez ser substituído por um halogênio, radical de alquil C_1-C_5 ou radical de C_1-C_5 -alcóxi.

O significado do termo "fosfina" para os ligantes L inclui, por exemplo, PPh_3 , $\text{P}(\text{p-Tol})_3$, $\text{P}(\text{o-Tol})_3$, $\text{PPh}(\text{CH}_3)_2$, $\text{P}(\text{CF}_3)_3$, $\text{P}(\text{p-FC}_6\text{H}_4)_3$, $\text{P}(\text{P-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3$, $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{Na})_3$, $\text{P}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{Na})_3$, $\text{P}(\text{iso-Pr})_3$, $\text{P}(\text{CHCH}_3(\text{CH}_2\text{CH}_3))_3$, $\text{P}(\text{ciclopentil})_3$, $\text{P}(\text{ciclohexil})_3$, $\text{P}(\text{neopentil})_3$ e $\text{P}(\text{neofenil})$.

Fosfinito inclui, por exemplo, o trifenil fosfinito, triciclohexil fosfinito, triisopropil fosfinito e metil difenilfosfinito.

15 Fosfito inclui, por exemplo, o trifenil fosfito, o triciclohexil fosfito, tri-tert-butil fosfito, triisopropil o fosfito e metil difenil fosfato.

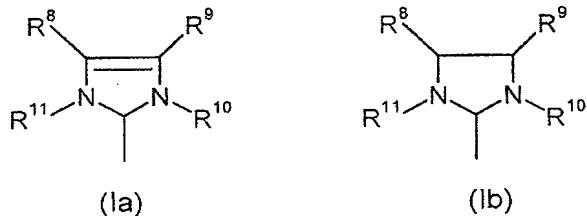
Estibina inclui, por exemplo, o trifenilestibina, o triciclohexilestibina e o trimetilestibena.

20 Sulfonato inclui, por exemplo, o trifluorometanosulfonato, o tosilato e o mesilato.

O sulfóxido inclui, por exemplo, $\text{CH}_3\text{S}(=\text{O})\text{CH}_3$ e $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SO}$.

O tioéter inclui, por exemplo, CH_3SCH_3 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{SCH}_3$, $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_3$ e tetrahidrotiofeno.

25 O radical de imidazolidina (Im) tem geralmente uma estrutura da fórmula geral (Ia) ou (Ib),



onde

R^8 , R^9 , R^{10} , R^{11} são idênticos ou diferentes e são cada hidrogênios, de cadeia reta ou ramificada C_1-C_{30} -alquil, C_3-C_{20} -cicloalquil, C_2-C_{20} -alquenil, C_2-C_{20} -alquinil, C_6-C_{24} -

aril, C₁-C₂₀-carboxilato, C₁-C₂₀-alcóxi, C₂-C₂₀-alqueniloxi, C₂-C₂₀-alquiniloxi, C₆-C₂₀-ariloxi, C₂-C₂₀-alcóxycarbonil, alquiltio, C₆-C₂₀-ariltilio, C₁-C₂₀-alquilsulfonil, C₁-C₂₀-alquilsulfonato, C₆-C₂₀-arilsulfonato or C₁-C₂₀-alquilsulphinil.

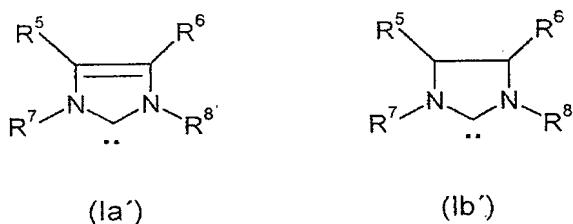
Se desejados, um ou vários dos radicais R⁸, R⁹, R¹⁰, R¹¹ podem, independente um do outro, serem substituídos por um ou por mais substituintes, preferivelmente de cadeia reta ou ramificados C₁-C₁₀-alquil, C₃-C₈-cicloalquil, C₁-C₁₀-alcóxi or C₆-C₂₄-aril, com estes substituintes acima mencionados podendo ser substituídos por um ou mais radicais, preferivelmente selecionados do grupo consistindo em halogênio, em particular cloro ou bromo, C₁-C₅-alquil, C₁-C₅-alcóxi e fenil.

Em particular catalisadores da fórmula geral (A) podem ser usados nos quais R⁸ e R⁹ são cada um, independente um do outro, hidrogênio, C₆-C₂₄-aril, particularmente preferível fenil, C₁-C₁₀-alquil de cadeia reta ou ramificada, particularmente preferível propil ou butil, ou forma conjunta, com inclusão de átomos de carbono aos quais são ligados, um cicloalquil ou um radical aril, onde todos os radicais acima mencionados podem por sua vez ser substituídos por um ou vários radicais adicionais selecionados do grupo que consiste em C₁-C₁₀-alquil de cadeia reta ou ramificada, em C₁-C₁₀-alcóxi, C₆-C₂₄-aril e nos grupos funcionais selecionados do grupo consistindo em hidróxi, tiolato, tioéter, cetona, aldeído, éster, éter, amina, imina, amido, nitro, carboxil, bissulfeto, carbonato, isocianato, carbodiimida, carboalcóxi, carbamato e halogênio.

Em uma modalidade, catalisadores de fórmula geral (A) são usados nos quais os radicais R¹⁰ e R¹¹ são idênticos ou diferentes e são cada um de cadeia reta ou ramificada, C₁-C₁₀-alquil, particularmente preferível i-propil ou neopentil, C₃-C₁₀-cicloalquil, preferivelmente adamantil, C₆-C₂₄-aril, particularmente preferível fenil, C₁-C₁₀-alquilsulfonato, particularmente preferível metanosulfonato, C₆-C₁₀-

arilsulfonato, particular preferivelmente p-toluenosulfonato. Radicais R^{10} e R^{11} do tipo acima mencionado podem opcionalmente ser substituídos por um ou vários radicais adicionais selecionados do grupo que consiste em C₁-C₅-alquil de cadeia reta ou ramificada, em particular metil, C₁-C₅-alcóxi, aril e grupos funcionais selecionados do grupo consistindo em hidróxi, tiolato, tioéter, cetona, aldeído, éster, éter, amina, imina, amido, nitro, carboxila, bissulfeto, carbonato, isocianeto, carbodiimida, carboalcóxi, carbamato e halogênio. Em particular, os radicais R^{10} e R^{11} podem ser idênticos ou diferentes e são cada um i-propil, neopentil, adamantil ou mesitil.

Apenas por uma questão de esclarecimento é confirmado que as estruturas como descritas nas fórmulas gerais (Ia) e (Ib), do presente pedido no que diz respeito à estrutura da imidazolidina ("Im") - radical deve ter o mesmo significado que as estruturas mostradas e utilizadas freqüentemente na literatura pertinente em relação a esses radicais de imidazolidina que são a seguir descritos como estruturas (Ia') e (Ib') e que enfatizam a estrutura semelhante ao carbono do radical de imidazolidina.

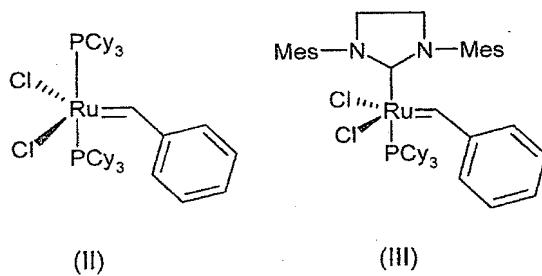


Uma variedade de representantes dos catalisadores de fórmula (A) são conhecidos em princípio, por exemplo da WO-A-25 96/04289 e da WO-A-97/06185.

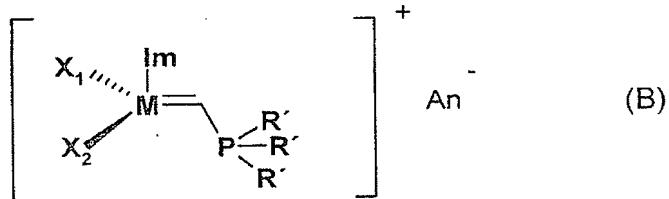
Preferência particular é dada a ambos os ligantes L na fórmula geral (A) que são os ligantes idênticos ou diferentes de trialquilfosfina nos quais pelo menos um dos grupos de alquil é um grupo de alquil secundário ou um grupo de cicloalquil, preferivelmente isopropil, isobutil, sec-butil, neopentil, ciclopentil ou ciclohexil.

Preferência particular é dada a um ligante L na fórmula geral (A) que seja um ligante de trialquilfosfina no qual pelo menos um dos grupos de alquil é um grupo de alquil secundário ou um grupo do cicloalquil, preferivelmente 5 isopropil, isobutil, sec-butil, neopentil, ciclopentil ou ciclohexil.

Dois catalisadores que são preferidos e vêm sob a fórmula geral (A) têm as estruturas (II) (catalisador de Grubbs (I)) e (III) (catalisador de Grubbs (II)), onde Cy é 10 ciclohexil.



A metátese também pode ser executada usando catalisadores de formula geral (B),



15 M é o rutênio,

X^1 e X^2 podem ser idênticos ou diferentes e são os ligantes aniônicos,

os radicais R' são idênticos ou diferentes e são os radicais orgânicos,

20 Im é um radical de imidazolidina substituído ou não substituído e

An é um ânion.

Estes catalisadores são conhecidos em princípio (veja por exemplo, Angew. Chem. Int. Ed. 2004.43, 6161-6165)

25 X^1 e X^2 na fórmula geral (B) podem ter os mesmos significados gerais, preferidos e particularmente preferidos

como na fórmula (A).

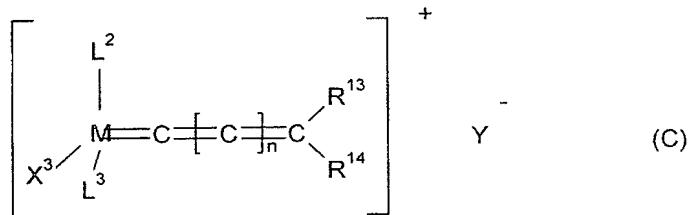
O radical de imidazolidina (Im) tem geralmente uma estrutura da fórmula geral (Ia) ou (Ib) que já foram mencionadas para o tipo de catalisador das fórmulas (A).

5 Os radicais R' na fórmula geral (B) são idênticos ou diferentes e são cada um radicais C₁-C₃₀-alquil, C₅-C₃₀-cicloalquil ou aril de cadeia reta ou ramificada, com os radicais de C₁-C₃₀-alquil opcionalmente sendo interrompido por uma ou várias ligações duplas ou triplas ou por um ou vários
10 heteroátomos, preferivelmente por oxigênio ou por nitrogênio.

O aril abrange um radical aromático tendo 6 a 24 átomos de carbono esqueletais. Como preferido, os radicais aromáticos carbocíclicos monocíclicos, bicíclicos ou tricíclicos que têm de 6 a 10 átomos de carbono esqueletais,
15 menção podem ser feita como exemplo do fenil, do bifenil, do naftil, do fenantrenil ou do antracenil.

Os radicais R' na fórmula geral (B) são preferivelmente idênticos e são cada fenil, ciclohexil, ciclopentil, isopropil, o-tolil, o-xilil ou mesitil.

20 Catalisadores adicionais apropriados a serem usados na metátese são aqueles de fórmula geral (C),



onde

M é o rutênio,

25 R¹³ e R¹⁴ são cada um, independente um do outro, hidrogênio, C₁-C₂₀-alquil, C₂-C₂₀-alquenil, C₂-C₂₀-alquinil, C₆-C₂₄-aril, C₁-C₂₀-carboxilato, C₁-C₂₀-alcóxi, C₂-C₂₀-alqueniloxi, C₂-C₂₀-alkinilóxi, C₆-C₂₄-ariloxi, C₂-C₂₀-alcóxicarbonil, C₁-C₂₀-alquiltio, C₁-C₂₀-alquilsulfonil ou C₁-C₂₀-alquilsulfinil,

30 X³ é um ligante aniônico,

L² é um ligante π-ligado descarregado, não obstante se é

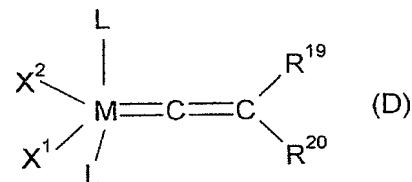
monocíclico ou policíclico,

L³ é um ligante do grupo das fosfinas, fosfinas sulfonadas, fosfinas fluorinadas, fosfinas funcionalizadas que têm até três aminoalquil, ammonioalquil, alcóoxialquil, alcóxicarbonilalquil, hidrocarbonilalquil, grupos hidroxialquil ou cetoalquil, fosfitos, fosfinitos, fosfonitos, aminas de fosfeno, arsinas, estibinas, éteres, aminas, amidos, iminas, sulfóxidos, tioéteres e piridina,

Y⁻ é um ânion não coordenado e

10 n é 0, 1, 2, 3, 4 ou 5.

Catalisadores apropriados adicionais para a execução da metátese são aqueles de fórmula geral (D),



onde

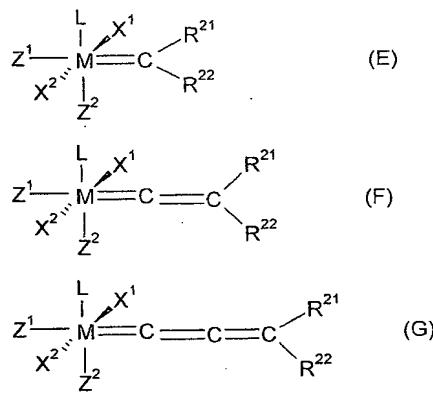
15 M é o rutênio,

X¹ e X² são idênticos ou diferentes e são os ligantes aniónicos que podem assumir todos os significados de X¹ e X² nas fórmulas gerais (A) e (A),

20 L são os ligantes idênticos ou diferentes que podem assumir todos os significados gerais e preferíveis de L nas fórmulas gerais (A) e (B),

R¹⁹ e R²⁰ são idênticos ou diferentes e são cada hidrogênio ou alquil substituído ou não substituído.

Catalisadores apropriados adicionais para a execução da 25 metátese são aqueles de fórmula geral (E), (F) e (G).



onde

M é o rutênio,

X¹ e X² são os ligantes idênticos ou diferentes,

5 preferivelmente ligantes aniónicos,

Z¹ e Z² são os ligantes idênticos ou diferentes e neutros do doador de elétron,

10 R³ e R⁴ são idênticos ou diferentes e o hidrogênio ou um substituinte selecionado do grupo que consiste em alquil, cicloalquil, alquenil, alquinil, aril, carboxilato, alcóxi, radical de alquenilóxi, alquiniloxi, ariloxi, alcóxicarbonil, alquilamina, dialquilamina, alquiltio, ariltio, alquilsulfonil e alquilsulfinil, cada qual pode opcionalmente ser substituído por um ou vários substituintes, 15 preferivelmente radicais de alquil, halogênio, alcóxi, aril ou heteroaril, e

L é um ligante.

Como a técnica anterior igualmente descreve outros catalisadores a base de metal da metátese onde o metal é não rutênio, mas, por exemplo, ósmio, indicado por este meio para o esclarecimento de que a metátese da borracha de nitrila pode igualmente ser executada na presença de tais outros catalisadores, se a borracha de nitrila metatizada for sujeita subseqüentemente a uma hidrogenação na presença do 25 catalisador a base de rutênio da hidrogenação.

É possível sujeitar diretamente tal solução de borracha de nitrila metatizada ao processo conforme a invenção.

Entretanto, em uma modalidade adicional da presente

invenção é igualmente possível usar uma solução de uma borracha de nitrila hidrogenada que é obtida por uma reação de hidrogenação a qual as borrachas de nitrila são sujeitas de antemão. Em uma modalidade preferida da presente invenção 5 a hidrogenação da borracha de nitrila é executada depois que uma metátese foi executada na primeira etapa. Durante tal hidrogenação pelo menos 50% em mol, preferivelmente pelo menos 80% em mol, melhor de 85-99.9% em mol e melhor ainda 90 a 99.5% em mol das ligações duplas de carbono-carbono 10 originais presentes na borracha de nitrila são hidrogenadas.

Tal hidrogenação pode ser realizada usando uma variedade grande de catalisadores diferentes a base de metais diferentes como por exemplo catalisadores complexos contendo ródio ou catalisadores complexos contendo rutênio. Em uma 15 modalidade preferida catalisadores contendo ródio são usados para tal hidrogenação, se a borracha de nitrila tiver sido submetida de antemão a uma metátese na presença de um catalisador contendo rutênio. Entretanto, a hidrogenação não é limitada ao uso do catalisador contendo ródio. O uso de 20 complexos contendo ródio como catalisadores para a hidrogenação da borracha de nitrila é descrito em GB-A-1,558,491.

A hidrogenação da borracha de nitrila é realizada tipicamente em um solvente orgânico, e a borracha hidrogenada 25 de nitrila está então presente em tal solvente. Os solventes típicos são aqueles que não desativam o catalisador da hidrogenação usado e igualmente não afetam adversamente a reação de nenhuma outra maneira. Os solventes preferidos incluem, mas não são restritos ao diclorometano, benzeno, 30 monoclorobenzeno, tolueno, metil etil cetona, acetona, tetrahidrofurano, tetrahidropirano, dioxano e ao ciclohexano. Os solventes halogenados são preferidos, o solvente particularmente preferido é o monoclorobenzeno. Entretanto, a hidrogenação também pode ser executada na ausência de 35 solvente orgânico bruto. Em tal caso a borracha de nitrila

hidrogenada obtida é dissolvida então mais tarde em um solvente adequado como, por exemplo, um dos acima mencionados.

Resina de troca iônica:

5 O processo da presente invenção usa uma resina de troca iônica que é (i) macroreticular, (ii) modificada com pelo menos um tipo de grupo funcional selecionado de uma amina primária, amina secundária, tiolato, carboditioato, tiouréia e grupo ditiocarbamato e têm (iii) um diâmetro médio da
10 partícula na escala de 0.2 a 2.5 mm.

Tal resina da troca iônica é capaz de remover os resíduos do catalisador contendo rutênio da borracha de nitrila opcionalmente hidrogenada.

O termo "macroreticular" deve ter seu significado 15 convencional na terminologia da troca iônica: As resinas de troca iônica macroreticulares são feitas de duas fases contínuas, uma fase contínua porosa e uma fase contínua polimérica em gel elas têm os poros permanentes que podem ser medidos pelo nitrogênio BET. Resinas de troca iônica 20 macroreticulares tipicamente apresentam áreas de superfície que variam de 7 a 1500 m²/g, e diâmetros médios de poros que variam de 50 a 1.000.000 Å. Típicas resinas da troca iônica são caracterizadas tipicamente por uma concentração de grupos 25 funcionais na escala de 0.2 a 7.0 mol/L, preferivelmente na escala de 0.5 a 5.0 mol/L, melhor na escala de 0.7 a 3.0 mol/L e melhor ainda na escala de 1.0 a 2.0 mol/L.

É necessário que a resina de troca iônica a ser macroreticular, mas essa condição (i) não é suficiente em si, as condições (ii) e (iii) devem ser cumpridos 30 simultaneamente. Resinas de troca iônica adequadas são, portanto, ainda caracterizadas pela funcionalização com pelo menos um tipo de grupo funcional, que é selecionado a partir de um grupo de amina primária, amina secundária, tiol, carboditioato, tiouréia e ditiocarbamato.

35 Tipicamente as resinas de troca iônica citadas são caracterizadas por uma concentração de grupos funcionais no

intervalo de 0,2 a 7,0 mol/L, de preferência no intervalo de 0,5 para 5,0 mol/L, melhor no intervalo de 0,7 a 3,0 mol/L e melhor ainda no intervalo de 1,0 a 2,0 mol/L.

As resinas de troca iônica devem adicionalmente ter um diâmetro médio de partícula na escala de 0.2 a 2.5 mm seca, preferivelmente na escala de 0.25 a 0.8 mm seca. Tal diâmetro médio da partícula pode ser medido pela análise BET com um gás inerte como o nitrogênio ou o argônio ou pela intrusão do mercúrio, ambos os métodos são padrão na indústria química.

Resinas de troca iônica aplicáveis estão disponíveis no comércio ou podem ser preparadas de acordo com os procedimentos conhecidos por uma pessoa versada na técnica ou descritos na literatura, por exemplo, US-A-4,985,540, US-A-5, 118.716 ou US-6,646,059.

O processo de acordo com a presente invenção pode ser executado em qualquer tamanho de batelada (descontínuo) ou em uma maneira contínua.

Em uma modalidade descontínua típica da invenção a resina da troca iônica é adicionada à solução da borracha de nitrila opcionalmente hidrogenada que compreende resíduos do catalisador contendo rutênio e a mistura é agitada por um período de tempo suficiente para os resíduos do catalisador a contendo rutênio sejam removidos pela resina. O tempo de reação pode variar de 5 a 100 horas, e está preferivelmente na escala de 48 a 72 horas. A resina é removida pela filtragem simples e a borracha é recuperada pela remoção do solvente usando as técnicas padrão conhecidas.

A reação pode ser realizada em uma atmosfera inerte, por exemplo, sob um cobertor do nitrogênio.

Preferivelmente, a quantidade de resina usada na prática descontínua da invenção varia de 0.1 a 10% por peso, baseado na quantidade de borracha de nitrila opcionalmente hidrogenada na solução. Melhor, de 0.5 a 5% por peso da resina são usadas baseadas na borracha de nitrila opcionalmente hidrogenada usada.

As temperaturas de funcionamento do processo descontínuo

adequadas variam de 60°C a 150°C. Preferivelmente, a temperatura de funcionamento está na escala de 90°C a 120°C. As temperaturas mais altas do que 60°C não devem no geral ser usadas por causa do potencial para a decomposição da resina
5 da troca iônica.

Em um aspecto adicional da invenção o processo é executado continuamente. Em tal argumento o processo para a remoção de resíduos do catalisador contendo rutênio da borracha de nitrila opcionalmente hidrogenada é executado em
10 uma coluna que resulta em uma gota de pressão marcada mais baixa através do sistema, a capacidade de produção é assim aumentada permitindo a produção de um volume mais elevado.

Em tal modalidade a resina da troca iônica é montada em uma configuração de cama, por exemplo, pela embalagem da
15 resina em uma coluna (isto é um recipiente cilíndrico), e pela solução da solução da borracha de nitrila opcionalmente hidrogenada é executada através da coluna em uma maneira contínua.

Durante tais temperaturas de funcionamento apropriadas
20 da operação contínua também tipicamente na escala de 60°C a 150°C. Preferivelmente, a temperatura de funcionamento está na escala de 90°C a 120°C. As temperaturas mais altas do que 160°C não devem no geral ser usadas por causa do potencial para a decomposição da resina da troca iônica.

25 No que diz respeito à operação contínua a concentração da borracha de nitrila opcionalmente hidrogenada na solução encontra-se na escala de 0.5 a 30% b.w., preferivelmente de 2 a 20% b.w., melhor de 3 a 15% b.w. e melhor ainda de 3 a 12% b.w.

30 A quantidade viável de resina a ser usada para a operação contínua pode ser ajustada por qualquer pessoa versada na técnica.

35 Em outra modalidade da invenção a solução de borracha pode ser passada através da coluna mais de uma vez, assim assegurando que quanto mais do resíduo do catalisador possível é removido pela resina.

Como será apreciado por aqueles versados na técnica, uma gota de pressão substancial é causada pelo fluxo de uma solução através de uma cama de partículas pequenas. Este fenômeno é particularmente pronunciado quando a solução é viscosa e as partículas são muito finas e de tamanho de partícula variável. Em uma modalidade preferida da presente invenção, entretanto, a gota de pressão que resulta do fluxo da solução hidrogenada contendo rutênio da borracha de nitrila através da cama da resina da troca iônica está entre 0.5 e 30 libras por polegada quadrada manométrica (psig) por pé da profundidade de cama, e a gota de pressão total é 10 psig a 180 psig.

A borracha de nitrila opcionalmente hidrogenada pode ser isolada da solução após o processo conforme a invenção pelos métodos conhecidos geralmente na técnica para recuperar um polímero de uma solução do polímero. Os exemplos disso são um método de coagulação do vapor onde uma solução do polímero é posta em contacto direto com o vapor, um método da secagem de cilindro onde uma solução de polímero é jogada em um cilindro de giro aquecido para evaporar o solvente, e um método onde um solvente pobre é adicionado a uma solução do polímero para precipitar o polímero. O polímero é recuperado como um produto sólido pela separação do polímero dito da solução com tais meios de separação, removendo a água e secando o polímero resultante por um procedimento tal como a secagem a ar quente, secagem a vácuo ou secagem de extrusão. A borracha de nitrila opcionalmente hidrogenada é isolada preferivelmente usando a coagulação do vapor.

A borracha de nitrila opcionalmente hidrogenada obtênia pelo processo conforme esta invenção é distinguida por um índice muito baixo de resíduos do catalisador contendo rutênio.

A presente invenção conseqüentemente também relaciona-se a uma borracha de nitrila opcionalmente hidrogenada nova que compreende no máximo 20ppm de rutênio, preferivelmente o máximo de 10ppm de rutênio, melhor o máximo de 5ppm de

rutênio e melhor ainda o máximo de 3ppm de rutênio, baseado na borracha de nitrila opcionalmente hidrogenada. Tal borracha de nitrila opcionalmente hidrogenada nova é adequada para todas as aplicações em que mesmo os traços de metais têm 5 uma influência prejudicial e que exija consequentemente uma borracha da pureza elevada.

Detalhes adicionais da invenção são fornecidos pelos seguintes exemplos não limitantes.

EXEMPLOS

10 Os seguintes materiais são usados: .

Lewatit® OC 1601 (LANXESS Deutschland GmbH; Leverkusen, Alemanha) (este sendo uma resina macroporosa de tiouréia funcionalizada) .

15 Lewatit® MonoPlus MP 500 (LANXESS Deutschland GmbH, Leverkusen, Alemanha) (este sendo uma resina macroporosa amínica funcionalizada)

Uma borracha de nitrila hidrogenada que contém 34% b.w. de acrilonitrila, com ligações duplas residuais menores que 0.9%, e uma viscosidade de Mooney (ML 1+4 a 100°C) de 20 aproximadamente 40, que foi preparada submetendo uma borracha de nitrila butadieno (34% b.w. de acrilonitrilo, 66% b.w. de butadieno) a uma reação de metátese na presença do catalisador de Grubbs (II) (veja a fórmula (III) acima) seguida por uma hidrogenação na presença de RhCl(PPh₃)₃ 25 (Ph=fenil) como catalisador.

Uma solução de 6.0% (por peso) de tal borracha de nitrila hidrogenada no monoclorobenzeno foram usados como padrão, e o termo "solution padrão de borracha de nitrila", como usado neste, refere-se a esta solução.

30 **Exemplos 1A (inventivo) e 1B (comparativo) (tamanho de batelada)**

No exemplo inventivo 1A 0.5 g de Lewatit® OC 1601 foi adicionado junto com 180g da solução de borracha padrão a um frasco de fundo redondo com três gargalos de 500ml. A mistura de reação foi agitada at ca. 100°C sob o nitrogênio por 66 horas. A resina foi removida então da mistura pela filtragem

e a borracha foi recuperada pela evaporação do solvente em um evaporador giratório, seguida pela secagem em um forno a 60°C sob pressão reduzida. Amostras da borracha recuperada foram analisadas para o índice de Ru por plasma indutivo acoplado (ICP-AES: Espectrometria de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente). Os resultados são mostrados na Tabela 1

No Exemplo Comparativo 1B, a borracha de uma amostra de 180 g da solução de borracha de nitrila não tratada, padrão foi recuperada pela evaporação/pelos procedimentos de secagem descritos acima. As quantidades de Ru nesta "amostra de controle" foram medidas igualmente por ICP-AES.

Em contraste com a amostra de controle, o índice de Ru da borracha recuperada depois que o tratamento com a resina da troca iônica foi encontrado sendo 10ppm, quando a amostra de controle teve 15ppm. Este resultado indica que 33% de Ru foi removido.

Tabela I

Amostra	Resina de troca iônica (g)	Conteúdo Inicial de Ru (ppm)	Conteúdo de Ru após o processo inventivo (ppm)	Remoção de Ru (%)
Exemplo Comparativo 1B	-	15		-
Exemplo 1A	0,5	15	10	33

Exemplo 2A (inventivo) e 2B (comparativo) (em tamanho de batelada)

No exemplo inventivo 2A 0,5g de Lewatit® MonoPlus MP 500 foi adicionado junto com 180g da solução padrão da borracha de nitrila a um frasco de fundo redondo com três gargalos de 500 ml. Cada mistura de reação foi agitada em ca. 100°C sob o nitrogênio por 66 horas. A resina foi removida então da mistura pela filtragem e a borracha foi recuperada pela evaporação do solvente em um evaporador giratório, seguido da secagem em um forno em uma pressão reduzida nas amostras a 60°C. Amostras da borracha recuperada foram analisadas para o Ru pelo plasma indutiva acoplado. Os resultados são mostrados

na tabela 2.

No exemplo comparativo 2B, a borracha de uma amostra de 180g de uma solução de borracha padrão não tratada foi recuperada pela evaporação/pelos procedimentos de secagem 5 descritos acima. A quantidade de Ru nesta "amostra de controle" foram medidas por ICP-AES e todos os resultados subseqüentes são citados no que diz respeito às quantidades iniciais presentes.

Em contraste com a amostra de controle, o índice de Ru 10 da borracha recuperada após o tratamento foi encontrado sendo 10ppm: Este resultado indica que 33% do Ru foi removido (isto é em comparação com o índice de Ru na amostra de borracha padrão).

Tabela 2

Amostra	Resina de troca iônica (g)	Conteúdo Inicial de Ru (ppm)	Conteúdo de Ru após o processo inventivo (ppm)	Remoção de Ru (%)
Exemplo Comparativo 2B	-	15		-
Exemplo 2A	0,5	15	10	33

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para a remoção de resíduos do catalisador contendo rutênio da borracha de nitrila opcionalmente hidrogenada, compreendendo o tratamento de uma solução de 5 borracha de nitrila opcionalmente hidrogenada contendo resíduos do catalisador contendo rutênio com uma resina da troca iônica funcionalizada, **caracterizado** pelo fato de que tal resina de troca iônica funcionalizada é (i) macroreticular, (ii) modificada com pelo menos um tipo de 10 grupo funcional que é selecionado de uma amina primária, amina secundária, tiol, carboditioato, tiouréia e um grupo de ditiocarbamato e (iii) têm um diâmetro médio da partícula na escala de 0.2 a 2,5mm seca.

2. Processo, de acordo com a reivindicação 1, 15 **caracterizado** pelo fato de que a solução da borracha de nitrila opcionalmente hidrogenada a ser posta em contato com a resina da troca iônica funcionalizada compreendendo de 5 a 1000ppm de rutênio, preferivelmente de 5 a 500ppm, e em particular de 5 a 250ppm, baseado na borracha de nitrila 20 opcionalmente hidrogenada.

3. Processo, de acordo com a reivindicação 1 ou 2, **caracterizado** pelo fato de que a solução da borracha de nitrila opcionalmente hidrogenada a ser posta em contato com a resina da troca iônica funcionalizada compreendendo 0.5 a 25 30%b.w. da borracha de nitrila opcionalmente hidrogenada, preferivelmente de 2 a 20%b.w., mais preferível de 3 a 15%b.w. e melhor de 3 a 12%b.w..

4. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que uma solução da borracha de 30 nitrila opcionalmente hidrogenada no diclorometano, benzeno, monoclorobenzeno, tolueno, metil etil cetona, acetona, tetrahidrofurano, tetrahidropirano, dioxano ou ciclohexano é usada.

5. Processo, de acordo com uma das reivindicações de 1 35 a 4, **caracterizado** pelo fato de que a solução da borracha de nitrila opcionalmente hidrogenada contendo resíduos do

catalisador contendo rutênio é obtida (i) pela metátese de uma borracha de nitrila na presença de um catalisador a base de rutênio e opcionalmente (ii) uma hidrogenação subsequente das ligações duplas de carbono-carbono presentes na borracha
5 de nitrila.

6. Processo, de acordo com uma das reivindicações de 1 a 4, **caracterizado** pelo fato de que a solução de uma borracha de nitrila hidrogenada contendo resíduos do catalisador contendo rutênio é obtida por uma hidrogenação das ligações
10 duplas de carbono-carbono presentes na borracha de nitrila na presença de um catalisador contendo rutênio.

7. Processo, de acordo com uma das reivindicações 1 a 4, **caracterizado** pelo fato de que uma solução de uma borracha de nitrila opcionalmente hidrogenada é usada a qual
15 representa um co- ou terpolímero opcionalmente hidrogenado que compreende unidades de repetição de pelo menos um dieno conjugado, pelo menos uma nitrila α,β -insaturada e, opcionalmente um ou mais monômeros copolimerizáveis adicionais, preferivelmente um copolímero de acrilonitrila
20 opcionalmente hidrogenado, 1,3-butadieno e opcionalmente monômeros copolimerizáveis adicionais.

8. Processo, de acordo com uma das reivindicações 1 a 7, **caracterizado** pelo fato de que uma borracha de nitrila hidrogenada é usada na qual pelo menos 50% em mol,
25 preferivelmente pelo menos 80% em mol, melhor de 85-99.9% em mol e melhor 90 a 99.5% em mol das ligações duplas de carbono-carbono originais presentes na borracha de nitrila foram hidrogenadas.

9. Processo, de acordo com uma das reivindicações 1 a 30 8, **caracterizado** pelo fato de que as resinas de troca iônica funcionalizadas são caracterizadas por uma concentração de grupos funcionais na escala de 0.2 a 7.0 mol/L, preferivelmente na escala de 0.5 a 5.0 mol/L, melhor na escala de 0.7 a 3.0 mol/L e melhor ainda na escala de 1.0 a
35 2.0 mol/L.

10. Processo, de acordo com uma das reivindicações 1 a 9, **caracterizado** pelo fato de que as resinas de troca iônica funcionalizadas são caracterizadas por um diâmetro médio da partícula na escala de 0.25 e 0.8 mm seca.

5 11. Processo, de acordo com uma das reivindicações 1 a 10, **caracterizado** pelo fato de que é em executado em tamanhos de batelada (descontinuamente) ou continuamente.

10 12. Processo, de acordo com uma das reivindicações 1 a 11, **caracterizado** pelo fato de que a temperatura de funcionamento se encontra na escala de 60°C a 150°C, preferivelmente na escala de 90°C a 120°C.

15 13. Processo, de acordo com uma das reivindicações 1 a 12, **caracterizado** pelo fato de que a resina de troca iônica é acondicionada em uma coluna e a solução da borracha de nitrila opcionalmente hidrogenada compreendendo os resíduos do catalisador contendo rutênio é passada através da coluna em uma maneira contínua, preferivelmente é girada na coluna mais de uma vez.

20 14. Borracha de nitrila opcionalmente hidrogenada, **caracterizada** pelo fato de compreender o máximo de 20ppm de rutênio, preferivelmente o máximo de 10ppm de rutênio, melhor o máximo de 5ppm de rutênio e melhor ainda o máximo de 3ppm de rutênio, baseado na borracha de nitrila opcionalmente hidrogenada.

P!0805339-1

RESUMO**PROCESSO PARA A REMOÇÃO DE RESÍDUOS DO CATALISADOR CONTENDO RUTÊNIO DA BORRACHA DE NITRILA OPCIONALMENTE HIDROGENADA E BORRACHA DE NITRILA OPCIONALMENTE HIDROGENADA**

5 As novas borrachas de nitrila opcionalmente hidrogenadas distinguidas por um índice muito baixo de rutênio são fornecidas assim como um processo para a remoção de resíduos do catalisador contendo rutênio de uma solução de borracha de nitrila opcionalmente hidrogenada usando resinas de troca
10 iônica funcionalizadas específicas.