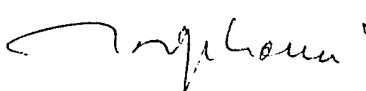




Modalidade e n.º (11)		T D	Data do pedido: (22)	Classificação Internacional (51)
96.427 N				
Requerente (71): THE B.F. GOODRICH COMPANY, norte-americana, industrial, com sede em 277 Park Avenue, New York, New York 10017, Estados Unidos da América				
Inventores (72): LARRY F. RHODES				
Reivindicação de prioridade(s) (30)			Figura (para interpretação do resumo)	
Data do pedido	País de Origem	N.º de pedido		
Epígrafe: (54) "PROCESSO PARA A POLIMERIZAÇÃO DE CICLO-OLEFINAS MEDIANTE UTILIZAÇÃO DE CATALISADORES DE MÉTATESE DE PIRIDÍNIO"				
Resumo: (máx. 150 palavras) (57)				
<p>A presente invenção refere-se à utilização de isopoli- e heteropoli-molibdatos e tungstatos de pirídínio em um sistema catalisador de metátese na polimerização de monómeros do tipo norborneno mediante polimerização com abertura do anel. A polimerização pode efectuar-se mediante reacção por moldação por <u>injecção</u> na ausência de um dissolvente em que se produz um <u>polímero</u> termoendurecido ou por polimerização na presença de um dissolvente apropriado obtendo-se um <u>polímero</u> termoendurecível ou</p>				

NÃO PREENCHER AS ZONAS SOMBREADAS



Modalidade e n.º (11)	TD	Data do pedido (22)	Classificação Internacional (51)
Resumo (continuação) (57)			<u>2</u>
<p>termoplástico. Os monómeros são escolhidos de entre policiclo- -olefinas que contêm pelo menos um grupo norborneno e as suas misturas.</p>			
 (Dr. Jorge Garin)			

NÃO PREENCHER AS ZONAS SOMBREADAS

5

**"PROCESSO PARA A POLIMERIZAÇÃO DE CICLO-OLEFINAS MEDIANTE  
UTILIZAÇÃO DE CATALISADORES DE METÁTESE DE PIRIDÍNIO"**

**ENQUADRAMENTO GERAL DA INVENÇÃO**

A polimerização por abertura do anel com um sistema de catalisador de metátese de ciclo-olefinas é já conhecida. As ciclo-olefinas para esta finalidade são escolhidas de entre monociclo-olefinas que contêm três a nove átomos de carbono e que possuem uma a quatro ligações duplas e de policiclo-olefinas que contêm um grupo norborneno. O sistema catalisador de metátese inclui um catalisador e um cocatalisador. O catalisador é geralmente escolhido de entre compostos de molibdênio e de tungstênio, enquanto o cocatalisador é escolhido de entre compostos organometálicos, tais como alquil-alumínios, alquil-estanhos, halogenetos de alquil-alumínio, halogenetos de ariloxi-alquil-alumínio e halogenetos de alcoxi-alquil-alumínio.

A patente de invenção norte-americana número 4 400 340 de Klosiewicz descreve um catalisador que contém tungstênio, como halogeneto de tungstênio ou oxi-halogeneto de tungstênio. O cata-

lisador é suspenso num dissolvente para evitar que ele pré-poli-  
meriza um monômero a que se adiciona um composto alcoólico ou  
fenólico para facilitar a solubilização do catalisador de tungstê-  
nio no monômero e uma base de Lewis ou um agente quelante para  
evitar a polimerização prematura da solução do composto de tungstê-  
nio e do monômero. O tratamento do composto de tungstênio deve  
efectuar-se na ausência de humidade e de ar para evitar a  
desactivação do catalisador de composto de tungstênio. O catali-  
sador deve ser tratado da maneira indicada na referida patente de  
invenção a fim de o tornar solúvel no monômero de ciclo-olefina.  
O cocatalisador indicado nesta patente de invenção é referido  
como sendo escolhido entre os compostos de tetrabutyl-estanho e  
alquil-alumínio, tais como di-halogeneto de alquil-alumínio ou  
halogeneto de dialquil-alumínio, em que o grupo alquilo contém  
um até dez átomos de carbono. O grupo alquilo preferido é o  
radical etilo, sendo o cloreto de dietil-alumínio o cocatalisador  
de maior preferência. Estes cocatalisadores são sensíveis ao ar e  
à humidade, mas são facilmente solúveis nos monômeros de ciclo-  
olefinas.

A patente de invenção norte-americana número 4 380 617  
de Minchak e col. refere-se a sistemas de catalisador de metátese  
para polimerização de ciclo-olefinas. Os catalisadores são defi-  
nidos como isopolimolibdatos de organo-amônio e isopolitungstos  
de organo-amônio e estes catalisadores são solúveis em ciclo-ole-  
finas e são insensíveis ao ar e à humidade. Os cocatalisadores

usados nesta patente de invenção são semelhantes aos cocatalisadores referidos na patente de invenção norte-americana número 4 400 340 e são geralmente escolhidos de entre compostos organometálicos, particularmente de entre halogenetos de alquil-alumínio, muito embora em pelo menos uma forma de realização menos preferida se possam utilizar outros metais em vez de alumínio, como, por exemplo, lítio, magnésio, boro, chumbo, zinco, estanho, silício e germânio. Também se podem utilizar hidretos metálicos completa ou parcialmente em vez dos cocatalisadores organometálicos. Os alquil-alumínio e os correspondentes compostos organometálicos também podem ser utilizados como cocatalisadores neste caso.

A patente de invenção norte-americana número 4 426 502 refere-se à utilização de halogenetos de alcoxi-alkil-alumínio ou halogenetos de ariloxi-alkil-alumínio como cocatalisadores nos sistemas de catalisadores de metátese para polimerizar monómeros ciclo-olefínicos. Esses cocatalisadores são indicados como sendo especialmente úteis em conjunto com catalisadores de isopolitungstato e isopolimolibdato de organo-amônio na polimerização de ciclo-olefinas ou de monómeros do tipo de norborneno. Modificando os cocatalisadores de halogeneto de alquil-alumínio para halogenetos de alcoxi-alkil-alumínio ou ariloxi-alkil-alumínio, o poder redutor dos cocatalisadores é assim atenuado para proporcionar uma duração em pote adequada para misturar vários ingredientes à temperatura ambiente e para interrupções do



trabalho antes do início da polimerização e da subsequente polimerização rápida.

Os catalisadores de isopolimolibdato e de isopolitungstato de organo-amônio contêm aniões de óxido de molibdênio e de óxido de tungstênio, respectivamente, enquanto os catalisadores de hetero-polimolibdato ou de hetero-politungstato de organo-amônio contêm pelo menos um outro hetero-átomo além do molibdênio ou do tungstênio.

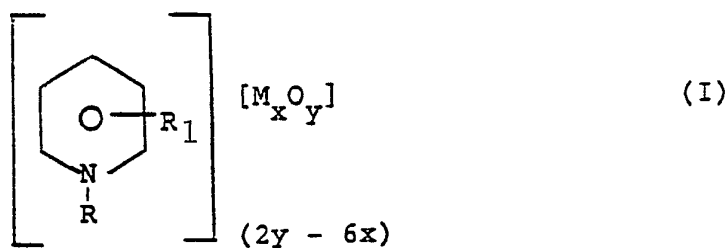
#### SUMÁRIO

A polimerização de ciclo-olefinas por abertura do anel realiza-se na presença de um sistema catalisador de metátese constituído por um catalisador de hetero-polimolibdato ou de isopolimolibdato ou de hetero-politungstato ou isopolitungstato de piridínio e um cocatalisador de metátese. As ciclo-olefinas apropriadas de acordo com a presente invenção são as monociclo-olefinas que contêm três a nove átomos de carbono na estrutura cíclica e uma a quatro ligações duplas nessa estrutura, excepto ciclo-hexano, policiclo-olefinas que contêm pelo menos um grupo de norborneno e as suas misturas. A polimerização prossegue por abertura do anel e tem como resultado um polímero que não tem insaturações na sua cadeia principal.

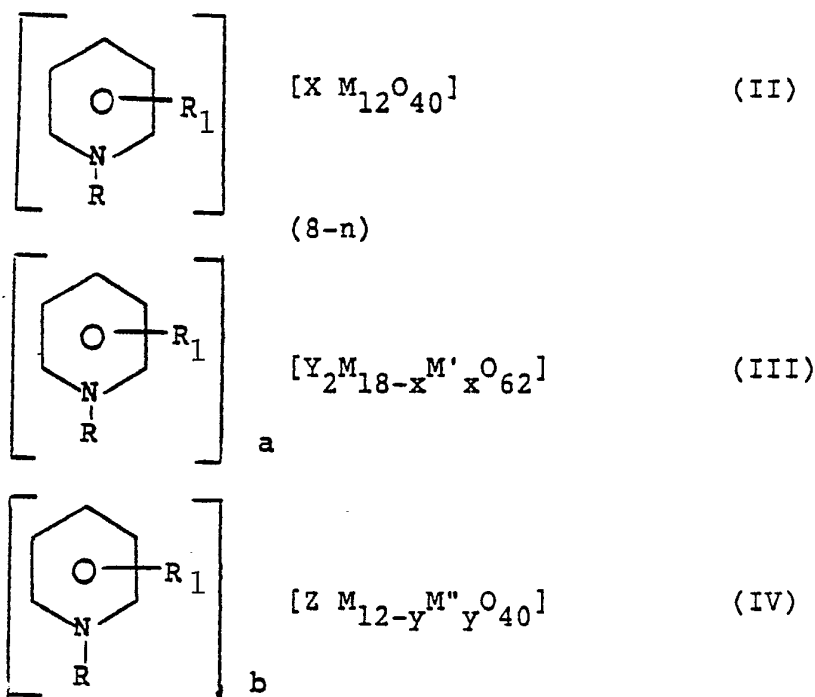
DESCRIÇÃO PORMENORIZADA DA INVENÇÃO

A presente invenção refere-se ao emprego de um catalisador de hetero-polimolibdato ou isopolimolibdato ou de hetero-politungstato ou isopolitungstato de piridínio substituído na polimerização de monómeros de ciclo-olefina por abertura do anel. Dependendo do número de átomos de carbono existentes nos substituintes do anel de piridina, esses catalisadores podem ser solúveis em dissolventes hidrocarbonados e nos monómeros de ciclo-olefina. Os cocatalisadores escolhidos dos compostos organometálicos e os outros ingredientes são utilizados em conjunto com os novos catalisadores referidos na presente memória descritiva para polimerizar as ciclo-olefinas por polimerização em solução ou em massa.

Os catalisadores de isopolimolibdato e/ou de isopolitungstato apropriados são definidos pela seguinte fórmula geral I :



Os catalisadores de hetero-polimolibdato e/ou de hetero-politungstato apropriados são definidos pelas fórmulas gerais II, III e IV seguintes



nas quais

os símbolos R e R<sub>1</sub> representam substituintes que são individualmente escolhidos do conjunto formado por grupos alquilo, grupos alquilenos e grupos ciclo-alifáticos, em que a soma dos átomos de carbono de todos os radicais representados pelos símbolos R e R<sub>1</sub>



tem de ser suficientemente grande para que a molécula seja solúvel no monômero ou nos monômeros de ciclo-olefina. Pode haver até cinco grupos  $R_1$  no anel de piridina, mas preferivelmente até três e, especialmente, um. Os radicais representados pelo símbolo  $R_1$  podem ocupar as posições 2, 3, 4, 5 e 6 do anel de piridina, preferivelmente as posições 3, 4 e 5. O radical representado pelo símbolo R e preferivelmente escolhido dos grupos alquilo que contêm um até cinquenta átomos de carbono, preferivelmente dez a quarenta átomos de carbono. Os radicais representados pelo símbolo  $R_1$  são individualmente escolhidos, de preferência, dos grupos alquilo que contêm entre um e quarenta átomos de carbono, preferivelmente entre dois e trinta átomos de carbono. Todos os radicais representados pelos símbolos R e  $R_1$  não devem ter um número de átomos de carbono pequeno visto que isso torna a molécula do catalisador essencialmente insolúvel em hidrocarbonetos e no monômero ou monômeros de policiclo-olefinas do tipo de norborneto;

o símbolo X representa elementos e misturas de elementos dos Grupos IB, IIB, IIIA, IVA, IVB, VA e VIII, mas preferivelmente representa átomos de fósforo, silício, boro, germânio, arsênio, titânio e zircônio nos seus estados de oxidação mais elevados;

o símbolo M representa molibdênio, tungstênio e as suas misturas;

o símbolo M' representa vanádio ou nióbio, mas preferivelmente vanádio;



o símbolo  $M''$  representa vanádio, nióbio e rênio;

o símbolo  $Y$  representa os átomos de fósforo, arsênio e as suas misturas;

o símbolo  $Z$  representa átomos de fósforo, silício e as suas misturas;

o símbolo  $n$  representa o número do estado de oxidação mais elevado do hetero-átomo, em que o valor de  $n$  dos hetero-átomos preferidos é um dos seguintes números positivos

fósforo = 5

silício = 4

boro = 3

germânio = 4

arsênio = 5

titânio = 4

zircônio = 4

o símbolo  $a$  é o número  $a = 16 + 6x - m'x - 2n$

o símbolo  $b$  é o número  $b = 8 + 6y - ym'' - n$

o símbolo  $y$  representa o número de iões do metal  $M''$ ;

o símbolo  $x$  representa o número de iões do metal  $M'$ ;

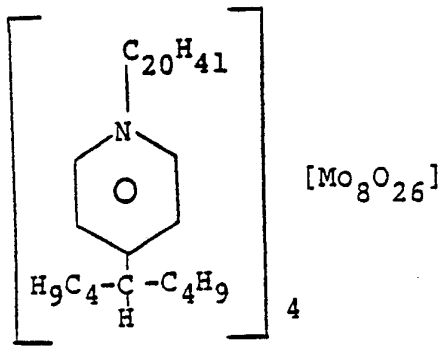


o símbolo  $m'$  representa o estado de oxidação máxima de  $M'$  (5 para o vanádio, 5 para o nióbio); e

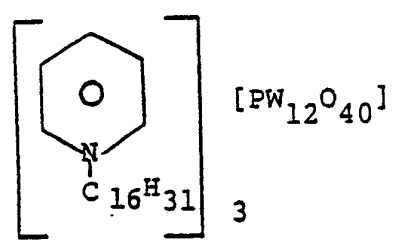
o símbolo  $m''$  representa o estado de oxidação mais alto de  $M''$  (5 para o vanádio, 5 para o nióbio e 7 para o rênio).

Os hetero-átomos incluem apenas elementos dos Grupos IB, IIB, IIIA, IVA, IVB, VA e VIII da Tabela Periódica, mas são preferivelmente fósforo (P), silício (Si), boro (B), germânio (Ge), arsênio (As), titânio (Ti) e zircônio (Zr). Os elementos do grupo IB incluem cobre, prata e ouro; os elementos do grupo IIB incluem zinco, cádmio e mercúrio; os elementos do grupo IIIA incluem boro, alumínio, gálio, índio e tálio; os elementos do grupo IVA incluem carbono, silício, germânio, estanho e chumbo; os elementos do grupo IVB incluem titânio, zircônio e háfnio; os elementos do grupo VA incluem azoto, fósforo, arsênio, antimônio e bismuto; e os elementos do grupo VIII incluem ferro, rutênio, ósmio, cobalto, ródio e irídio.

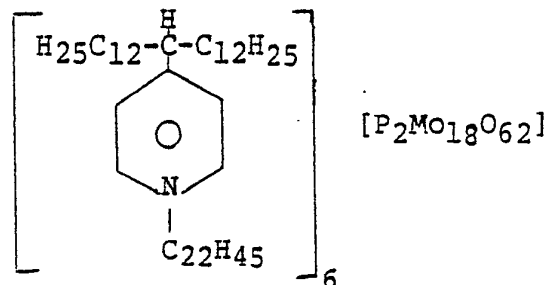
Os catalisadores de fórmula geral I incluem octamolibdato de tetra-[icosil-4-(1-butil-pentil)-piridínio] que tem a seguinte fórmula que corresponde à fórmula I



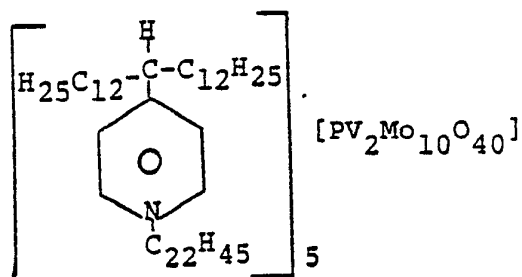
Os catalisadores de fórmula geral II incluem (1-fosfo-12-tungstato) de tricetil-piridínio, que está disponível comercialmente sob a forma de pó e que tem a seguinte fórmula que corresponde à fórmula II acima referida



Os catalisadores de fórmula geral III incluem 2-fosfo-18-molibdato de hexa-[docosil-4-(13-pentacosil)-piridínio] que tem a seguinte fórmula que corresponde à fórmula geral III



Os catalisadores de fórmula geral IV incluem fosfo-2-vanado-10-molibdato de penta-[docosil-4-(13-pentacosil)-piridínio] que tem a seguinte fórmula que corresponde à fórmula geral IV



Os metais molibdênio ou tungstênio dos hetero-policatalisadores referidos na presente memória descritiva podem ser opcionalmente substituídos por metais dos grupos VB e VIIB escolhidos de entre vanádio, nióbio e rênio, mas preferivelmente

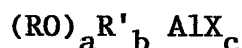
vanádio. Estes complexos podem ser sintetizados de acordo com F. Ortega e col., "Inorg. Chem." 1984, 23, 3292 - 3297 e G. A. Tsigdinos e col., "Inorg. Chem." 7, 1968, 437 - 441.

Num sistema de catalisador de metátese, utiliza-se um componente catalisador em associação com um componente cocatalisador para iniciar uma polimerização com abertura do anel de ciclo-olefinas que contêm um grupo norborneno ou um monômero ou monômeros do tipo norborneno. O componente cocatalisador é escolhido de compostos organometálicos e de halogenetos organometálicos, preferivelmente alquil-alumínios e halogenetos de alquil-alumínio.

Os halogenetos de alquil-alumínio apropriados para o processo de acordo com a presente invenção como cocatalisadores são escolhidos de entre di-halogenetos de monoalquil-alumínio de fórmula geral  $RAlX_2$ , mono-halogenetos de dialquil-alumínio de fórmula geral  $R_2AlX$ , sesqui-halogenetos de alumínio de fórmula geral  $R_3Al_2X_3$ , trialquil-alumínios de fórmula geral  $R_3Al$ , tri-halogenetos de alumínio de fórmula geral  $AlX_3$  e as suas misturas. Nas fórmulas dos catalisadores de halogenetos de alquil-alumínio, o símbolo R representa um radical alquilo que contém um a doze átomos de carbono, preferivelmente cerca de dois a quatro átomos de carbono, e o símbolo X representa um átomo de halogênio, escolhido de átomos de cloro, iodo, bromo e flúor. Os exemplos específicos destes halogenetos de alquil-alumínio incluem diclo-

reto de etil-alumínio, monocloreto de dietil-alumínio, sesquicloreto de etil-alumínio, iodeto de dietil-alumínio, di-iodeto de etil-alumínio, compostos de trialquil-alumínio com iodo elementar, dicloreto de propil-alumínio, di-iodeto de propil-alumínio, dicloreto de isobutil-alumínio, dibrometo de etil-alumínio, sesquicloreto de metil-alumínio e sesquibrometo de metil-alumínio.

São também apropriados de acordo com a presente invenção halogenetos de alquil-alumínio escolhidos de entre halogenetos de alcoxi-alquil-alumínio e halogenetos de ariloxi-alquil-alumínio definidos pela seguinte fórmula geral



na qual

o símbolo R representa um radical alquilo contendo cerca de um até dezóito átomos de carbono ou um radical fenilo;

o símbolo R' representa um radical alquilo contendo um a dezóito átomos de carbono;

o símbolo X representa um átomo de halogéneo escolhido de átomos de cloro, iodo, bromo e flúor;



o símbolo **a** representa o número de equivalentes do agrupamento alcoxi ou ariloxi de fórmula geral (RO-) e pode variar desde um mínimo de cerca de 1/2 até um máximo de cerca de 2 1/2, preferivelmente desde 1 a 1 3/4;

O símbolo **b** representa o número de equivalentes do grupo alquilo (R') e pode variar desde um mínimo de cerca de 1/4 até um máximo de cerca de 2, preferivelmente desde 1/2 a 1; e

o símbolo **c** representa o número de equivalentes de halogêneo X e pode variar desde um mínimo de 0 até um máximo de cerca de 2, preferivelmente desde 3/4 a 1 - 1/4; a soma de a, b e c é igual a 3,0.

Os componentes do catalisador de molibdato e de tungstato de acordo com a presente invenção ou as suas misturas são empregados a um nível de 0,01 a 50 milimoles de molibdênio ou de tungstênio e do hetero-poliátomo ou hetero-poliátomos por mole de monômero total, preferivelmente entre 0,1 e 10 milimoles. A proporção molar do cocatalisador para catalisador não é crítica e pode variar desde cerca de 200 : 1 ou mais até 1 : 10, preferivelmente desde 50 : 1 até 2 : 1 de alumínio ou do metal correspondente para a quantidade combinada de molibdênio ou tungstênio e do hetero-poliátomo ou dos hetero-poliátomos.



As ciclo-olefinas apropriadas de acordo com a presente invenção incluem monociclo-olefinas e policiclo-olefinas que contêm pelo menos um grupo de norborneno. As monociclo-olefinas contêm três a nove átomos de carbono no anel, preferivelmente cinco a oito e uma a quatro ligações duplas. Os exemplos de monociclo-olefinas apropriadas de acordo com a presente invenção incluem ciclopenteno, ciclo-hepteno, ciclo-octatrieno e semelhantes. As monociclo-olefinas apropriadas excluem, no entanto, os hidrocarbonetos cíclicos hexagonais, tais como ciclo-hexeno, metil-ciclo-hexeno e outros ciclo-hexenos substituídos.

Os monômeros do tipo de norborneno ou as policiclo-olefinas que podem ser polimerizadas de acordo com o processo descrito na presente memória descritiva caracterizam-se pela presença do grupo norborneno, definido estruturalmente pela seguinte fórmula I :



(I)

De acordo com esta definição, os monômeros de tipo norborneno apropriados incluem norbornenos substituídos e não substituídos, dicitlopentadienos, di-hidro-dicitlopentadienos, trímeros de ciclopentadieno e tetraciclododecenos. Também se

incluem no processo de acordo com a presente invenção os alquil-(inferior)-norborneno e alquil(inferior)-tetraciclododecenos em que o grupo alquilo inferior contém entre um e cerca de seis átomos de carbono.

Os exemplos de monómeros de policiclo-olefinas preferidos e mencionados na presente memória descritiva incluem dicitlopentadieno e oligômeros de dicitlopentadieno, particularmente trímeros e tetrâmeros de ciclopentadieno; metil-tetraciclododeceno; 2-norborneno e outros monómeros de norborneno, tais como 5-metil-2-norborneno, 5,6-dimetil-2-norborneno, 5-etil-2-norborneno, 5-butil-2-norborneno, 5-hexil-2-norborneno, 5-octil-2-norborneno e 5-dodecil-2-norborneno; vinil-norborneno; e etilideno-norborneno.

Na polimerização em solução, mistura-se um dissolvente hidrocarbonado da mistura reaccional com um monómero de ciclo-olefina ou uma sua mistura, com ou sem outros monómeros polimerizáveis e carrega-se a mistura do monómero e do dissolvente para dentro de um reactor. Carrega-se então no reactor um agente modificador de massa molecular escolhido entre olefinas acíclicas não conjugadas, seguido por pelo menos um cocatalisador organometálico ou um halogeneto de alquil-alumínio e pelo menos um catalisador de molibdato ou de tungstato descrito na presente memória descritiva. A reacção pode realizar-se a temperaturas compreendidas entre 0° C e 100° C, preferivelmente entre 20° C e 80° C,

ou à temperatura ambiente e fica completa em menos de duas horas. A reacção pode então ser interrompida por adição de um álcool. O produto resultante é um cimento polimérico viscoso e uniforme. Depois da eliminação do dissolvente, o polímero é um material sólido termoplástico.

A polimerização em solução necessita da presença de um dissolvente. Os dissolventes apropriados para a polimerização em solução incluem dissolventes hidrocarbonados alifáticos e ciclo-alifáticos que contêm quatro a dez átomos de carbono, tais como pentano, hexano, heptano, octano, ciclo-hexano, ciclo-hexano, ciclo-octano e semelhantes; dissolventes hidrocarbonados aromáticos que contêm seis a catorze átomos de carbono que são líquidos ou que se liquefazem facilmente, tais como benzeno, tolueno, naftaleno e semelhantes; e hidrocarbonetos substituídos em que os substituintes são inertes, tais como diclorometano, clorofórmio, clorobenzeno, diclorobenzeno e semelhantes. Verificou-se que o ciclo-hexano é um dissolvente excelente. O polímero não precisa de ser solúvel no dissolvente. O dissolvente pode ser adicionado em qualquer momento durante o processo de carregamento, mas utiliza-se uma parte, preferivelmente 0,1 % a 10 % do dissolvente total, para dissolver o catalisador e adiciona-se a parte restante antes da solução do catalisador. Geralmente, utiliza-se 1/2 a 2 litros de dissolvente por 100 gramas de monômero.

Pode utilizar-se um activador de polimerização em solução mas este não é geralmente necessário. Pode conseguir-se uma activação excelente usando ar ou um peróxido como agente activador, utilizando especialmente peróxidos orgânicos, como peróxido de benzoílo. O activador pode ser utilizado numa quantidade compreendida entre cerca de 0 e cerca de 3 moles por mole de cocatalisador, mais preferivelmente entre cerca de 0 e cerca de 1 mole por mole. O activador pode ser adicionado em qualquer momento do processo de carregamento mas é mais preferivelmente adicionado em último lugar ou com o catalisador.

A olefina acíclica não conjugada utilizada como agente modificador da massa molecular tem pelo menos um átomo de hidrogénio em cada átomo de carbono da ligação dupla e contém dois a doze átomos de carbono, mais preferivelmente entre três e oito átomos de carbono. Os compostos que não têm átomos de hidrogénio substituídos nos átomos de carbono da ligação dupla são não reactivos nesta reacção.

A olefina acíclica não conjugada pode ser utilizada em uma proporção molar para a carga total de monómeros compreendida entre cerca de 0,0001 e cerca de 1 mole por mole de carga de monómeros. A olefina acíclica não conjugada pode ser carregada directamente ou em solução em qualquer momento do processo de carga mas é mais preferivelmente carregada em conjunto com os monómeros. Quando carregada em último lugar, a olefina acíclica

não conjugada é preferivelmente carregada antes de a reacção começar.

Os monómeros podem ser adicionados em qualquer momento durante o procedimento de carregamento. Normalmente, no entanto, os monómeros, o dissolvente e a olefina acíclica não conjugada são adicionados primeiramente ao vaso de reacção. Estes ingredientes podem ser adicionados separadamente ou como mistura de ingredientes. Em seguida, o cocatalisador e o catalisador são adicionados separadamente, em geral no dissolvente hidrocarbonado descrito antes. O componente catalisador de acordo com a presente invenção é adicionado a seguir à adição do componente cocatalisador, muito embora esta ordem possa ser trocada. O completamento da reacção de polimerização é indicado pelo desaparecimento do monómero na carga, o que se controla por cromatografia em fase gasosa.

A polimerização em massa realiza-se na ausência de dissolvente, polimerizando o monómero de ciclo-olefina ou uma sua mistura por meio de um sistema de catalisador de metátese, em que o componente catalisador é o molibdato ou o tungstato de acordo com a presente invenção. O monómero pode ser transformado num objecto duro, termo-endurecível numa única operação por meio de um processo de moldação por injeção com reacção (RIM), em que a polimerização se realiza dentro de um molde. Exemplos desses objectos incluem caixas para máquinas de vendas, mobiliário,

caixilhos de janelas, peças de veículos automóveis e de recreio e semelhantes.

Como os catalisadores de hetero-polimetalato e os catalisadores de isopolimetalato descritos na presente memória descritiva podem ser solubilizados num monómero do tipo de norborneno ou uma sua mistura, a polimerização pode efectuar-se na ausência de dissolvente e de outros aditivos usados na polimerização em solução. Os cocatalisadores também são solúveis nesses monómeros. Este facto, evidentemente, facilita a polimerização em massa e torna possível polimerizar o monómero ou os monómeros do tipo de norborneno pelo processo de moldação por injeção com reacção.

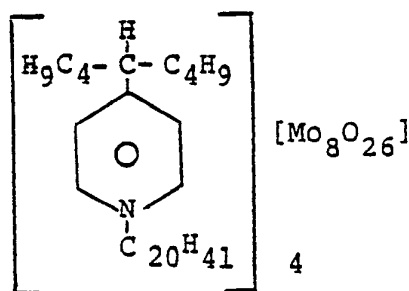
Se o cocatalisador não contiver halogeneto ou se se pretender mais halogéneo, então utiliza-se uma fonte de halogéneo. Utiliza-se uma fonte de halogéneo tal como um halogeno-silano numa quantidade compreendida entre 0,05 e 10 milimoles por mole de monómero de ciclo-olefina, preferivelmente compreendida entre 0,1 e 2 milimoles por mole de monómero. Os exemplos específicos de fontes de halogéneo preferidas são cloro-silanos, tais como dimetil-monocloro-silano, dimetil-dicloro-silano, difenil-dicloro-silano, tetracloro-silano e semelhantes. Na polimerização em massa, tal como no processo de moldação por injeção com reacção, pode conseguir-se uma transformação superior a 95 %, preferivelmente maior do que 98 %, medida pelo processo gravimétrico térmico.

A fim de ilustrar melhor a invenção descrita na presente memória descritiva, apresentam-se os Exemplos seguintes, que demonstram certos aspectos da presente invenção com maior pormenor. Deve notar-se, no entanto, que os Exemplos são apresentados apenas com fins ilustrativos e não se destinam de qualquer maneira a limitar o âmbito da presente invenção, o qual é definido pelas reivindicações anexas.

### EXEMPLOS

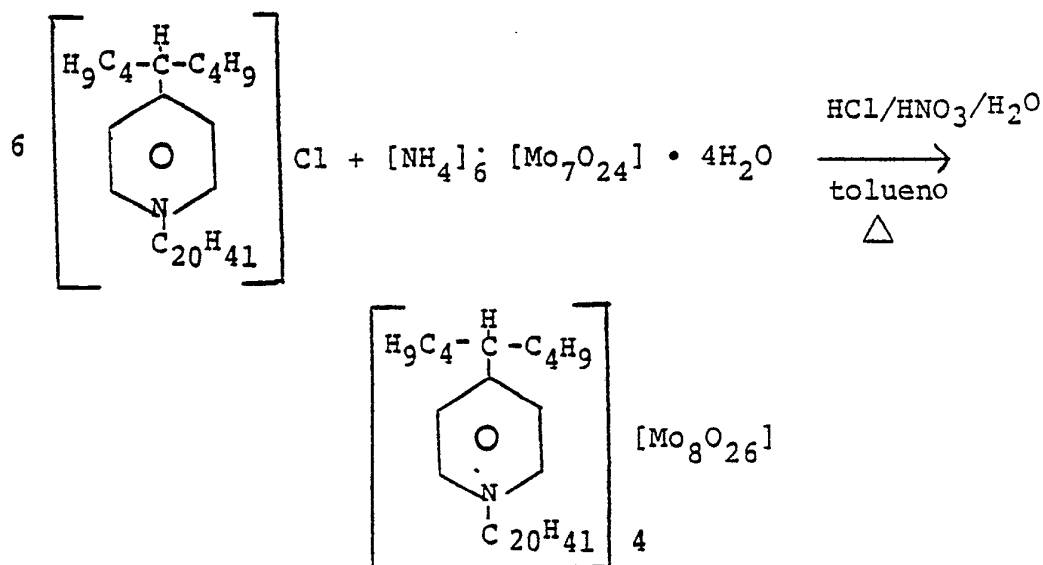
#### EXEMPLO 1

O presente Exemplo refere-se à preparação de um catalisador que corresponde à fórmula geral I mencionada antes, isto é, um isopolimetallato de octamolibdato com a seguinte fórmula





Fez-se então reagir o cloreto com molibdato de amônio como se representa no seguinte esquema reaccional para se obter o catalisador



Dissolveu-se o heptomolibdato (0,20 grama) em água desionizada (cerca de 30 ml) num balão de fundo redondo. A esta mistura adicionou-se uma pequena quantidade de solução de HCl : HNO<sub>3</sub> (10 %) de tal maneira que o pH da solução resultante fosse igual a cerca de 2. À solução adicionou-se uma camada de tolueno (cerca de 10 ml) e adicionou-se uma solução em tolueno (cerca de 30 ml) de cloreto de piridínio (0,50 grama). Aqueceu-se a mistura reaccional a refluxo durante cerca de uma hora. Depois de se arrefecer, separou-se a fase orgânica da fase aquosa e lavou-se com água desionizada por três vezes. Secou-se então a fase orgâ-

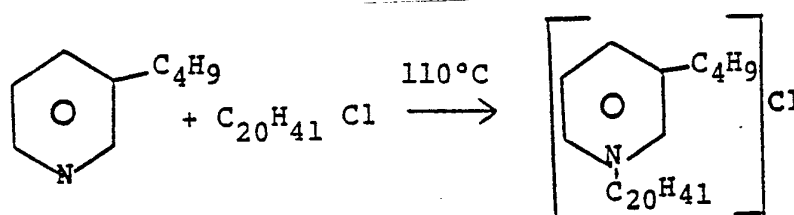


nica sobre peneiros moleculares durante a noite. Eliminou-se o tolueno da fase orgânica por roto-evaporação para se obter um resíduo castanho oleoso que originou bandas de espectro de infravermelho compatíveis com a presença do octamolibdato  $(Mo_8O_{26})^{4-}$ .

EXEMPLO 2

Este Exemplo demonstra a preparação de uma mistura de catalisador de isopolimolibdato de acordo com a fórmula geral I mencionada antes.

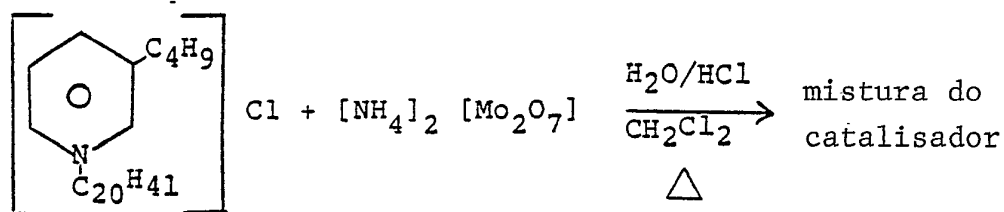
Preparou-se em primeiro lugar o cloreto de piridínio de maneira semelhante à que se descreveu no Exemplo 1 de acordo com o seguinte esquema reaccional



Num balão selado, aqueceram-se a 110° C quantidades equimolares de 3-butil-piridina e de 1-cloro-icosano, durante

seis dias, para se obter um sólido amarelo depois de se arrefecer até à temperatura ambiente.

Preparou-se a mistura de catalisador de isopolimolibdato fazendo reagir molibdato de amônio com o sal de piridínio como se mostra no esquema reaccional seguinte



Seguindo a maneira de proceder geralmente esquematizada acima, dissolveu-se 0,91 grama do molibdato de amônio em cerca de 100 ml de água desionizada acidulada (HCl), enquanto se dissolveu 1,00 grama de sal de piridínio em 100 ml de cloreto de metileno. Colocaram-se as duas soluções num balão de fundo redondo de 500 ml e aqueceu-se a refluxo durante meio hora depois de se ter adaptado um condensador ao balão.

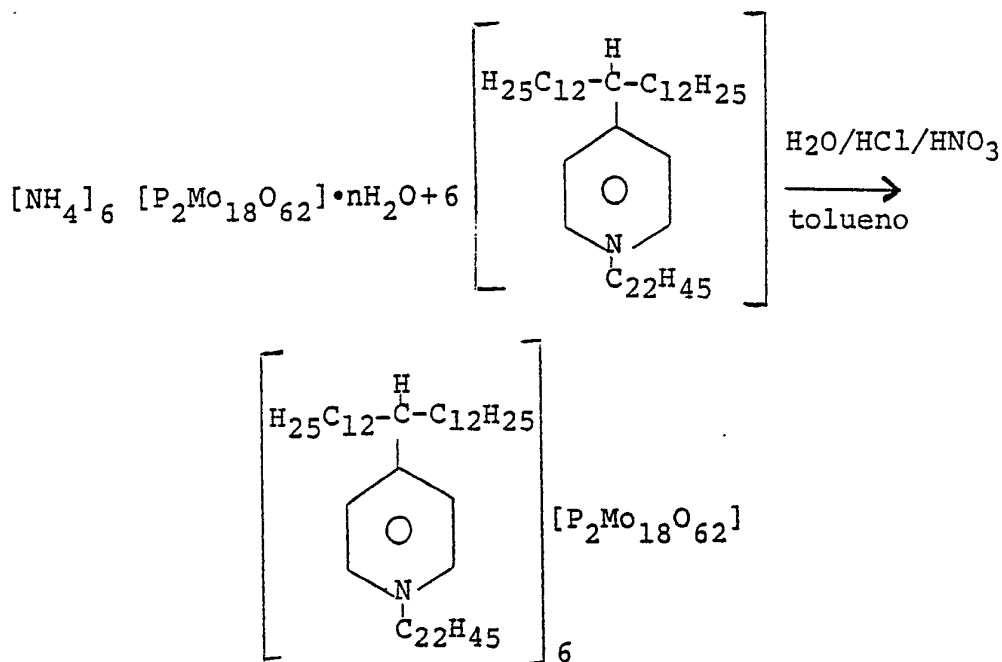
Antes de se iniciar o aquecimento a refluxo, a fase clorometilénica do fundo ficou amarela brilhante e manteve-se assim durante todo o aquecimento a refluxo.



Depois de se arrefecer o conteúdo do balão, separou-se a fase do cloreto de metileno da fase aquosa. Eliminou-se o cloreto de metileno num evaporador rotativo para se obter um sólido amarelo com aspecto de cera. A secagem posterior do sólido no evaporador rotativo a 50° C durante trinta minutos originou 1,32 gramas de catalisador sólido de cor verde-amarelada.

**EXEMPLO 3**

Este Exemplo ilustra a preparação de um catalisador de hetero-polimetalato correspondendo à fórmula geral III referida acima. O catalisador preparou-se de acordo com o seguinte esquema reaccional



Dissolveu-se o reagente de molibdênio (0,41 grama) em água desionizada (cerca de 30 ml) e colocou-se num balão de fundo redondo. À solução aquosa adicionaram-se 2 a 3 gotas de uma solução de HCl : HNO<sub>3</sub> (20 : 1). A esta solução amarela adicionaram-se cerca de 20 ml de tolueno. Ao sistema bifásico amarelo adicionou-se uma solução em tolueno (cerca de 30 ml) de cloreto de piridínio (0,70 grama). A mistura turvou e aqueceu-se a refluxo durante cerca de trinta minutos. Separou-se a camada toluênica amarela-escura da fase aquosa incolor e secou-se durante a noite sobre peneiros moleculares.

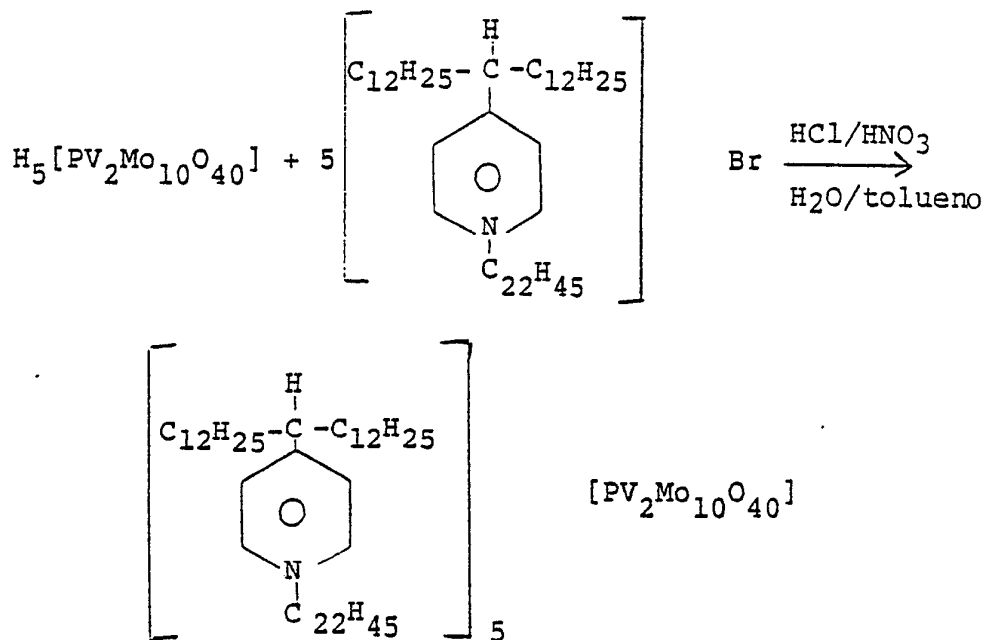
Em seguida, eliminou-se o tolueno por evaporação rotativa. Secou-se então o sólido amarelo resultante sob vazio. Caracterizou-se o sólido amarelo por análise de infravermelhos.

Este catalisador de hetero-polimetalato de piridínio, que é solúvel em dicitlopentadieno ligeiramente aquecido, espera-se que seja um catalisador de metátese apropriado para a polimerização de um monómero que contém pelo menos um grupo de norborneno ou uma mistura desses monómeros.

#### EXEMPLO 4

Este Exemplo ilustra a preparação de um catalisador de hetero-polimetalato que corresponde à fórmula geral IV referida

antes. O catalisador preparou-se de acordo com o seguinte esquema reaccional



Dissolveu-se o composto de molibdato (1,00 grama) em cerca de 30 ml de água desionizada e colocou-se num balão de fundo redondo originando uma solução verde. A adição de 2 a 3 gotas de ácido (HCl : HNO<sub>3</sub> - 20 : 1) originou uma solução com um valor de pH 2. À solução aquosa adicionaram-se 10 ml de tolueno obtendo-se um sistema bifásico. Dissolveu-se o brometo de piridínio (1,74 gramas) em cerca de 20 ml de tolueno e adicionou-se subsequentemente à solução bifásica. Depois de se aquecer a solução a refluxo com agitação intensa durante trinta a quarenta



e cinco minutos, a fase orgânica ficou verde e a fase aquosa ficou essencialmente incolor. Separou-se a fase orgânica da fase aquosa e lavou-se duas vezes com água desionizada. Secou-se então a solução orgânica verde sobre peneiros moleculares. Ao fim de cerca de duas horas, a solução tomou uma tonalidade amarelada. A eliminação do tolueno por evaporação rotativa, originou um sólido de cor verde-amarela escura que foi raspada da parede do balão. A análise de infravermelho do material isolado era compatível com a presença de  $(PV_2Mo_{10}O_{40})^{5-}$ .

Espera-se que este hetero-polimetalato misto de piri-dínio, que é solúvel em dicitlopentadieno ligeiramente aquecido, seja um catalisador de metátese apropriado para a polimerização de um monómero que contém pelo menos um grupo de norborneno ou uma mistura desses monómeros.

#### EXEMPLO 5

- a) Este Exemplo ilustra a polimerização utilizando o catalisador preparado de acordo com o Exemplo 1, que corresponde à fórmula geral I.

Nas formulações abaixo mencionadas, utilizou-se tetracloreto de carbono ( $SiCl_4$ ) sob a forma de uma solução 0,5 molar numa mistura de dicitlopentadieno/etilideno-norborneno (DCPD/ENB)

na proporção de 92,5/7,5 partes que era uma mistura dos dois monômeros na proporção de 92,5/7,5 partes em peso. O cocatalisador era cloreto de dietil-alumínio (DEAC) e foi utilizado sob a forma de uma solução 0,5 molar em DCPD/ENB. Empregou-se n-propanol sob a forma de uma solução 1,0 molar em DCPD/ENB. Utilizou-se o catalisador sob a forma de uma solução 0,0125 normal em DCPD/ENB.

Adicionaram-se aproximadamente 1,35 ml da solução de n-propanol a 46,4 gramas de DCPD/ENB num balão de parede espessa, sob atmosfera de azoto. Adicionou-se em seguida uma solução de DEAC (2,0 ml), seguida de 2,25 ml de uma solução de  $\text{SiCl}_4$  e 5,66 ml da solução de catalisador aquecida. Depois de cerca de dois minutos, a solução começou a gelificar e finalmente formou-se um bolo polimérico duro.

- b) Este Exemplo ilustra a polimerização utilizando a mistura de catalisador preparada de acordo com o Exemplo 2, que corresponde à fórmula geral I mencionada antes.

Dissolveu-se a mistura de catalisador de molibdato de piridínio (0,1 grama) numa solução ligeiramente aquecida de 40 ml de DCPD/ENB num balão de paredes espessas desgasado com azoto. A esta solução amarela adicionaram-se 2 ml de solução de  $\text{SiCl}_4$ , seguida de 2,0 ml de uma solução 0,5 M de DEAC. Obteve-se quase imediatamente a seguir à adição de DEAC um sólido polimérico escuro.

EXEMPLO 6

Este Exemplo demonstra a polimerização por abertura do anel de uma mistura com 92,5/7,5 em peso de dicitlopentadieno (DCPD) e de etilideno-norborneno (ENB), utilizando o catalisador de hetero-polimetalato que corresponde à fórmula geral II acima citada.

Na formulação referida abaixo, utilizou-se tetracloreto de silício ( $\text{SiCl}_4$ ) sob a forma de uma solução 0,25 molar em DCPD/ENB, que era uma mistura dos monómeros na proporção em peso de 92,5/7,5. O cocatalisador foi cloreto de dietil-alumínio (DEAC) e foi utilizado sob a forma de solução 0,50 molar em DCPD/ENB.

O catalisador de acordo com a presente invenção era uma solução 0,1 normal de (1-fosfo-12-tungstato) de tricetil-piridínio em cloreto de metileno. O catalisador está disponível comercialmente sob a forma de pó.

Preparou-se a seguinte formulação, sob atmosfera de azoto, num balão de paredes espessas :

92,5/7,5 DCPD/ENB (g)	40,0
DEAC, 0,50 M (ml)	1,0
$\text{SiCl}_4$ , 0,25 M (ml)	1,0
catalisador (ml)	1,0.

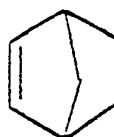


Após a adição do catalisador como último componente, colocou-se o balão num banho de óleo e 80° C. Depois de dez minutos, a solução presente no balão tornou-se azul e, depois de mais quinze minutos, realizou-se a polimerização, que foi evidenciada por um sólido duro azul-escuro no balão, aparentemente com transformação média.

## REIVINDICAÇÕES

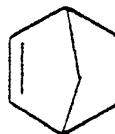
1.- Processo para a preparação de um polímero por polimerização com abertura do anel na presença de um sistema catalisador de metátese, caracterizado pelo facto de compreender a operação que consiste na polimerização de uma carga de monómero compreendendo um monómero do tipo de norborneno, ou uma sua mistura, na presença de uma quantidade eficaz de um componente de catalisador de metátese de piridínio e de uma quantidade eficaz de um cocatalisador de metátese e de o referido monómero do tipo de norborneno ser escolhido de entre policiclo-olefinas que contêm pelo menos um grupo norborneno.

2.- Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de o mencionado monómero do tipo norborneno se caracterizar pela presença de pelo menos um grupo norborneno definido pela fórmula



e de se escolher o citado componente cocatalisador de entre compostos organometálicos, compostos de halogenetos organometálicos, compostos de oxi-halogenetos organometálicos e as suas misturas.

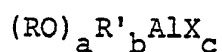
3.- Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de o referido monómero do tipo norborneno se caracterizar pela presença de pelo menos um grupo norborneno definido pela fórmula



e de se escolher o mencionado componente cocatalisador de entre alquil-alumínio, halogenetos de alquil-alumínio, halogenetos de alcoxialquil-alumínio, halogenetos de ariloxialquil-alumínio e as suas misturas; e de se escolher o citado componente catalisador de entre isopoli- e heteropoli-molibdatos e tungstatos de piridínio e as suas misturas.

4.- Processo de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo facto de se escolher o referido componente cocatalisador de entre halogenetos de alcoxilalquil-alumínio, halogenetos de ariloxialquil-alumínio e as suas misturas.

5.- Processo de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo facto de se escolher o citado componente cocatalisador de entre os compostos definidos pela seguinte fórmula geral



na qual

o símbolo R representa um grupo alquilo ou arilo com 1 a 18 átomos de carbono;

o símbolo R' representa um grupo alquilo com 1 a 18 átomos de carbono;

o símbolo X representa um átomo de halogéneo;

e os símbolos a, b e c representam os números de equivalentes de RO, R' e X, respectivamente, em que o símbolo a representa um número compreendido entre cerca de 1/2 e cerca de 2 1/2, o símbolo b representa um número compreendido entre cerca de 1/4 e cerca de 2 e o símbolo c representa um número compreendido entre cerca de 0 e cerca de 2 e a soma de a, b e c é igual a 3.

6.- Processo de acordo com a reivindicação 5, caracteri

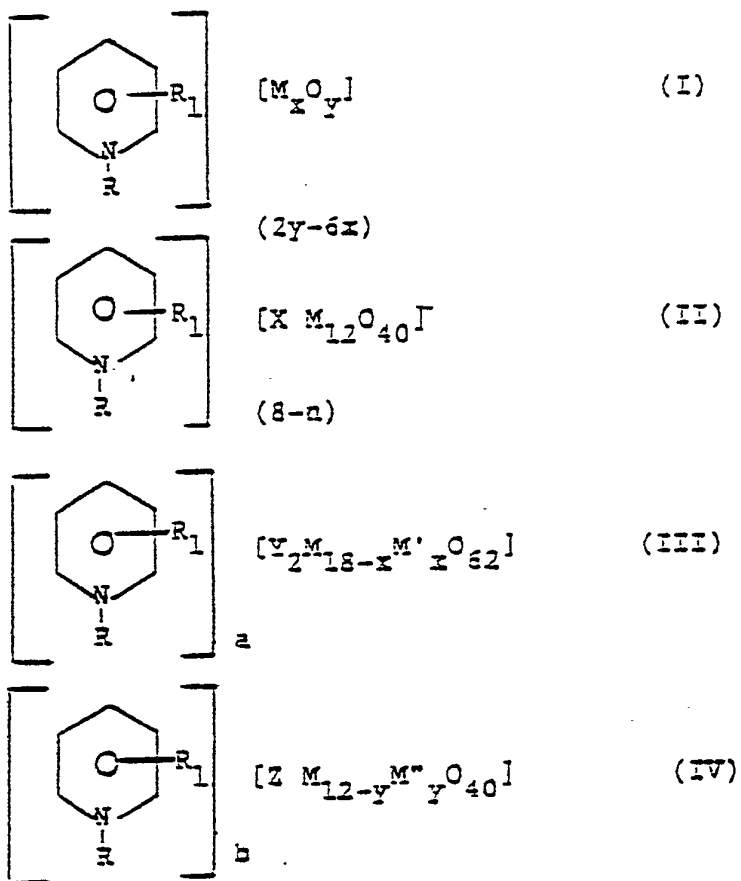
zado pelo facto de, em referência ao mencionado cocatalisador, o símbolo R representar um grupo alquilo com 2 a 4 átomos de carbono e o grupo que o símbolo R' representa conter também 2 a 4 átomos de carbono.

7.- Processo de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo facto de o referido monómero do tipo norborneno ser escolhido de entre 2-norbornenos substituídos e não substituídos, dicitopentadienos, etilideno-norborneno, di-hidro-dicitopentadienos, trímeros de ciclopentadienos, tetrâmeros de ciclopentadienos, tetraciclododecenos e as suas misturas.

8.- Processo de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo facto de se escolher o mencionado monómero do tipo norborneno de entre norborneno, alquilo inferior-norbornenos, etilideno-norborneno, vinil-norborneno, dicitopentadieno, trímeros de ciclopentadieno, tetrâmeros de ciclopentadieno, tetraciclododeceno, alquil-tetraciclododecenos contendo 1 a 3 átomos de carbono em cada grupo alquilo e as suas misturas.

9.- Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de se escolher o citado componente catalisador de entre compostos de metalatos definidos pelas seguintes fórmulas gerais I, II, III e IV

...



nas quais

os símbolos R e  $R_1$  representam individualmente substituintes escolhidos de entre grupos alquilo, alquilenos e cicloalifáticos;

o símbolo X representa elementos e misturas de tais elementos dos Grupos IB, IIB, IIIA, IVA, IVB, VA e VIII;

o símbolo M representa um átomo de molibdênio, tungstênio ou as suas misturas;

o símbolo M' representa um átomo de vanádio, nióbio

ou as suas misturas;

o símbolo M" representa um átomo de vanádio, nióbio, rênio ou as suas misturas;

o símbolo m' representa o estado de oxidação máxima de M' (5 para o vanádio e 5 para o nióbio);

o símbolo m" representa o estado de oxidação máximo de M" (5 para o vanádio, 5 para o nióbio e 7 para o rênio);

o símbolo Y representa um átomo de fósforo, de arsênio ou as suas misturas;

o símbolo n representa o estado de oxidação máximo para o heteroátomo e é um dos seguintes números positivos

fósforo = 5

silício = 4

boro = 3

germânio = 4

arsênio = 5

titânio = 4

zircônio = 4;

o símbolo Z representa um átomo de fósforo ou de silício e as suas misturas;

o símbolo a representa um número que é igual a  $16 + 6x - m'x - 2n$ ;

o símbolo b representa um número que é igual a

$$8 + 6y - ym'' - n;$$

o símbolo y representa o número de iões do metal M'' e

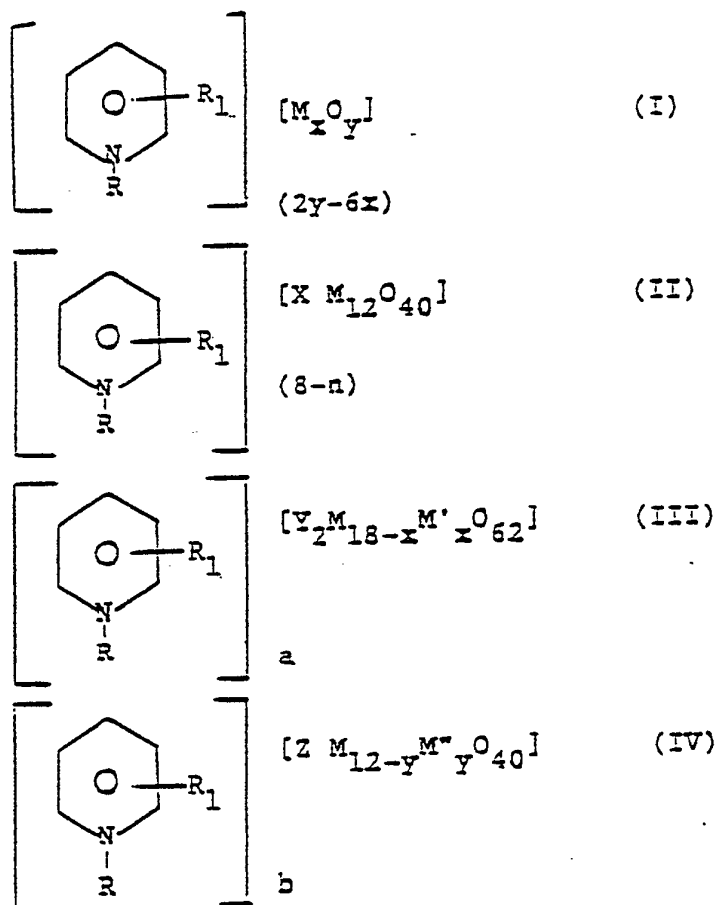
o símbolo x representa o número de iões do metal M'.

10.- Processo de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo facto de na fórmula geral I X representar um átomo de fósforo, silício, boro, germânio, arsénio, titânio ou zircônio; e na fórmula geral IV, o símbolo M' representar um átomo de vanádio.

11.- Processo de acordo com a reivindicação 10, caracterizado pelo facto de a quantidade do referido componente catalisador ser igual a 0,01 a 50 milimoles do mencionado metal ou dos citados metais no referido catalisador por mole do mencionado monómero ou dos citados monómeros e de a proporção molar do referido componente cocatalisador para o mencionado componente catalisador estar compreendida dentro da gama de 200:1 a 1:10 de alumínio para o citado metal ou os referidos metais no mencionado catalisador.

12.- Processo de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo facto de se escolher o citado componente catalisa-

dor de entre os compostos definidos pelas seguintes fórmulas gerais I, II, III e IV



nas quais

os símbolos R e  $R_1$  representam individualmente substituintes escolhidos de entre grupos alquila com 2 a 30 átomos de carbono, em que a soma dos números de átomos de carbono em todos os símbolos R e  $R_1$  é suficientemente grande para que a molécula seja solúvel

no monômero ou nos monômeros de ciclo-olefina;

o símbolo X representa elementos e misturas de tais elementos dos Grupos IB, IIB, IIIA, IVA, IVB, VA e VIII nos seus estados de oxidação máximos, e as suas misturas;

o símbolo M representa um átomo de molibdênio ou de tungstênio ou as suas misturas;

o símbolo M' representa um átomo de vanádio ou de nióbio ou as suas misturas;

o símbolo M" representa um átomo de vanádio, nióbio ou rênio ou as suas misturas;

o símbolo m' representa o número do estado de oxidação máximo do metal M' (5 para o vanádio e 5 para o nióbio);

o símbolo m" representa o número do estado de oxidação máximo do átomo M" (5 para o vanádio, 5 para o nióbio e 7 para o rênio);

o símbolo Y representa um átomo de fósforo ou de arsênio ou as suas misturas;

o símbolo n representa um número igual ao estado de oxidação positivo máximo para o heteroátomo tendo n os seguintes valores para os heteroátomos preferidos  
fósforo = 5

silício = 4

boro = 3

germânio = 4

arsênio = 5

titânio = 4

zircônio = 4;

o símbolo Z representa um átomo de fósforo ou de silício ou as suas misturas;

o símbolo a representa um número igual a  $16 + 6x - m'x - 2n$ ;

o símbolo b representa um número igual a  $8 + 6y - ym'' - n$ ;

o símbolo y representa o número de iões do metal M''; e

o símbolo x representa o número de iões do metal M'.

13.- Processo de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo facto de na fórmula geral o símbolo X representar um átomo de fósforo, silício, boro, germânio, arsênio, titânio ou zircônio; e de na fórmula geral IV o símbolo M' representar um átomo de vanádio.

14.- Processo de acordo com a reivindicação 13, caracterizado pelo facto de o referido componente catalisador ser utilizado a um nível compreendido entre 0,1 e 10 milimoles por mole de monómero; e de a proporção molar do mencionado componente co-catalisador para o citado componente catalisador estar compreen-

dida dentro do intervalo de cerca de 50:1 a cerca de 2:1.

15.- Processo de acordo com a reivindicação 13, caracterizado pelo facto de se incluir também uma fonte de halogéneo em uma quantidade compreendida entre 0,1 e 2 milimoles por mole do(s) referido(s) monómero(s) e de se escolher a mencionada fonte de halogéneo de entre clorossilanos.

16.- Processo de acordo com a reivindicação 15, caracterizado pelo facto de a citada fonte de halogéneo ser escolhida de entre dimetil-monoclorossilano, dimetil-diclorossilano, difenil-diclorossilano, tetraclorossilano e as suas misturas.

17.- Processo de acordo com a reivindicação 15, caracterizado pelo facto de incluir a operação que consiste em misturar correntes múltiplas contendo o referido catalisador, o mencionado cocatalisador, a citada fonte de halogéneo e o(s) referido(s) monómero(s) para produzir uma mistura reaccional e a operação que consiste em injectar a mencionada mistura reaccional num molde em que a citada polimerização tem lugar para produzir um polímero termoendurecido.

18.- Processo de acordo com a reivindicação 17, caracterizado pelo facto de o grau de conversão do referido polímero ser pelo menos igual a 95%, medido por análise termo-gravi-

métrica.

19.- Processo de acordo com a reivindicação 13, caracterizado pelo facto de se escolher monómero do tipo norborneno de entre alquil-2-bornenos que contêm 1 a 6 átomos de carbono em cada grupo alquilo, dicitlopentadienos, etilideno-norborneno, di-hidrociclopentadienos, trímeros de ciclopentadienos, tetrâmeros de ciclopentadienos, tetraciclododeceno e alquil-tetraciclododecenos que contêm 1 a 6 átomos de carbono em cada grupo alquilo e as suas misturas.

20.- Processo de acordo com a reivindicação 13, caracterizado pelo facto de se efectuar na presença de uma quantidade eficaz de um hidrocarboneto que actua como dissolvente.

O Agente Oficial da Propriedade Industrial

