



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

(21) **PI 0822786-1 A2**

(22) Data de Depósito: 20/08/2008
(43) Data da Publicação: 17/01/2012
(RPI 2141)



(51) *Int.Cl.:*
C08F 8/04
C08F 4/619
C08L 9/00

(54) **Título:** PROCESSO PARA REDUÇÃO DO PESO MOLECULAR DE BORRACHA NITRÍLICA

(30) **Prioridade Unionista:** 21/08/2007 DE 102007039525.8

(73) **Titular(es):** Lanxess Deutschland GMBH

(72) **Inventor(es):** Julia Maria Müller, Oskar Nuyken, Werner Obrecht

(57) **Resumo:** PROCESSO PARA REDUÇÃO DO PESO MOLECULAR DE BORRACHA NITRÍLICA. Com o emprego de uma combinação de catalisadores complexos do carbono metálico com aditivos especiais de metal de transição especial, melhora-se a redução da metátese de borracha nitrílica.



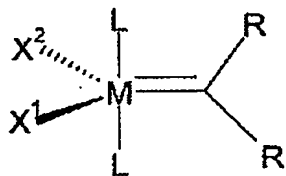
PI0822786-1

PROCESSO PARA REDUÇÃO DO PESO MOLECULAR DE BORRACHA NITRÍLICA

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

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

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



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

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

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

A borracha de nitrila hidratada, também designada pela abreviatura "HNBR", é produzida pela hidratação de borracha de nitrila. Neste sentido, na HNBR as ligações duplas $C=C$ das

unidades de dieno polimerizadas são hidratadas total ou parcialmente. O grau de hidratação das unidades de dieno polimerizadas fica geralmente em uma faixa de 50 a 100%.

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

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

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

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

35 No passado foram realizadas inúmeras tentativas de reduzir o comprimento de cadeia da HNBR por meio de

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

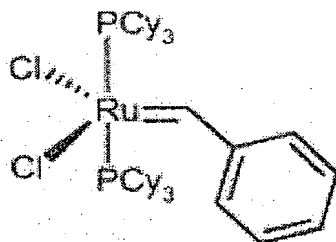
5 A produção de HNBR com baixas massas moleculares, correspondendo a uma viscosidade Mooney (ML 1+4 a 100°C) em uma faixa inferior a 55 ou um peso molecular relativo de aproximadamente $M_n < 200.000$ g/mol, há muito não era possível por meio dos processos produtivos estabelecidos, uma vez que na hidratação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

No recente estado da técnica, este problema é solucionado, já que reduz o peso molecular da borracha de nitrila antes da hidratação por meio da redução a uma viscosidade Mooney (ML 1+4 a 100°C) de menos de 30 unidades Mooney ou um peso molecular relativo de $M_n < 70.000$ g/mol. A redução do peso molecular é obtida através de metátese, na qual se acrescentam em geral 1-olefinas de baixo peso molecular. Descreve-se a metátese de borracha de nitrila, por exemplo, nas patentes **WO-A-02/100905**, **WO-A-02/100941** e **WO-A-**

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

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

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



25 **Catalisador de Grubbs (I)**

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

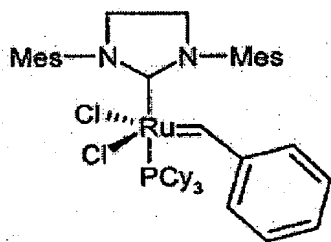
No entanto, as quantidades de catalisador de Grubbs (I)

utilizadas para a realização da metátese são grandes. Elas representam nos ensaios da patente WO-A-03/002613, por exemplo, 307 ppm e 61 ppm Ru em relação à borracha de nitrila empregada. Além disso, os tempos de reação necessários são longos e os pesos moleculares depois da decomposição ainda são relativamente altos (vide exemplo 3 da patente WO-A-03/002613 com $M_w = 180.000$ g/mol e $M_n = 71.000$ g/mol).

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

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

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



Catalisador de Grubbs (II)

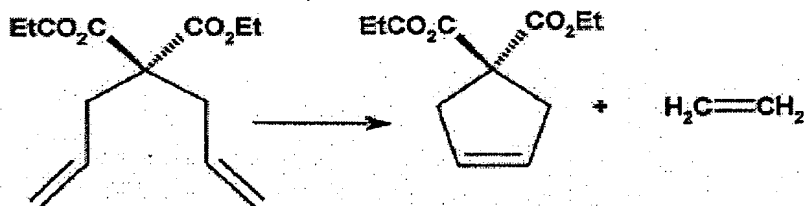
Após a hidratação posterior, realizada de preferência no mesmo solvente, a borracha de nitrila hidratada apresenta pesos moleculares menores e uma distribuição mais estreita do peso molecular (PDI) do que na utilização de catalisadores do tipo Grubbs (I). Quanto ao peso molecular e à sua distribuição, a decomposição por metátese ocorre então

com catalisadores do tipo Grubbs (II) de maneira mais eficiente do que com catalisadores do tipo Grubbs (I). No entanto, as quantidades de rutênio necessárias para uma decomposição por metátese eficiente ainda são relativamente altas. Para se realizar a metátese com o catalisador Grubbs (II) ainda se fazem necessários longos tempos de reação.

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

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

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



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

No entanto, esse aumento da atividade por sais de cobre na mencionada metátese por abertura de anel não se aplica a quaisquer outros tipos de reações de metátese. Pesquisas isoladas mostraram que, inesperadamente, a adição de sais de cobre para a decomposição por metátese de borrachas de nitrila levam a uma aceleração inicial da reação de metátese, sendo posteriormente observada uma significativa piora da

eficiência da metátese: os pesos moleculares das borrachas de nitrila decompostas obtidos por último são substancialmente maiores do que se a reação de metátese é realizada na presença do mesmo catalisador, mas na ausência dos sais de
5 cobre.

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

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

35 Os exemplos do supracitado pedido de patente alemão sugerem ainda que a ação de aumento de atividade do cloreto

de lítio é mais fraca do que a do brometo de lítio.

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

A utilização do brometo de zinco ou ferro (II) descrito em **Inorganica Chimica Acta 359 (2006) 2910-2917** não se mostra uma boa solução para a produção de borrachas de nitrila,
 35 devido à corrosividade dos brometos, como já descrita acima.

Em geral, na fabricação de borrachas de nitrila

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

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

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

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

Em **J. Am. Chem. Soc.** 1997, 119, 3887-3897, descreve-se o tratamento de catalisadores de metátese contendo ligante de NHC, como o catalisador Grubbs (II) com LiBr ou NaI de modo a
35 trocar os ligantes de cloreto do catalisador Grubbs (II) por brometo ou iodeto.

Em **J. Am. Chem. Soc.** 1997, 119, 9130, é descrito que a

atividade do catalisador Grubbs (I) na metátese por fechamento do anel de 1,ω-dieno pode alcançar um melhora de rendimento com a adição de tetraisopropoxititanato. Na ciclização do éster de ácido decenóico-9 de 4-pentenoato, é alcançado maior rendimento do macróldo com a adição de tetraisopropoxititanato do que na adição de LiBr. Não há qualquer indício sobre em que extensão se pode transmitir esse efeito a outros tipos de reações de metátese ou outros catalisadores de metátese.

Em **Biomol. Chem** 2005, 3, 4139, a metátese cruzada (CM) de acrilonitrila a ela mesma e outras olefinas funcionalizadas com a utilização de [1,3-bis (2,6-dimetilfenil)4,5-dihidroimidazol-2-ilideno] (C₅H₅N)₂(Cl)₂Ru = CHPh. Com o uso de tetraisopropoxititanato, melhora o rendimento de cada produto. A presente publicação dá a impressão de que a ação de aumento da atividade do tetraisopropoxititanato só ocorre quando se utiliza um catalisador especial com ligantes de piridina. Não há qualquer referência à influência do tetraisopropoxititanato no uso de catalisadores sem piridina ou de outros tipos de reações de metátese.

De **Synlett** 2005, No4, 670-672 é sabido que a adição de tetraisopropoxititanato na metátese cruzada de carbamato de alila com metacrilato possui uma influência negativa sobre o rendimento do produto, quando se utiliza o catalisador Hoveyda como catalisador. Assim, através da adição de tetraisopropoxititanato, o rendimento do produto é reduzido de 28% para 0%. Da mesma forma, a adição de cloreto de dimetilalumínio reduz o rendimento de 28% para 20%. Em contrapartida, ocorre uma melhora do rendimento do produto com a adição de derivados de ácido bórico.

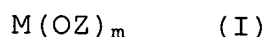
Com base nestas modalidades, fica nítido que não se pode tirar uma lição da literatura de como melhorar a redução do peso molecular da borracha de nitrila por metátese, uma vez que a transferibilidade dos resultados de uma reação de metátese para outra não é reconhecível. Também não é possível

transferir os resultados obtidos com um catalisador de metátese específico e não para outro.

Houve então a tarefa de obter um aumento da atividade do catalisador de metátese utilizado para a redução do peso molecular de borracha de nitrila por metátese e ao mesmo tempo garantir que não ocorra qualquer gelificação da borracha de nitrila.

Surpreendentemente descobriu-se que a redução do peso molecular da borracha de nitrila por metátese pode ser significativamente melhorada caso se utilize uma combinação de um catalisador de metátese e alguns compostos de metais de transição. É possível manter distribuições nitidamente mais estreitas de peso molecular e pesos moleculares mais baixos sem que se observe qualquer gelificação.

Constitui objeto da invenção um processo de redução do peso molecular de borracha de nitrila onde uma borracha de nitrila entra em contato com um catalisador da metátese, que se trata de um catalisador complexo à base de um metal de transição do subgrupo 6 ou 8 da tabela periódica e apresenta pelo menos um ligante ligado ao metal à semelhança do carbeno, bem como de um composto de fórmula geral (I)



onde

M representa um metal de transição do subgrupo 4, 5 ou 6 da tabela periódica dos elementos,

m é 4, 5 ou 6 e

Z é iguais ou diferentes e representa um radical linear, ramificado, alifático, cíclico, heterocíclico ou aromático com 1 a 32 átomos de carbono que pode ainda apresentar de 1 a 15 heteroátomos.

Durante as reações de metátese ocorridas no processo da invenção ocorre uma metátese cruzada, nas quais se dá uma degradação das cadeias poliméricas da borracha de nitrila.

Os metais de transição adequados do subgrupo 4, 5 e 6 nos compostos de fórmula geral (I) são titânio, zircônio, háfnio, vanádio, nióbio, tântalo, cromo, molibdênio e

tungstênio.

Nos compostos de fórmula geral (I), os radicais Z são iguais ou diferentes e representam radicais lineares, ramificados, alifáticos, cíclicos, heterocíclicos ou aromáticos com 1 a 30 átomos de carbono, podendo ainda apresentar 1 a 15 heteroátomos, de preferência nitrogênio ou oxigênio.

Sob a condição de que os radicais Z possuam 1 a 32 átomos de carbono e possam ainda apresentar 1 a 15 heteroátomos, de preferência nitrogênio ou oxigênio, Z pode ser alquila de C_1-C_{30} de cadeia reta ou ramificada, de preferência alquila de C_1-C_{20} , com especial preferência para alquila de C_1-C_{12} , cicloalquila de C_3-C_{20} , de preferência cicloalquila de C_3-C_{10} , com especial preferência cicloalquila de C_5-C_8 , alcenila de C_2-C_{20} , de preferência alcenila de C_2-C_{18} , alquinila de C_2-C_{20} , um radical de fórmula geral $(-CHZ^1-CHZ^1-A^2)_p-CH_2-CH_3$, onde p é um número inteiro de 1 a 10, Z^1 é iguais ou diferentes e representa hidrogênio ou metila, de preferência os Z^1 próximos a átomos de carbono adjacentes são diferentes e representam oxigênio A^2 , enxofre ou um $-NH$, uma arila de C_6-C_{24} , de preferência arila de C_6-C_{14} ou radical heteroarila de C_4-C_{23} , onde esses radicais de heteroarila apresentam pelo menos 1 heteroátomo, de preferência nitrogênio ou oxigênio.

Preferivelmente são utilizados no processo da invenção compostos de fórmula geral (I) onde

M significa titânio, zircônio, háfnio, vanádio, nióbio, tântalo, cromo, molibdênio ou tungstênio,

m é 4, 5 ou 6 e

Z significa metila, etila, n-propila, i-propila, n-butila, i-butila, terc-butila, n-pentila, i-pentila, terc-pentila, dodecila, oleíla, fenila ou fenila estericamente impedida.

São com especial preferências no processo da invenção os compostos de fórmula geral (1) tetraetilaxititanato, tetraisopropiloxititanato, tetra-terc-butiloxititanato,

tetra-terc-butiloxizirconato, pentaetoxiniobato e pentaetoxitantalato.

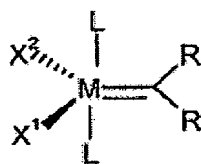
No âmbito desse pedido e desta invenção, todas as definições mencionadas anterior ou posteriormente, em caráter geral ou referente a segmentos específicos, que digam respeito a radicais, parâmetros ou explicações, inclusive entre as respectivas áreas e áreas preferenciais, de forma alguma, podem ser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

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

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

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

onde



(A)

M significa ósmio ou rutênio,
 X^1 e X^2 são iguais ou diferentes e representam dois ligantes, de preferência ligantes aniônicos,

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

R são iguais ou diferentes e representam hidrogênio, alquila, de preferência alquila de C₁-C₃₀,
 5 cicloalquila, de preferência cicloalquila de C₃-C₂₀, alquenila, de preferência alquenila de C₂-C₂₀, alquinila, de preferência alquinila de C₂-C₂₀, arila, de preferência arila de C₆-C₂₄, carboxilato, de preferência carboxilato de C₁-C₂₀, alcóxi, de preferência alcóxi de C₁-C₂₀, alquenilóxi, de
 10 preferência alquenilóxi de C₂-C₂₀, alquinilóxi, de preferência alquinilóxi de C₂-C₂₀, arilóxi, de preferência arilóxi de C₆-C₂₄, alcoxicarbonila, de preferência alcoxicarbonila de C₂-C₂₄, alquilamino, de preferência alquilamino de C₁-C₃₀, alquiltio, de preferência alquiltio de C₁-C₃₀, ariltio, de
 15 preferência ariltio de C₆-C₂₄, alquilsulfonila, de preferência alquilsulfonila de C₁-C₂₀, ou alquilsulfinila, de preferência alquilsulfinila de C₁-C₂₀, onde todos esses radicais podem ser substituídos, conforme o caso, por um ou mais radicais alquila, halogênio, alcóxi, arila ou heteroarila, ou,
 20 alternativamente, ambos os radicais R, incluindo o átomo comum C ao qual se ligam, estão ligados em ponte a um grupo cíclico de natureza alifática ou aromática, que pode ser substituído conforme o caso e conter um ou mais heteroátomos.

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

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

X^1 e X^2 podem, por exemplo, significar hidrogênio, halogênio, pseudo-halogênio, radicais alquila de C_1-C_{30} , arila de C_6-C_{24} , alcóxi de C_1-C_{20} , arilóxi de C_6-C_{24} , alquildicetonato de C_3-C_{20} , arildicetonato de C_6-C_{24} , carboxilato de C_1-C_{20} ,
 5 alquilsulfonato de C_1-C_{20} , arilsulfonato de C_6-C_{24} , alquiltiol de C_1-C_{20} , ariltiol de C_6-C_{24} , alquilsulfonila de C_1-C_{20} ou alquilsulfinila de C_1-C_{20} lineares ou ramificados.

Os supracitados radicais X^1 e X^2 podem ainda ser substituídos por um ou mais radicais, por exemplo, halogênio, de preferência flúor, alquila de C_1-C_{10} , alcóxi de C_1-C_{10} ou
 10 arila de C_6-C_{24} , onde esses radicais também podem ser substituídos, por sua vez, por ou mais substituintes escolhidos do grupo compreendendo halogênio, de preferência flúor, alquila de C_1-C_5 , alquilóxi de C_1-C_5 ou fenila.

15 Em uma modalidade preferida, X^1 e X^2 são iguais ou diferentes e significam halogênio, em particular flúor, cloro, bromo ou iodo, benzoato, carboxilato de C_1-C_5 , alquila de C_1-C_5 , fenóxi, alcóxi de C_1-C_5 , alquiltiol de C_1-C_5 , ariltiol de C_6-C_{24} , arila de C_6-C_{24} ou alquilsulfonato de C_1-C_5 .
 20

Em uma modalidade particularmente preferida, X^1 e X^2 são idênticos e significam halogênio, em especial cloro, CF_3COO , CH_3COO , CFH_2COO , $(CH_3)_3CO$, $(CF_3)_2(CH_3)CO$, $(CF_3)(CH_3)_2CO$, PhO (fenoxipropano) MeO (metóxi), EtO (etóxi), tosilato ($p-CH_3-C_6H_4-SO_3$),
 25 mesilato (2,4,6-trimetilfenila) ou CF_3SO_3 (trifluormetanossulfonato).

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

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

Preferencialmente, os dois ligantes L, mutuamente
 35 independentes, significam um ligante arila de C_6-C_{24} , alquila de C_1-C_5 ou cicloalquila de C_3-C_{20} -fosfina, arila de C_6-C_{24}

sulfonada ou alquila de C₁-C₁₀-fosfina sulfonada, arila de C₆-C₂₄ ou alquila de C₁-C₁₀-fosfinita, arila de C₆-C₂₄, ou alquilsfosfinita de C₁-C₁₀, arila de C₆-C₂₄ ou alquilsfosfita de C₁-C₁₀, arila de C₆-C₂₄ ou alquilararsina de C₁-C₁₀, arila de C₆-C₂₄ ou alquilamina de C₁-C₁₀, piridina, arila de C₆-C₂₄ ou alquilsulfóxido de C₁-C₁₀, arila de C₆-C₂₄ ou alquiléter de C₁-C₁₀, ou arila de C₆-C₂₄ ou alquilamida de C₁-C₁₀, podendo todos ser substituídos respectivamente por um grupo fenila, o qual, por sua vez, é substituído por um radical halogênio, alquila de C₁-C₅ ou alcóxi de C₁-C₅.

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

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

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

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

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

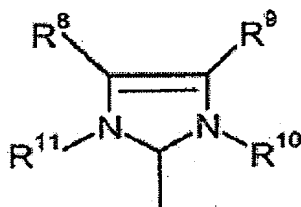
O termo "sulfóxido" inclui, por exemplo, CH₃S(=O)CH₃ e (C₆H₅)₂SO.

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

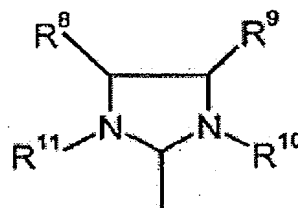
O termo "piridina" deve incluir, no contexto do presente pedido de registro como termo genérico, todos os ligantes contendo nitrogênio mencionados por Grubbs na patente **WO-A-03/011455**. Exemplos deles são: piridina, picolina (2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4- e 3,5-picolina), lutidina (2,3- 2,4- 2,5- 2,6-,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

nitropiridina, quinolina, pirimidina, pirrol, imidazol e fenilimidazol.

O radical imidazolidina (Im) apresenta tipicamente uma estrutura de fórmulas gerais (IIa) ou (IIb),



(IIa)



(IIb)

5

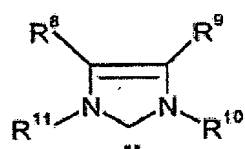
onde

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

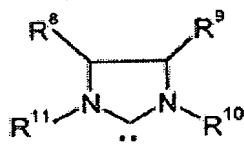
Sempre que possível, um ou mais radicais R^8 , R^9 , R^{10} , R^{11} independentes entre si podem ser substituídos por um ou mais substituintes, de preferência alquila de C_1-C_{10} , cicloalquila de C_3-C_8 , alcóxi de C_1-C_{10} ou arila de C_6-C_{24} de cadeia reta ou ramificada, onde, por seu turno,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

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

imidazolidina. O mesmo se aplicará às estruturas preferenciais (IIIa)-(III f), ilustradas neste pedido.



(IIa')



(IIb')

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

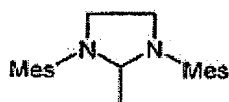
Em uma modalidade preferida dos catalisadores de fórmula
 20 geral (A), os radicais R^{10} e R^{11} são iguais ou diferentes e significam uma alquila de C_1-C_{10} de cadeia reta ou ramificada, com especial preferência i-propila ou neopentila, cicloalquila de C_3-C_{10} , preferivelmente adamantil, arila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

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

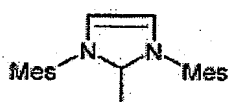
grupos funcionais selecionados do grupo consistindo em hidróxi, tiol, tioéter, cetona, aldeído, éster, éter, amina, imina, amida, nitro, carboxil, dissulfeto, carbonato, isocianato, carbodiimida, carboalcóxi, carbamato e halogênio.

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

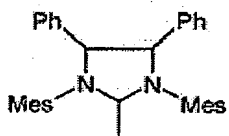
10 Radicais imidazolidina (Im) particularmente preferidos têm as estruturas (IIIa)-(IIIf), onde Mes é em cada caso um radical 2,4,6-trimetilfenila ou, alternativamente em todos os casos, um radical 2,6-diisopropilfenila.



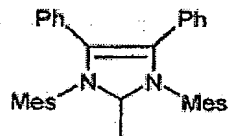
(IIIa)



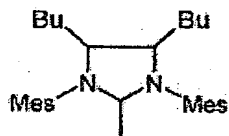
(IIIb)



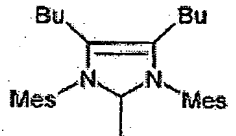
(IIIc)



(IIId)



(IIIe)



(IIIf)

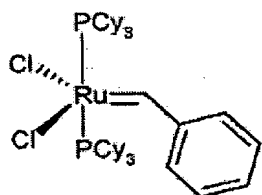
15 Os mais diversos representantes dos catalisadores de fórmula (A) são, a princípio, conhecidos, por exemplo, das patentes **WO-A-96/04289** e **WO-A-97/06185**.

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

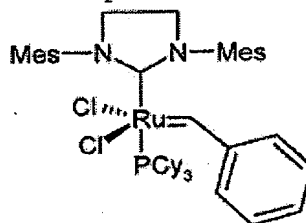
Com particular preferência, um ou ambos os ligantes L preferidos na fórmula geral (A) estão para um ligante

trialquilfosfina, no qual pelo menos um dos grupos alquila representa um grupo alquila secundário ou grupo cicloalquila, preferencialmente isopropila, isobutila, verbutila, neopentila, ciclopentila ou ciclohexila.

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

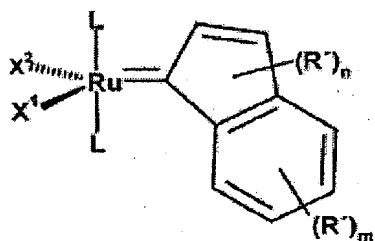


(IV)



(V)

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



(A1)

onde

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

n é igual a 0, 1 ou 2,

m é igual a 0, 1, 2, 3 ou 4 e

- 20 R' é iguais ou diferentes e significam radicais alquila, cicloalquila, alquenila, alquinila, arila, alcóxi, alquenilóxi, alquinilóxi, arilóxi, alcoxycarbonila, alquilamino, alquiltio, ariltio, alquilsulfonila ou alquilsulfonila, podendo todos ser substituídos, conforme o caso, por um ou mais radicais alquila, halogênio, alcóxi, 25 arila ou heteroarila.

O catalisador preferido de fórmula geral (A1) pode ser,

alquinila ou arila

L é um ligante, que tem os mesmos significados que na fórmula (A).

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

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

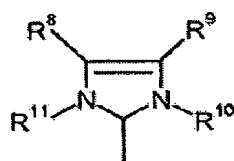
Além disso, vale o fato de que L representa um radical $P(R^7)_3$ na fórmula geral (B), onde R^7 significa alquila de C_6-C_1 , cicloalquila de C_3-C_8 ou arila mutuamente independentes, ou apresenta eventualmente um radical imidazolidina ("W") substituído.

Alquila de C_1-C_6 é, por exemplo, metila, etila, n-propila, isopropila, n-butila, sec-butila, terc-butila, n-pentila, 1-metilbutila, 2-metilbutila, 3-metilbutila, neopentila, 1-etilpropila e n-hexila.

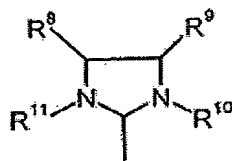
Cicloalquila de C_3-C_8 inclui, por exemplo, ciclopropila, ciclobutila, ciclopentila, ciclohexila, cicloheptila e ciclooctila.

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

O radical imidazolidina (**Im**), em geral apresenta uma estrutura de fórmulas gerais (IIa) ou (IIb),



(IIa)



(IIb)

onde

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

Conforme o caso, um ou mais dos radicais R⁸, R⁹, R¹⁰, R¹¹, independentemente uns dos outros, podem ser substituídos por um ou mais substituintes, de preferência alquila de C₁-C₁₀, cicloalquila de C₃-C₈, alcóxi de C₁-C₁₀ ou arila de C₆-C₂₄ de cadeia reta ou ramificada, onde esses substituintes, por sua vez, podem ser substituídos por um ou mais radicais, de preferência escolhidos do grupo halogênio, especialmente cloro e bromo, alquila de C₁-C₅, alcóxi de C₁-C₅ e fenila.

Em uma modalidade preferida do processo da invenção, são utilizados catalisadores de fórmula geral (B), onde R⁸ e R⁹ são, independente um do outro, hidrogênio, arila de C₆-C₂₄, com especial preferência fenila, alquila de C₁-C₁₀ de cadeia reta ou ramificada, com especial preferência propila ou butila, ou formam juntos, com inclusão dos átomos de carbono aos quais eles estão ligados, um radical cicloalquila ou arila, onde todos os radicais supramencionados podem, por sua vez, ser substituídos por um ou mais radicais adicionais selecionados do grupo que consiste em alquila de C₁-C₁₀ de cadeia reta ou ramificada, alcóxi de C₁-C₁₀, arila de C₆-C₂₄ e um grupo funcional selecionado do grupo que consiste em hidróxi, tiol, tioéter, cetona, aldeído, éster, éter, amina, imina, amida, nitro, ácido carbônico, dissulfeto, carbonato,

isocianato, carbodiimida, carboalcóxi, carbamato e halogênio.

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

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

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

Os radicais imidazolidina (Im) preferidos possuem as estruturas (IIIa-III f) já mencionadas para a fórmula geral (A).

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

Os supracitados radicais X^1 e X^2 podem ainda ser substituídos por um ou mais radicais, por exemplo, halogênio, de preferência flúor, alquila de C_1-C_{10} , alcóxi de C_1-C_{10} ou

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

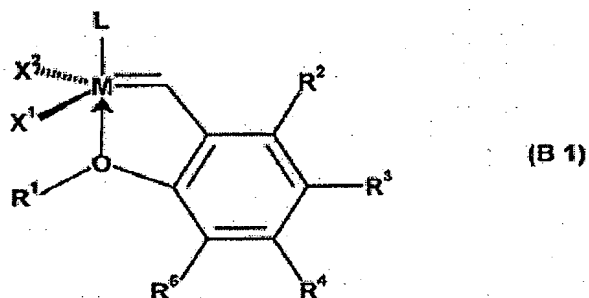
todos eles ser opcionalmente substituídos por uma ou mais radicais alquila de C_1-C_{30} , alcóxi de C_1-C_{20} , halogênio, arila de C_6-C_{24} ou heteroarila.

Em uma modalidade particularmente preferida, R^2 , R^3 , R^4 , R^5 são iguais ou diferentes e estão para nitro, alquila de C_1-C_{30} de cadeia reta ou ramificada, cicloalcóxi de C_5-C_{20} , alcóxi de C_1-C_{20} de cadeia reta ou ramificada ou arila de C_6-C_{24} , de preferência fenila ou naftila. Os radicais alquila de C_1-C_{30} e alcóxi de C_1-C_{20} podem, opcionalmente, ser interrompidos com uma ou mais ligações duplas ou triplas ou um ou mais heteroátomos, de preferência oxigênio ou nitrogênio.

Além disso, dois ou mais dos radicais R^2 , R^3 , R^4 e R^5 podem ser ligados em ponte através de estruturas alifáticas ou aromáticas. R^3 e R^4 , por exemplo, podem formar um anel de fenila condensado, levando-se em conta os átomos de carbono aos quais se ligam no anel de fenila de fórmula (B), de modo que resulta uma estrutura total de naftila.

Na fórmula geral (B), o radical R^6 significa um radical alquila, alquenila, alquinila ou arila. De preferência, R^6 significa hidrogênio, um radical alquila de C_1-C_{30} , alquinila de C_2-C_{20} ou arila de C_6-C_{24} . R^6 é, preferencialmente, hidrogênio.

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



onde

M , L , X^1 , X^2 , R^1 , R^2 , R^3 , R^4 e R^5 podem possuir os significados gerais, preferenciais e especialmente preferenciais para a fórmula geral (B),

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

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

M é rutênio,

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

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

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

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

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

M é rutênio,

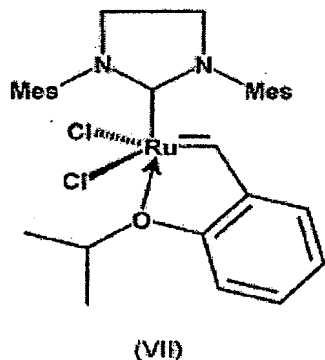
X¹ e X² significam ao mesmo tempo cloro

20 R¹ é um radical isopropila,

R², R³, R⁴, R⁵ significam hidrogênio

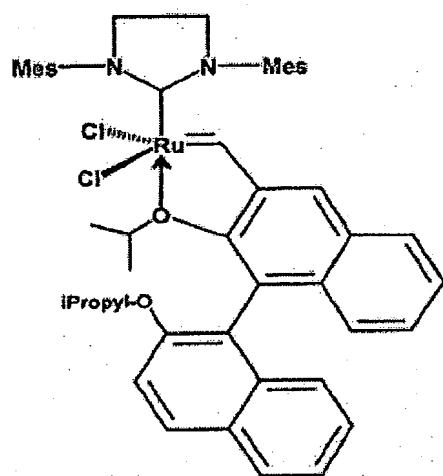
L representa, em cada caso, um radical imidazolidina substituído de fórmula (IIa) ou (IIb), onde os radicais R⁸, R⁹, R¹⁰, R¹¹ podem possuir os significados gerais e
25 preferenciais já mencionados.

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

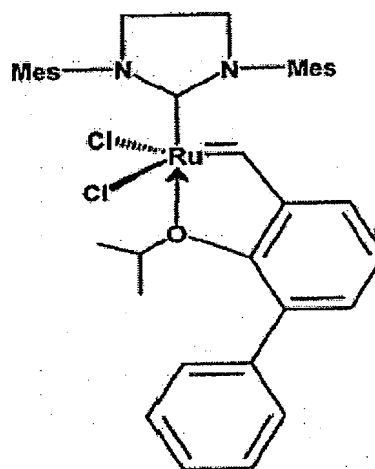


Na literatura, o catalisador (VII) também é chamado de "catalisador Hoveyda".

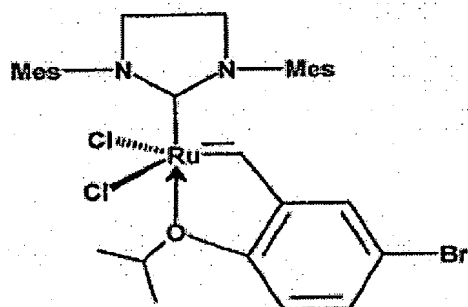
5 Também são adequados os catalisadores abrangidos pela fórmula estrutural geral (B1) e que possuem uma das fórmulas seguintes (VIII), (IX), (X), (XI), (XII), (XIII), (XIV) e (XV), onde Mes significa, em cada caso, 2,4,6-trimetilfenila.



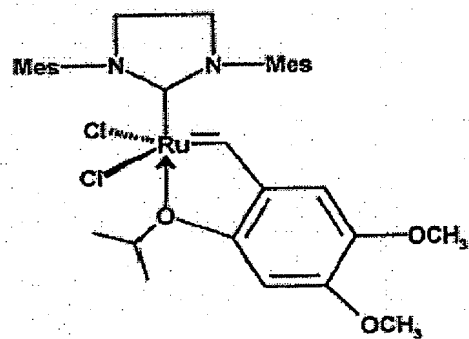
(VIII)



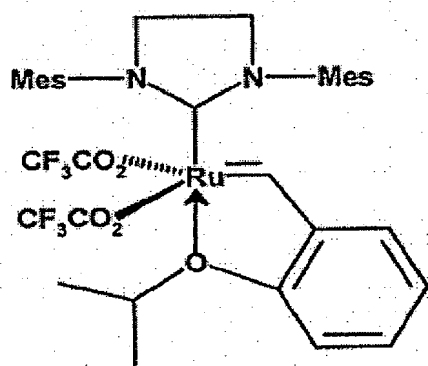
(IX)



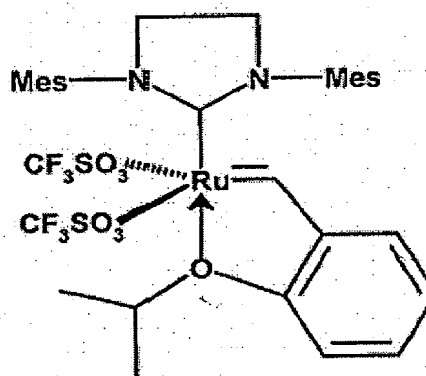
(X)



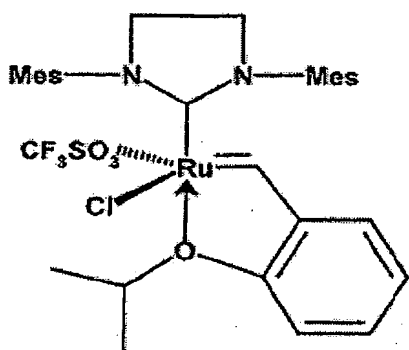
(XI)



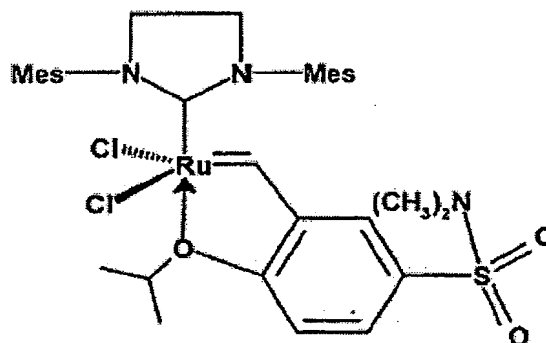
(XII)



(XIII)

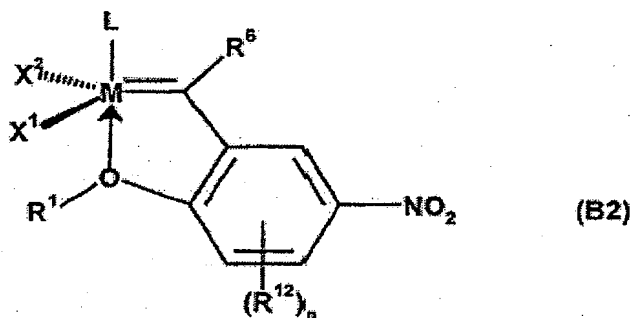


(XIV)



(XV)

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



(B2)

5 onde

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

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

n é igual a 0, 1, 2 ou 3.

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

Especialmente preferido é o uso de catalisadores de fórmula geral (B2), onde

M representa rutênio,

X¹ e X² são, ao mesmo tempo, halogênio, especialmente cloro ao mesmo tempo

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

ramificada,

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

n é igual a 0, 1, 2 ou 3,

5 R^6 significa hidrogênio e

L possui os significados atribuídos à fórmula geral (B)

Tem especial preferência a utilização de catalisadores de fórmula geral (B2), onde

M representa rutênio,

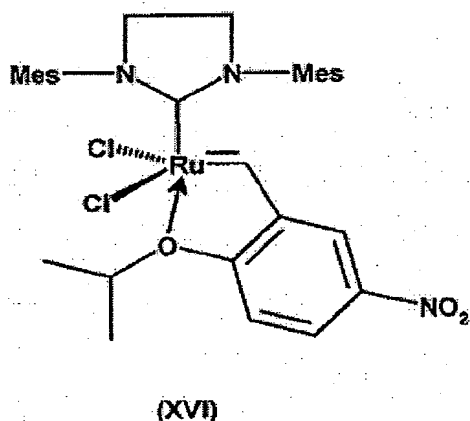
10 X^1 e X^2 significam, simultaneamente, cloro

R^1 é um radical isopropila,

n é igual a 0 e

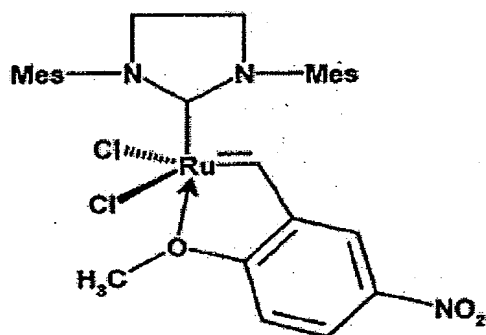
L representa um radical imidazolidina substituído de fórmulas (IIa) ou (IIb), onde R^8 , R^9 , R^{10} , R^{11} são iguais
15 diferentes e podem possuir todos os significados gerais e preferenciais de L nos catalisadores de fórmula geral (B1).

Mostra-se especialmente adequada também a utilização de um catalisador de fórmula geral (B2) e estrutura (XVI).



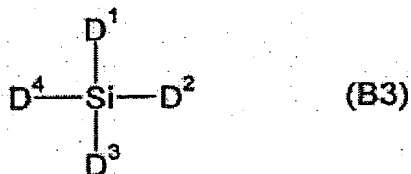
20 Na literatura, o catalisador (XVI) também é chamado de "catalisador Grela".

Outro catalisador adequado para o processo da invenção, de fórmula geral (B2), tem a estrutura (XVII), na qual Mes é, conforme o caso, 2,4,6-trimetilfenila.



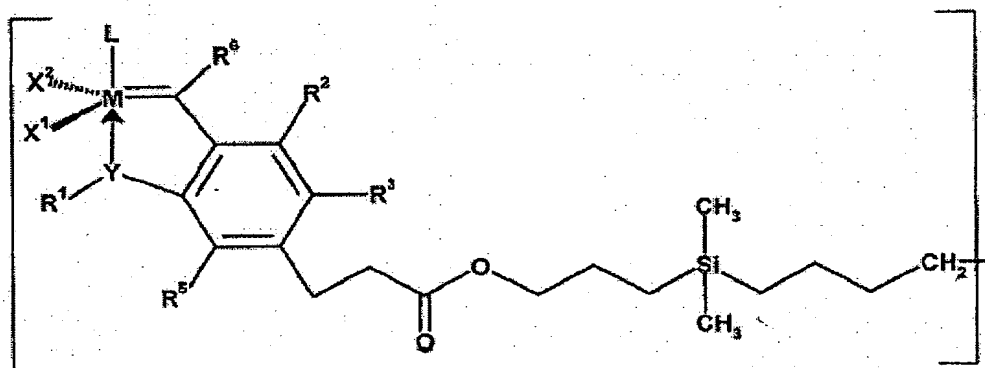
(XVII)

Em outra modalidade alternativa do processo da invenção, são utilizados **catalisadores de fórmula geral (B3)** organizados de forma dendrítica,



5

onde D¹, D², D³ e D⁴ representam, respectivamente, uma estrutura com a fórmula geral (XVIII) descrita abaixo, a qual se encontra ligada ao silício da fórmula (B3) pelo grupo metileno mostrado à direita



(XVIII)

10

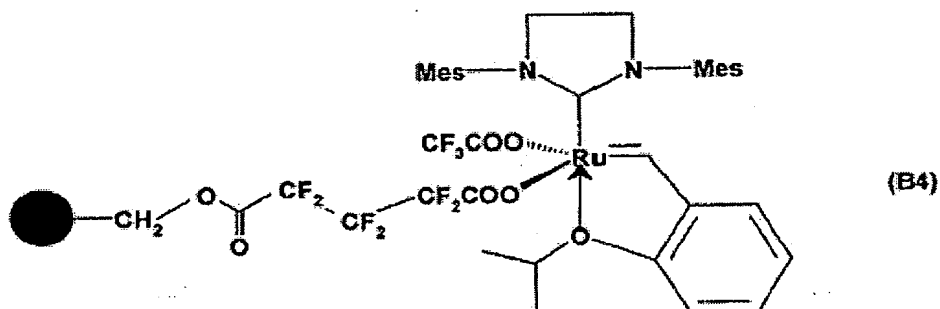
onde

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

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

15

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



onde o símbolo



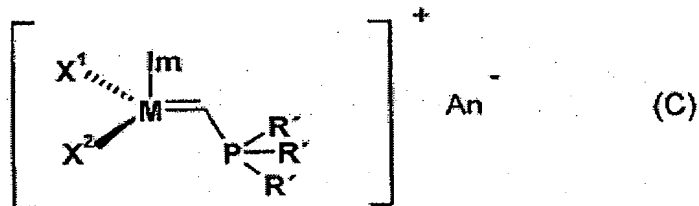
é um veículo.

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

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

Todos os catalisadores anteriores do tipo principal (B) podem ser utilizados tanto como tal na mistura de reação da metátese de NBR quanto aplicados em um veículo fixo e imobilizados. Esses materiais são indicados como fases ou veículos fixos, os quais são por um lado inertes em à mistura de reação da metátese e, por outro lado, não afetam a atividade do catalisador. Para a imobilização são indicados, por exemplo, metais, vidro, polímeros e cerâmica, pelotas de poliméricas orgânicas ou sóis-géis inorgânicos, além de negros de fumo, ácido silício, silicatos, carbonato de cálcio e sulfato de bário.

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



onde

M significa rutênio ou ósmio,

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

5 R' são iguais ou diferentes e representam radicais orgânicos,

Im representa um radical imidazolidina substituído, conforme o caso e

A representa um ânion.

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

X^1 e X^2 podem, na fórmula geral (C), ter os mesmos significados gerais, preferenciais e especialmente preferenciais que nas fórmulas (A) e (B).

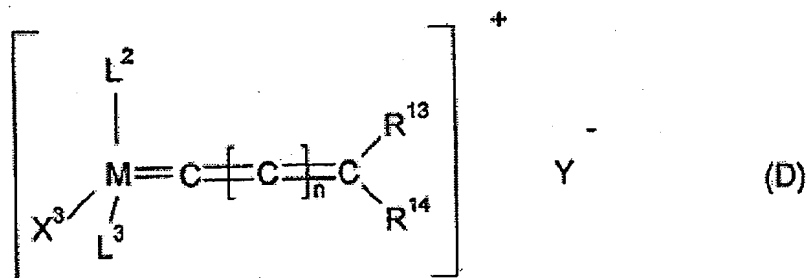
15 O radical imidazolidina (IM) normalmente apresenta uma estrutura de fórmulas gerais (IIa) ou (IIb), que foram mencionadas para o tipo de catalisador de fórmulas (A) e (B) e pode também possuir todas as estruturas nele preferidas, em particular as fórmulas (IIIa)-(IIIf).

20 Os radicais R' são, na fórmula geral (C), iguais ou diferentes e representam um radical alquila C_1 - C_{30} de cadeia reta ou ramificada, cicloalcóxi de C_5 - C_{30} ou arila, onde os radicais alquila de C_1 - C_{30} , conforme o caso, podem ser interrompidos por uma ou mais ligações duplas ou triplas ou
25 um ou mais heteroátomos, de preferência oxigênio ou nitrogênio.

Arila inclui um radical aromático com 6 a 24 átomos de carbono formadores. Como radicais aromáticos carbocíclicos mono, bi ou tricíclicos preferidos com 6 a 10 átomos de
30 carbono formadores são conhecidos, por exemplo, fenila, bifenila, naftila, fenantrenila ou antracenila.

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

35 Também adequados para uso no processo da invenção são os catalisadores de fórmula geral (D)



onde

M significa ósmio ou rutênio,

R^{13} e R^{14} , independentes um do outro, significam

5 hidrogênio, alquila de C_1-C_{20} , alquenila C_2-C_{20} , alquinila de C_2-C_{20} , arila de C_6-C_{24} , carboxilato de C_1-C_{20} , alcóxi de C_1-C_{20} , alquenilóxi de C_2-C_{20} , alquinilóxi C_2-C_{20} , arilóxi de C_6-C_{24} , alcoxicarbonila de C_2-C_{20} , alquiltio de C_1-C_{20} , alquilsulfonila de C_1-C_{20} ou alquilsulfinila de C_1-C_{20}

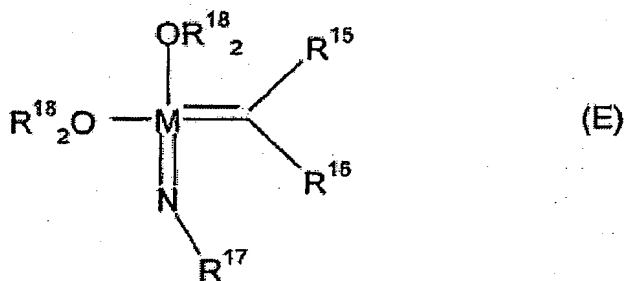
10 X^3 é um ligante aniônico,

L^2 é um ligante neutro em ligação com π , independentemente de ser mono ou policíclico,

L^3 é um ligante do grupo fosfina, fosfina sulfonada, fosfina fluorada, fosfina funcionalizada com até três grupos
15 aminoalquila, amonioalquila, alcoxialquila, alcoxicarbonilalquila, hidrocarbonilalquila, hidroxialquila ou cetoalquila, fosfitas, fosfinitas, fosfonitas, fosfoaminas, arsinas, estibinas, éteres, aminas, amidas, iminas, sulfóxidos, tioéteres e piridinas,

20 Y^- é um ânion não não-coordenado e
 n é 0, 1, 2, 3, 4 ou 5.

Em outra modalidade do processo da invenção, pode ser utilizado um **catalisador de fórmula geral (E)**,

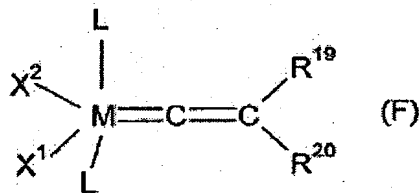


M^2 significa molibdênio ou tungstênio,

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

R^{17} e R^{18} são iguais ou diferentes e representam um radical alquila de C_1-C_{20} substituída ou substituída por halogênio, arila de C_6-C_{24} , aralquila de C_6-C_{30} ou análogos dos mesmos contendo silício.

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



onde

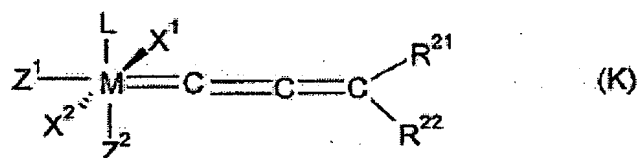
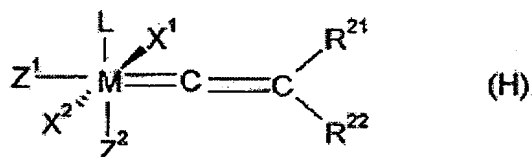
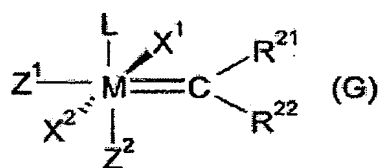
M significa ósmio ou rutênio

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

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

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

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



onde

M significa ósmio ou rutênio

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

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

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

R^{21} e R^{22} , independentemente um do outro, significam hidrogênio, alquila, cicloalquila, alquenila, alquinila, arila, carboxilato, alcóxi, alquenilóxi, alquinilóxi, arilóxi, alcóxicarbonila, alquilamino, alquiltio, 15 alquilsulfonila ou alquilsulfinila, que podem ser substituídos opcionalmente por um ou mais radicais escolhidos dentre alquila, halogênio, alcóxi, arila ou heteroarila.

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

Z^1 e Z^2

25 Nos sistemas de catalisador da invenção são utilizados catalisadores de fórmulas gerais (G), (H) e (K), onde Z^1 e Z^2

são iguais ou diferentes e representam doadores neutros de elétrons. Estes ligantes, em geral, têm fraca coordenação.

Tipicamente, trata-se de grupos heterocíclicos substituídos opcionais. Neste caso, pode-se fazer referência a grupos monocíclicos com cinco ou seis membros com 1 a 4, de preferência de 1 a 3 e, com especial preferência, 1 ou 2 heteroátomos ou a estruturas bi ou policíclicas de 2, 3, 4 ou 5 desses grupos monocíclicos com cinco ou seis membros, onde todos os grupos acima referidos podem ser opcionalmente substituídos por um ou mais radicais alquila, de preferência alquila de C₁-C₁₀, cicloalquila, de preferência cicloalquila de C₃-C₈, alcóxi, de preferência alcóxi de C₁-C₁₀, halogênio, especialmente cloro e bromo, arila, de preferência arila de C₆-C₂₄, ou heteroarila, de preferência heteroarila de C₅-C₂₃, que, respectivamente, podem também ser substituídos por um ou mais grupos, de preferência selecionados a partir do grupo composto de halogênio, especialmente cloro e bromo, alquila de C₁-C₅, alcóxi de C₁-C₅ e fenila.

Exemplos de Z¹ e Z² compreendem heterociclos contendo nitrogênio, tais como piridinas, piridazinas, bipyridinas, pirimidinas, pirazinas, pirazolidinas, pirrolidinas, piperazinas, indazóis, quinolinas, purinas, acridinas, bisimidazóis, picoliliminas, imidazolidinas e pirróis.

Z¹ e Z² e podem também estar ligados em ponte sob a formação de uma estrutura cíclica. Neste caso, trata-se de um único ligante de duas bidentados.

L

Nos catalisadores de fórmulas gerais (G) (H) e (K), L pode adotar os mesmos significados que L na fórmula geral (B).

R²¹ e R²²

Nos catalisadores de fórmulas gerais (G) (H) e (K), R²¹ e R²² são iguais ou diferentes e significam alquila, de preferência alquila de C₁-C₃₀, com especial preferência alquila de C₁-C₂₀, cicloalquila, de preferência cicloalquila de C₃-C₂₄, com especial preferência cicloalquila de C₃-C₂₀,

alquenila, de preferência alquenila C_2-C_{20} , com especial preferência alquenila de C_2-C_{16} , alquinila, de preferência alquinila de C_2-C_{20} , com especial preferência alquinila de C_2-C_{16} , arila, de preferência arila de C_6-C_{24} , carboxilato, de preferência carboxilato de C_1-C_{20} , alcóxi, de preferência alcóxi de C_1-C_{20} , alquenilóxi, de preferência alquenilóxi de C_2-C_{20} , alquinilóxi, de preferência alquinilóxi de C_2-C_{20} , arilóxi, de preferência arilóxi de C_6-C_{24} , alcoxicarbonila, de preferência alcoxicarbonila de C_2-C_{20} , alquilamino, de preferência alquilamino, alquilamino de C_1-C_{30} , alquiltio, de preferência alquiltio de C_1-C_{30} , ariltio, de preferência ariltio de C_6-C_{24} , alquilsulfonila, de preferência alquilsulfonila C_1-C_{20} ou alquilsulfinila, de preferência alquilsulfinila de C_1-C_{20} , onde os substituintes citados podem ser substituídos por um ou mais radicais alquila, halogênio, alcóxi, arila ou heteroarila.

X^1 e X^2

Nos catalisadores de fórmulas gerais (G), (H) e (K), X^1 e X^2 são iguais ou diferentes e podem ter os mesmos significados gerais, preferenciais e particularmente preferenciais de X^1 e X^2 na fórmula geral (A).

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

M é rutênio,

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

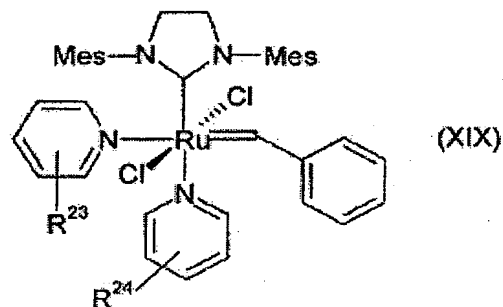
R^1 e R^2 são iguais ou diferentes, e representam grupos monocíclicos de 5 ou seis membros com 1 a 4, de preferência de 1 a 3 e, especialmente, 1 ou 2 heteroátomos, ou estruturas bi ou policíclicas de 2, 3, 4 ou 5 desses grupos monocíclicos de 5 ou seis membros, onde as todos os grupos já referidos podem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

heteroarila de C5-C23.

R^{21} e R^{22} são iguais ou diferentes e representam alquila de C₁-C₃₀, cicloalquila de C₃-C₂₀, alquenila de C₂-C₂₀, alquinila de C₂-C₂₀, arila de C₆-C₂₄, carboxilato de C₁-C₂₀, alcóxi de C₁-C₂₀, alquenilóxi de C₂-C₂₀, alquinilóxi de C₂-C₂₀, arilóxi de C₆-C₂₄, alcoxicarbonila de C₂-C₂₀, alquilamino de C₁-C₃₀, alquiltio de C₁-C₃₀, ariltio de C₅-C₂₄, alquilsulfonila de C₁-C₂₀, alquilsulfinila de C₁-C₂₀ e

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

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



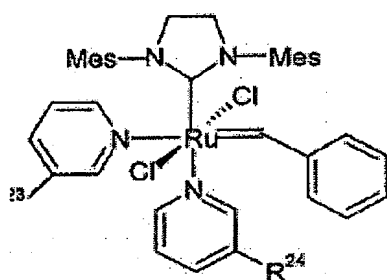
onde

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

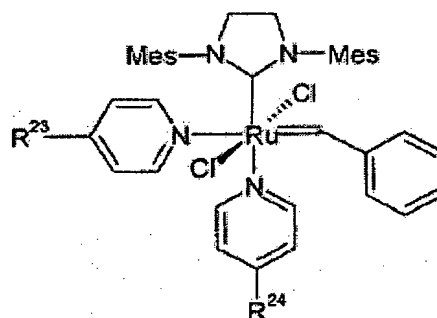
Os supracitados radicais alquila de C₁-C₂₀, heteroalquila de C₁-C₂₀, haloalquila de C₁-C₁₀, alcóxi de C₁-C₁₀, arila C₆-C₂₄, de preferência fenila, formila, nitro, heterociclos de nitrogênio, de preferência piridina, e piperidina, pirazina, carboximetilcelulose, alquilcarbonila, halocarbonila, carbamoila, tiocarbomoila, carbamido, tioformil, aminoácidos,

trialquilsilila e trialcoxisilila podem, por sua vez, ser substituídos por um ou mais radicais halogênio, preferencialmente flúor, cloro e bromo, alquila de C1-C5, alcóxi de C1-C5 ou fenila.

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



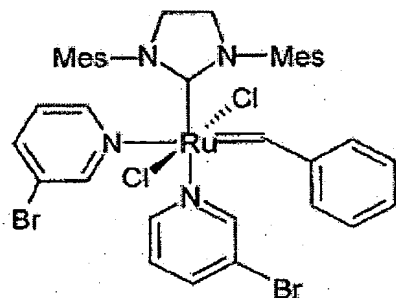
(XIXa)



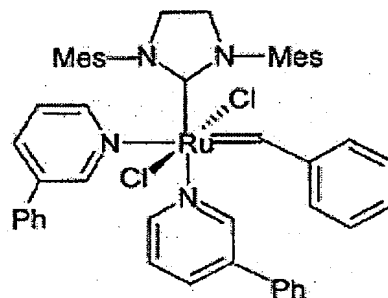
(XIXb)

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

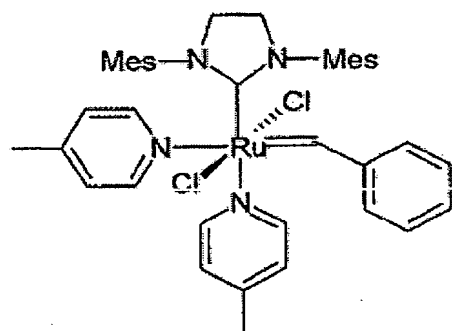
Outros catalisadores adequados, de acordo com as fórmulas gerais (G), (H) e (K), têm a seguinte formas estruturais (XX)-(XXXI), onde Mes é 2,4,6 trimetilfenila.



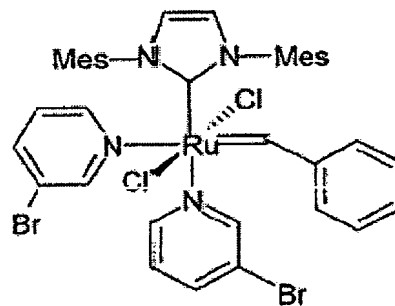
(XX)



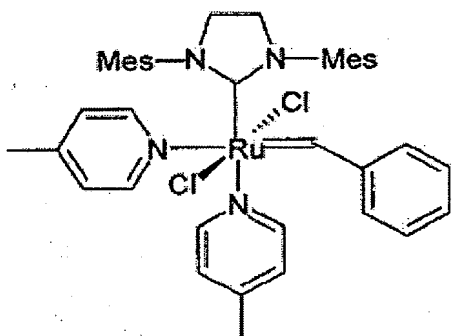
(XXI)



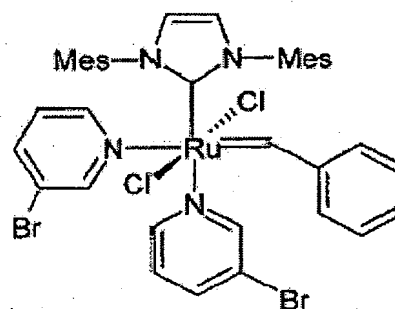
(XXII)



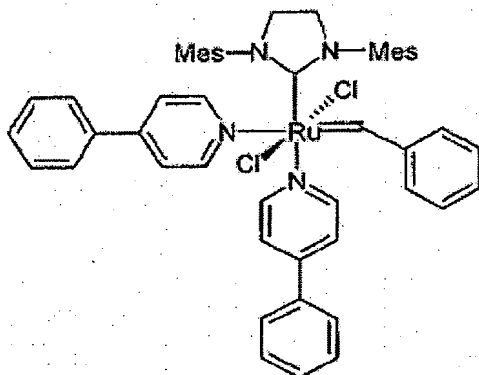
(XXIII)



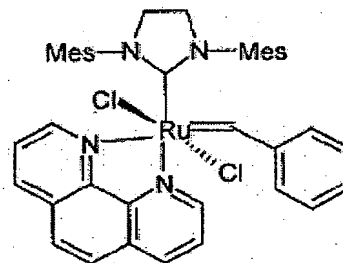
(XXIV)



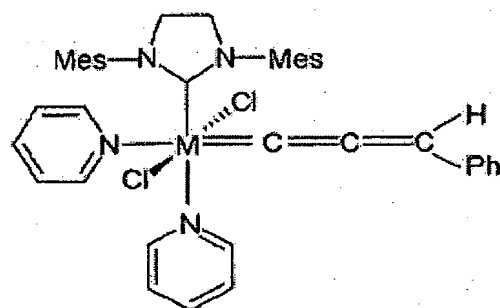
(XXV)



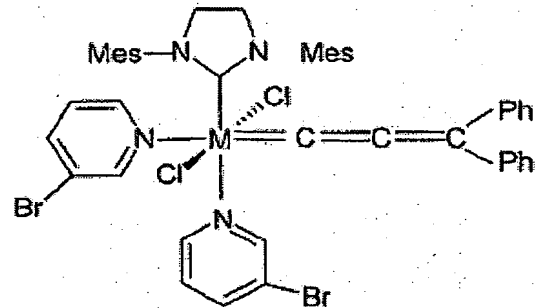
(XXVI)



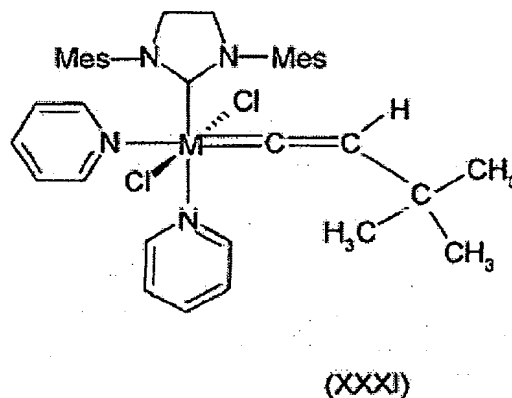
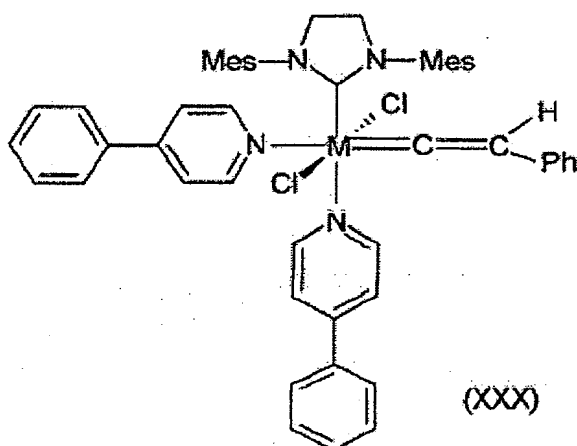
(XXVII)



(XXVIII)



(XXIX)



Para o uso do processo segundo a invenção, o composto de fórmula geral (I) pode ser dado em uma solução ou uma dispersão ou também em uma solução ou uma dispersão para o catalisador de metátese e esta mistura ser colocada posteriormente em contato com a borracha nitrílica. Alternativamente, o composto de fórmula geral (I) pode ser acrescentado também diretamente em uma solução da borracha nitrílica a ser formada, que também é adicionado ao catalisador de da metátese.

Como um solvente ou dispersante, ao qual se acrescenta o composto de fórmula geral (I) ao catalisador ou à sua solução, podem ser utilizados todos os solventes conhecidos. Para garantir a eficácia do composto de fórmula geral (I), não é absolutamente necessário que a ligação de fórmula geral (I) no solvente tenha uma solubilidade significativa. Soluções/ dispersões preferidos incluem, sem limitação, acetona, benzeno, clorobenzeno, clorofórmio, ciclohexano, diclorometano, dioxano, dimetilformamida, dimetilacetamida, metilsulfonilmetano, dimetilsufóxido, metila, tetrahidrofurano, tetrahidropirano e tolueno. A preferência é para soluções/dispersões inertes ao catalisador de metátese.

No processo da invenção, o catalisador de metátese e o composto de fórmula geral (I) são empregados em uma relação molar de metátese catalisador para composto de fórmula geral (I) de 1:1 a 1:1000, preferencialmente 1:100 a 1:1, com especial preferência 1:25 a 1:1.

A quantidade na qual o composto de fórmula geral (I) relacionado à borracha nitrílica a ser empregada fica em uma faixa de 0,0005 phr a 5 phr, preferencialmente 0,005 phr a 2,5 phr (phr = partes por peso para 100 partes em peso de
5 borracha).

A quantidade do catalisador de metátese relacionado à borracha nitrílica a ser empregada depende da natureza e da atividade do catalisador especial. Essa quantidade de catalisador a ser empregado se encontra em uma faixa de
10 0,0005 phr a 5 phr, preferencialmente 0,005 phr a 2,5 phr (phr = partes por peso para 100 partes em peso de borracha).

A metátese da NBR é realizada na ausência ou na presença de uma co-olefina. Nisto têm preferência uma olefina de cadeia reta ou ramificada de C_2-C_{16} . São adequados, por
15 exemplo, etileno, propileno, isobuteno, estireno, 1-hexeno ou 1-octeno. Tem preferência o 1-hexeno ou 1-octeno. Se a co-olefina for líquida (como 1-hexeno), a quantidade de co-olefinas preferida fica em uma faixa de 0,2-20% do peso referente à NBR. Se a co-olefina for um gás, como etileno, a
20 quantidade de co-olefina é escolhida de forma a ajustar a pressão do recipiente de reação à temperatura ambiente na faixa de 1×10^5 Pa - 1×10^7 Pa, de preferência em uma pressão na faixa de $5,2 \times 10^5$ Pa a 4×10^6 Pa.

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

A concentração de borracha nitrílica utilizada na
35 mistura de reação de metátese não é crítica, mas é preciso cuidar para que a reação não seja influenciada negativamente

por uma viscosidade demasiadamente alta da mistura de reação e pelos problemas disso decorrentes. A preferência é a concentração de NBR na mistura de reação de 1 a 25% em peso, especialmente na faixa preferida de 5 a 20% em peso de toda a
5 mistura de reação.

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

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

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

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

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

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

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

Além do dieno conjugado e da nitrila α - β -insaturada, podem ser utilizados um ou mais dos monômeros
35 copolimerizáveis conhecidos dos versados na técnica como, por exemplo, um, ácidos mono ou dicarbônicos α - β -insaturados,

seus ésteres ou amidas. Como ácidos mono ou dicarbônicos α - β -insaturados são preferidos os ácidos fumárico, maléico, acrílico e metacrílico. Como ésteres de ácidos mono ou dicarbônicos α - β -insaturados, preferencialmente alquilésteres e alcoxilésteres. Especialmente preferidos são os alquilésteres de ácidos carbônicos α - β -insaturados como metacrilato, etilacrilato, butilacrilato, butilmetracrilato, 2-etilhexilacrilato, 2-etilhexilmetacrilato, e octilacrilato. Alcoxialquilésteres preferidos ácidos carbônicos α - β -insaturados são metoxietil(met)acrilato, etoxietil(met)acrilato, e metoxietil(met)acrilato. também são utilizadas misturas de alquilésteres, como, por exemplo, com alcoxialquilésteres tais como os citados.

A quantidade de um dieno conjugado e de nitrila α - β -insaturada nos polímeros de NBR para usar pode variar em muitos domínios. A proporção de dieno conjugado ou do total do dieno conjugado fica tipicamente na faixa de 40 a 90% em peso, de preferência na faixa de 60 a 85% do peso total do polímero. A proporção da nitrila α - β -insaturada ou do total de nitrila α - β -insaturada fica geralmente a 10 a 60% em peso, de preferência 15 a 40% em peso, calculada sobre o montante total do polímero. As proporções de monômeros totalizam respectivamente 100% em peso. Os monômeros adicionais podem ser utilizados em quantidades de 0 a 40% em peso, de preferência a de 0,1 a 40% em peso, com especial preferência 1 a 30% peso, calculada sobre o montante total do polímero. Neste caso, as quantidades correspondentes do dieno conjugado e/ou da(s) nitrila(s) α - β -insaturada(s) são substituídas pelas quantidades dos monômeros complementares, quando as quantidades de todos os monômeros totalizam 100 % em peso.

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

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

Lanxess Deutschland GmbH.

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

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

As borrachas nitrílicas obtidas segundo o processo de metátese da invenção metátese possuem uma viscosidade Mooney (ML 1 +4 a 100 ° C) na faixa de 5 a 30, de preferência 5 a 20. Isto corresponde a um peso molecular médio M_w na faixa de 10.000 - 100.000, de preferência na faixa de 10.000-80.000. As borrachas nitrílicas obtidas também possuem uma polidispersidade $PDT = M_w/M_n$, sendo M_n com peso molecular relativo, na faixa de 1,4 a 4,0, de preferência na faixa de 1,5 - 3.

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

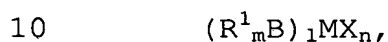
É possível realizar a hidrogenação com o uso de catalisadores de hidratação homogêneos ou heterogêneos. Também é possível a hidrogenação in situ, ou seja, no mesmo recipiente de reação onde anteriormente a metátese de degradação ocorreu, sem a necessidade de isolar as nitrilas degradadas. O catalisador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

Os catalisadores utilizados geralmente à base de ródio, rutênio ou titânio, mas também platina, irídio, paládio, rênio, rutênio, ósmio, cobalto, cobre ou como metal ou, de preferência sob a forma de compostos metálicos (vide US-A -

3700637, DE-A-25 39 132, PE-A-0 134 023, DE-OS-35 41 689, DE-OS-35 40 918, PE-A-0 298 386, DE-OS-35 29 252 DE-OS-34 33 392, EUA-A-4464515 e US A-4503196).

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

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



onde M é rutênio ou ródio, R1 iguais ou diferentes, e um grupo alquila de C₁-C₈, um grupo cicloalquila de C₄-C₈, um grupo arila de C₆-C₁₅ ou um grupo aralquila de C₇-C₁₅. B é fósforo, arsênio, enxofre ou um grupo sulfóxido S=O, X é
15 hidrogênio ou um ânion, de preferência halogênio e, com especial preferência, cloro e bromo, l é 2,3 ou 4, m é 2 ou 3 e n é 1, 2 ou 3, de preferência 1 ou 3. Preferidos são catalisadores tris(trifenilfosfin)-ródio (I)-cloreto de tris(trifenilfosfin)-ródio (III) e cloreto de
20 tris(dimetilsulfoxido)-ródio (III) e cloreto de tetraquis (trifenilfosfin)-ródio-hidreto a fórmula (C₆H₅)₃P)4RhH e os compostos correspondentes, em que a trifenilfosfina no todo ou em parte é substituída por triciclohexilfosfina. O catalisador pode ser usado em pequenas quantidades. Uma
25 quantidade na faixa de 0,01-1% em peso, de preferência na faixa de 0,03-0,5% em peso e, particularmente preferida, na faixa de 0,1-0,3% em relação ao peso do peso do polímero é adequada.

Geralmente é sensato utilizar o catalisador juntamente
30 com um co-catalisador, que é um ligante de fórmula R¹_mB, sendo R¹, m e B é o catalisador para os já mencionados significados. Preferencialmente, m é igual a 3, B é fósforo e os radicais R¹ podem ser iguais ou diferentes. Preferência é para os co-catalisadores com trialquila, tricicloalquila,
35 trial, triaralquila, diaril-monoalquil, diaril-monocicloalquil, Dialkyi-monoaril, Dialquil-monocicloalquil,

Dicicloalquil-monoaril ou Dicicloalquil-monoaril.

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

A realização prática desta hidrogenação é conhecida dos versados na técnica da US A-6.683.136. Ela ocorre normalmente, o que leva a borracha nitrílica a ser hidratada em um solvente como o tolueno ou monoclorobenzeno a uma temperatura entre 100 a 150 ° C e uma pressão na faixa de 50 a 150 bar de 2 a 10 h com hidrogênio.

Sob hidrogenação entende-se, no contexto desta invenção, converter os resultados das duplas ligações de borracha de nitrila de saída existentes por pelo menos, 50%, de preferência 70-100%, particularmente preferida 80-100%.

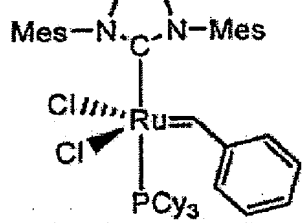
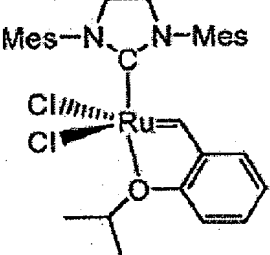
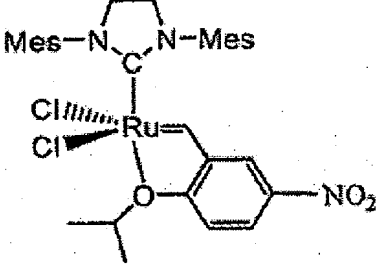
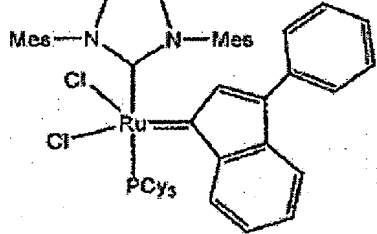
Quando se utilizam catalisadores heterogêneos, são tipicamente catalisadores à base de paládio, por exemplo, a carvão, ácido silícico, carbonato de cálcio ou sulfato de bário.

Depois da hidrogenação obtém-se uma nitrila hidratada com uma viscosidade Mooney (ML 1 +4 a 100 ° C), medida de acordo com a norma ASTM D 1646, na faixa de 10 - 50, de preferência 10 a 30. Isto corresponde a um peso molecular relativo Mw na faixa de 2.000 - 400.000 g / mol, de preferência na faixa de 20.000 - 200.000. As borrachas nitrílicas hidratadas têm também polidispersidade PDI =

Mw/Mn, sendo Mw o peso molecular e Mn o peso molecular relativo, na faixa de 1 a 5, e de preferência no intervalo de 1,5 a 3.

EXEMPLOS

5 Na sequência do ensaio foram usadas estas séries de catalisadores:

Nome do catalisador	Estrutura – Fórmula	Peso molecular [g/mol]	Fonte
Catalisador Grubbs-II		848,33	Firma Materia / Pasadena; USA
Catalisador Grubbs-Hoveyda		626,14	Firma Materia / Pasadena; USA
Catalisador Grela		671,13	Herstellung gemäß j. Org. Chem., 2004, 69, 6894-6896
Catalisador Nolan		949,37	Umicore S.A. / Brüssel, Belgien

Para os experimentos foram usados aditivos orgânicos de catalisador de Acros Organics:

Nome do suplemento de catalisador	Estrutura – Fórmula	Peso molecular [g/mol]
Tetra-iso-propoxititanato	Ti(OC3H7)4	284,26
Tetra-terc-butoxititanato	Ti(OC4H9)4	340,33
Tetra-n-butoxititanato	Ti(OC4H9)4	340,35
Tetraetoxititanato	Ti(OC2H5)4	228,13

Tetraetoxiniobdato	Nb(OC ₂ H ₅) ₅	318,21
Tetraetoxitantalato	Ta(OC ₂ H ₅) ₅	406,25
Tetra-terc-butoxizirconato	Zr(OC ₂ H ₅) ₄	383,68

Borracha nitrílica usada:

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

Teor de acrilonitrila: 34,6% em peso

Viscosidade Mooney (ML 1+4 @ 100°C): 33 unidades Mooney

Umidade residual: 0,9% em peso

10 M_w : 204.000 g/mol

M_n : 89.000 g/mol

PDI (M_w/M_n): 2,3

Realização da metátese:

Para realizar a metátese, a borracha nitrílica foi
15 dissolvida por 12 horas em clorobenzol (12% em peso; as indicações de quantidade de borracha de nitrila e benzol estão indicadas nas tabelas de séries de ensaios constantes a seguir). Em seguida foram acrescentados, um após o outro, 1-hexeno, os respectivos ácidos Lewis e o catalisador. A
20 temperatura de reação foi de 20°C. A interrupção da reação de metátese ocorreu com éter de etilvinila por pelo menos 30 minutos.

Preparação do teste de GPC:

Para realizar a determinação do peso molecular com GPC,
25 foram dissolvidas amostras de 100 mg da borracha de nitrila obtida depois da metátese em 3,5 ml de N,N'-dimetilacetamida (com LiBr estabilizado, 0,075M). Posteriormente, foi realizada a filtragem com o auxílio de um filtro de injeção (porosidade de 0,2µm).

30 **Medição GPC:**

Bomba: Waters mod. 510

Detector de RI: Waters, modelo 410, refractômetro diferencial

Vazão: 1 ml/min

Eluente: N,N'-dimetilacetamida

Temperatura: 80°C

5 Coluna: 2x resipores 300x7,5mm, porosidade de 3µm

Padrão de calibração: PS (Polymer Standard Service); com massa molecular de 960 a 6×10^5 g/mol.

Visão geral do desempenho do teste série

Teste de série	Catalisador	Suplemento	Molar (catalisador:suplemento)
1.1	Grubbs-II	-	-
1.2	Grubbs-II	Tetra-iso-propoxititanato	1/1000
1.3	Grubbs-II	Tetra-iso-propoxititanato	1/500
1.4	Grubbs-II	Tetra-iso-propoxititanato	1/200
1.5	Grubbs-II	Tetra-iso-propoxititanato	1/70
1.6	Grubbs-II	Tetra-iso-propoxititanato	1/22
1.7	Grubbs-II	Tetra-iso-propoxititanato	1/11
1.8	Grubbs-II	Tetra-iso-propoxititanato	1/5
1.9	Grubbs-II	Tetra-terc-butoxititanato	1/22
1.10	Grubbs-II	Tetra-n-butoxititanato	1/22
1.11	Grubbs-II	Tetraetoxititanato	1/22
1.12	Grubbs-II	Tetraetoxiniobdato	1/22
1.13	Grubbs-II	Tetraetoxitantalato	1/22
1.14	Grubbs-II	Tetra-terc-butoxizirconato	1/22
2.1	Grubbs-Hoveyda	-	-
2.2	Grubbs-Hoveyda	Tetra-iso-propoxititanato	1/22
3.1	Grela	-	-
3.2	Grela	Tetra-iso-propoxititanato	1/22
4.1	Nolan	-	-
4.2	Nolan	Tetra-iso-propoxititanato	1/22

Teste Série 1: Catalisador Grubbs-II

Série 1.1

NBR	Catalisador Grubbs-II		1-hexeno		Suplemento		Tempo [min.]	Mw [kg/mol]	Mn [kg/mol]	PDI
Quant. [g]	Quant. [mg]	Ref. NBR [phr]	Quant. [g]	Ref. NBR [phr]	Arte	Quant. [g]	0	204	89	2,3
							30	91	51	1,8
							60	77	48	1,6
							185	56	36	1,6
40	20	0,05	0,8	2,0	-	-	425	52	29	1,8

Série 1.2

NBR	Catalisador Grubbs-II		1-hexeno		Suplemento		Tempo [min.]	Mw [kg/mol]	Mn [kg/mol]	PDI
Quant. [g]	Quant. [mg]	Ref. NBR [phr]	Quant. [g]	Ref. NBR [phr]	Arte	Quant. [g]	0	204	89	2,3
							30	-	-	-
							60	-	-	-
							185	37	21	1,7
40	20	0,05	0,8	2,0	Ti-(IV)-isopropilato	6,7	425	21	13	1,6

Série 1.3

NBR	Catalisador Grubbs-II		1-hexeno		Suplemento		Tempo [min.]	Mw [kg/mol]	Mn [kg/mol]	PDI
Quant. [g]	Quant. [mg]	Ref. NBR [phr]	Quant. [g]	Ref. NBR [phr]	Arte	Quant. [g]	0	204	89	2,3
							30	-	-	-
							60	-	-	-
							185	37	21	1,8
40	20	0,05	0,8	2,0	Ti-(IV)-isopropilato	3,35	425	22	11	2,0

Série 1.4

NBR	Catalisador Grubbs-II		1-hexeno		Suplemento		Tempo [min.]	Mw [kg/mol]	Mn [kg/mol]	PDI
Quant. [g]	Quant. [mg]	Ref. NBR [phr]	Quant. [g]	Ref. NBR [phr]	Arte	Quant. [g]	0	204	89	2,3
							30	91	42	2,2
							60	64	30	2,1
							185	24	11	2,2
40	20	0,05	0,8	2,0	Ti-(IV)-isopropilato	1,34	425	17	9	1,9

Série 1.5

NBR	Catalisador Grubbs-II		1-hexeno		Suplemento		Tempo [min.]	Mw [kg/mol]	Mn [kg/mol]	PDI
Quant. [g]	Quant. [mg]	Ref. NBR [phr]	Quant. [g]	Ref. NBR [phr]	Arte	Quant. [g]	0	204	89	2,3
							30	-	-	-
							60	72	38	1,9
							185	32	20	1,6
40	20	0,05	0,8	2,0	Ti-(IV)-isopropilato	0,46	425	24	15	1,6

5

Série 1.6

NBR	Catalisador Grubbs-II		1-hexeno		Suplemento		Tempo [min.]	Mw [kg/mol]	Mn [kg/mol]	PDI
Quant. [g]	Quant. [mg]	Ref. NBR [phr]	Quant. [g]	Ref. NBR [phr]	Arte	Quant. [g]	0	204	89	2,3
							30	-	-	-
							60	59	33	1,8
							185	27	15	1,8
40	20	0,05	0,8	2,0	Ti-(IV)-isopropilato	0,15	425	18	11	1,7

Série 1.7

NBR	Catalisador Grubbs-II		1-hexeno		Suplemento		Tempo [min.]	Mw [kg/mol]	Mn [kg/mol]	PDI
Quant. [g]	Quant. [mg]	Ref. NBR [phr]	Quant. [g]	Ref. NBR [phr]	Arte	Quant. [g]	0	204	89	2,3
							30	-	-	-
							60	-	-	-
							185	51	29	1,8
40	20	0,05	0,8	2,0	Ti-(IV)-isopropilato	0,074	425	30	18	1,7

Série 1.8

NBR	Catalisador Grubbs-II		1-hexeno		Suplemento		Tempo [min.]	Mw [kg/mol]	Mn [kg/mol]	PDI
Quant. [g]	Quant. [mg]	Ref. NBR [phr]	Quant. [g]	Ref. NBR [phr]	Arte	Quant. [g]	0	204	89	2,3
							30	-	-	-
							60	76	39	2,0
							185	40	16	2,2
40	20	0,05	0,8	2,0	Ti-(IV)-isopropilato	0,034	425	30	14	2,1

Série 1.9

NBR	Catalisador Grubbs-II		1-hexeno		Suplemento		Tempo [min.]	Mw [kg/mol]	Mn [kg/mol]	PDI
Quant. [g]	Quant. [mg]	Ref. NBR [phr]	Quant. [g]	Ref. NBR [phr]	Arte	Quant. [g]	0	204	89	2,3
							30	-	-	-
							60	72	42	1,7
							185	35	22	1,6
40	20	0,05	0,8	2,0	Ti-(IV)-terc-butilato	0,178	425	23	13	1,7

Série 1.10

NBR	Catalisador Grubbs-II		1-hexeno		Suplemento		Tempo [min.]	Mw [kg/mol]	Mn [kg/mol]	PDI
Quant. [g]	Quant. [mg]	Ref. NBR [phr]	Quant. [g]	Ref. NBR [phr]	Arte	Quant. [g]	0	204	89	2,3
							30	-	-	-
							60	-	-	-
							185	40	22	1,8
40	20	0,05	0,8	2,0	Ti-(IV)-n-butilato	0,178	425	30	16	1,9

Série 1.11

NBR	Catalisador Grubbs-II		1-hexeno		Suplemento		Tempo [min.]	Mw [kg/mol]	Mn [kg/mol]	PDI
Quant. [g]	Quant. [mg]	Ref. NBR [phr]	Quant. [g]	Ref. NBR [phr]	Arte	Quant. [g]	0	204	89	2,3
							30	-	-	-
							60	56	27	2,1
							185	29	14	2,1
40	20	0,05	0,8	2,0	Ti-(IV)-etilato	0,119	425	19	10	1,9

5

Série 1.12

NBR	Catalisador Grubbs-II		1-hexeno		Suplemento		Tempo [min.]	Mw [kg/mol]	Mn [kg/mol]	PDI
Quant. [g]	Quant. [mg]	Ref. NBR [phr]	Quant. [g]	Ref. NBR [phr]	Arte	Quant. [g]	0	204	89	2,3
							30	-	-	-
							60	70	29	2,5
							185	32	16	2,0
40	20	0,05	0,8	2,0	Nb-(IV)-etilato	0,116	425	20	10	1,9

Série 1.13

NBR	Catalisador Grubbs-II		1-hexeno		Suplemento		Tempo [min.]	Mw [kg/mol]	Mn [kg/mol]	PDI
Quant. [g]	Quant. [mg]	Ref. NBR [phr]	Quant. [g]	Ref. NBR [phr]	Arte	Quant. [g]	0	204	89	2,3
							30	-	-	-
							60	71	36	2,0
							185	33	15	2,2
40	20	0,05	0,8	2,0	Ta-(IV)-etilato	0,212	425	22	10	2,1

Série 1.14

NBR	Catalisador Grubbs-II		1-hexeno		Suplemento		Tempo [min.]	Mw [kg/mol]	Mn [kg/mol]	PDI
Quant. [g]	Quant. [mg]	Ref. NBR [phr]	Quant. [g]	Ref. NBR [phr]	Arte	Quant. [g]	0	204	89	2,3
							30	-	-	-
							60	-	-	-
							185	45	23	1,9
40	20	0,05	0,8	2,0	Zr-(IV)-terc-butilato	0,201	425	35	16	2,2

Teste Série 2: Catalisador Grubbs-Hoveyda

Série 2.1

NBR	Catalisador Grubbs-Hoveyda		1-hexeno		Suplemento		Tempo [min.]	Mw [kg/mol]	Mn [kg/mol]	PDI
Quant. [g]	Quant. [mg]	Ref. NBR [phr]	Quant. [g]	Ref. NBR [phr]	Arte	Quant. [g]	0	204	89	2,3
							30	100	48	2,1
							60	83	43	1,9
							185	86	48	1,8
40	8	0,02	0,8	2,0	-	-	425	82	47	1,7

Série 2.2

NBR	Catalisador Grubbs-Hoveyda		1-hexeno		Suplemento		Tempo [min.]	Mw [kg/mol]	Mn [kg/mol]	PDI
Quant. [g]	Quant. [mg]	Ref. NBR [phr]	Quant. [g]	Ref. NBR [phr]	Arte	Quant. [g]	0	204	89	2,3
							30	71	41	1,7
							60	59	34	1,7
							185	54	32	1,7
40	8	0,02	0,8	2,0	Ti-(IV)-isopropilato	0,081	425	51	29	1,8

5

Teste Série 3: Catalisador Grela

Série 3.1

NBR	Catalisador Grela		1-hexeno		Suplemento		Tempo [min.]	Mw [kg/mol]	Mn [kg/mol]	PDI
Quant. [g]	Quant. [mg]	Ref. NBR [phr]	Quant. [g]	Ref. NBR [phr]	Arte	Quant. [g]	0	204	89	2,3
							30	49	34	1,4
							60	48	31	1,6
							185	48	29	1,6
40	15,8	0,040	0,8	2,0	-	-	425	50	29	1,7

Série 3.2

NBR	Catalisador Grela		1-hexeno		Suplemento		Tempo [min.]	Mw [kg/mol]	Mn [kg/mol]	PDI
Quant. [g]	Quant. [mg]	Ref. NBR [phr]	Quant. [g]	Ref. NBR [phr]	Arte	Quant. [g]	0	204	89	2,3
							30	26	16	1,6
							60	22	15	1,5
							185	15	9	1,6
40	15,8	0,0395	0,8	2,0	Ti-(IV)-isopropilato	0,149	425	12	7	1,6

Teste Série 4: Catalisador Nolan

Série 4.1

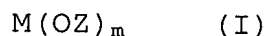
NBR	Catalisador Nolan		1-hexeno		Suplemento		Tempo [min.]	Mw [kg/mol]	Mn [kg/mol]	PDI
Quant. [g]	Quant. [mg]	Ref. NBR [phr]	Quant. [g]	Ref. NBR [phr]	Arte	Quant. [g]	0	204	89	2,3
							60	111	51	2,2
							185	86	45	1,9
40	44,8	0,11	0,8	2,0	-	-	425	86	45	1,9

Série 4.2

NBR	Catalisador Nolan		1-hexeno		Suplemento		Tempo [min.]	Mw [kg/mol]	Mn [kg/mol]	PDI
Quant. [g]	Quant. [mg]	Ref. NBR [phr]	Quant. [g]	Ref. NBR [phr]	Arte	Quant. [g]	0	204	89	2,3
							60	-	-	-
							185	-	-	-
40	44,8	0,11	0,8	2,0	Ti-(IV)- isopropilato	296,5	425	57	31	1,9

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para redução do peso molecular de borracha nitrílica, **caracterizado** pelo fato de que uma borracha nitrílica entra em contato com um catalisador de metátese, referente a um catalisador complexo com base em um metal do 6° ou 8° subgrupo da tabela periódica, que apresente pelo menos um ligante ligado ao metal de forma semelhante ao carbono, assim como com um composto de fórmula geral (I)



onde

M representa um metal de transição do 4°, 5° e 6° subgrupos da tabela periódica de elementos,

m é 4, 5 ou 6,

Z é igual ou diferente e representa um radical linear, ramificado, alifático, cíclico, heterocíclico ou aromático com 1-32 átomos de carbono, o qual pode exibir ainda de 1 a 15 dos heteroátomos trazidos em contato.

2. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que um composto de fórmula geral (I) é utilizado, no qual M significa titânio, zircônio, háfnio, vanádio, nióbio, tântalo, cromo, molibdênio ou tungstênio.

3. Processo, de acordo com a reivindicação 1 ou 2, **caracterizado** pelo fato de que um composto de fórmula geral (I) é usado, no qual Z possui de 1 a 32 átomos de carbono, podendo ainda exibir de 1 a 15 heteroátomos, preferencialmente nitrogênio ou oxigênio, e alquila C₁-C₃₀ de cadeia linear ou ramificada, preferencialmente alquila C₁-C₂₀, com especial preferência para alquila C₁-C₁₂, cicloalquila C₃-C₂₀, preferencialmente cicloalquila C₃-C₁₀, com especial preferência para cicloalquila C₅-C₈, alquenila C₂-C₂₀, preferencialmente alquenila C₂-C₁₈, alquinila C₂-C₂₀, um radical de fórmula geral $(-CHZ^1-CHZ^1-A^2)_p-CH_2-CH_3$, por meio do qual p é um número inteiro de 1 a 10, Z¹ é igual ou diferente e hidrogênio ou metila, preferencialmente os Z₁ localizados em átomos de carbono adjacentes são desiguais, e A²

representa oxigênio, enxofre ou -NH, apresenta uma arila C₆-C₂₄, preferencialmente arila C₆-C₁₄ ou um radical heteroarila C₄-C₂₃, por meio do qual desses radicais heteroarila pelo menos 1 heteroátomo é preferencialmente nitrogênio ou oxigênio.

4. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que um composto de fórmula geral (I) é utilizado, onde

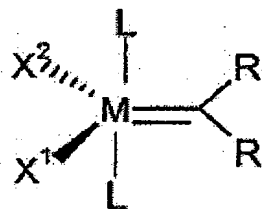
M representa titânio, zircônio, háfnio, vanádio, nióbio, tântalo, cromo, molibdênio ou tungstênio,

m é 4, 5 ou 6 e

Z representa metilato, etilato, n-propilato, i-propilato, n-butilato, i-butilato, terc-butilato, n-pentilato, i-pentilato, t-pentilato, dodecanato, oleato, fenolato ou fenolato estericamente impedido.

5. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que tetraetoxititanato, tetraisopropiloxititanato, tetra-terc-butiloxititanato, tetra-terc-butiloxizirconato, pentaetoxiniobato ou pentaetoxitantalato é utilizado como composto de fórmula geral (I).

6. Processo, de acordo com uma ou mais das reivindicações 1 a 5, **caracterizado** pelo fato de que um composto de fórmula geral (A) é utilizado como catalisador,



(A)

Onde

M representa ósmio ou rutênio,

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

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

R são iguais ou diferentes e apresentam hidrogênio,

alquila, preferencialmente alquila C_1-C_{30} , cicloalquila,
 preferencialmente cicloalquila C_3-C_{20} , alquenila,
 preferencialmente alquenila C_2-C_{20} , alquinila,
 preferencialmente alquinila C_2-C_{20} , arila, preferencialmente
 5 arila C_6-C_{24} , preferencialmente carboxilato C_1-C_{20} , alcóxi,
 preferencialmente alcóxi C_1-C_{20} , alquenilóxi,
 preferencialmente alquenilóxi C_2-C_{20} , alcinilóxi,
 preferencialmente alcinilóxi C_2-C_{20} , arilóxi,
 preferencialmente arilóxi C_6-C_{24} , alcóxicarbonila,
 10 preferencialmente alcóxicarbonila C_2-C_{20} , alquilamina,
 preferencialmente alquilamina C_1-C_{30} , alquiltio,
 preferencialmente alquiltio C_1-C_{30} , ariltio, preferencialmente
 ariltio C_6-C_{24} , alquilsulfonila, preferencialmente
 alquilsulfonila C_1-C_{20} , ou alquilsulfinila, preferencialmente
 15 alquilsulfinila C_1-C_{20} , pelo qual esses radicais podem ser
 todos substituídos, conforme o caso, por um ou mais radicais
 de alquila, halogênio, alcóxi, arila ou heteroarila ou,
 alternativamente, ambos os radicais R, incluindo o átomo C
 comum, ao qual se ligam, estão ligados em ponte a um grupo
 20 cíclico, que pode ser de natureza alifática ou aromática, é
 substituído, se necessário, e pode conter um ou mais
 heteroátomos.

7. Processo, de acordo com a reivindicação 6,
caracterizado pelo fato de que X^1 e X^2 são iguais ou
 25 diferentes e representam hidrogênio, halogênio,
 pseudohalogênio, ou alquila C_1-C_{30} , arila C_6-C_{24} , alcóxi C_1-
 C_{20} , arilóxi C_6-C_{24} , alquildicetonato C_3-C_{20} , arildicetonato C_6-
 C_{24} , carboxilato C_1-C_{20} , alquilsulfonato C_1-C_{20} , arilsulfonato
 C_6-C_{24} , alquiltiol C_1-C_{20} , ariltiol C_6-C_{24} , alquilsulfonila C_1-
 30 C_{20} de cadeia reta ou ramificada, ou radicais alquilsulfinila
 C_1-C_{20} .

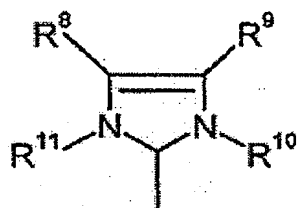
8. Processo, de acordo com a reivindicação 6 ou 7,
caracterizado pelo fato de que X^1 e X^2 são iguais ou
 diferentes e representam halogênio, em particular flúor,
 35 cloro, bromo ou iodo, benzoato, carboxilato C_1-C_5 , alquila
 C_1-C_5 , fenóxi, ou alcóxi C_2-C_5 , alquiltiol C_1-C_5 , ariltiol C_6-

C₂₄, arila C₆-C₂₄ ou alquilsulfonato C₁-C₅.

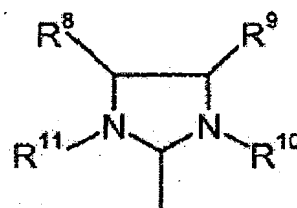
9. Processo, de acordo com uma ou mais das reivindicações 6 a 8, **caracterizado** pelo fato de que X¹ e X² são idênticos e representam halogênio, em particular cloro, CF₃COO, CH₃COO, CFH₂COO, (CH₃)₃CO, (CF₃)₂(CH₃)CO, (CF₃)(CH₃)₂CO, PhO (fenóxi), MeO (metóxi), EtO (etóxi), tosilato (p-CH₃-C₆H₄-SO₃), mesilato (2,4,6-trimetilfenila) ou CF₃SO₃ (trifluormetanossulfonato).

10. Processo, de acordo com uma ou mais das reivindicações 6 a 9, **caracterizado** pelo fato de que ambos os ligantes L, independentes um do outro, representam um ligante de fosfina, fosfina sulfonada, fosfato, fosfinita, fosfonita, arsina, estibina, éter, amina, amida, sulfóxido, carboxila, nitrosila, piridina, tioéter ou imidazolidina ("Im").

11. Processo, de acordo com a reivindicação 10, **caracterizado** pelo fato de que o radical de imidazolidina (Im) apresenta uma estrutura de fórmula geral (IIa) ou (IIb),



(IIa)



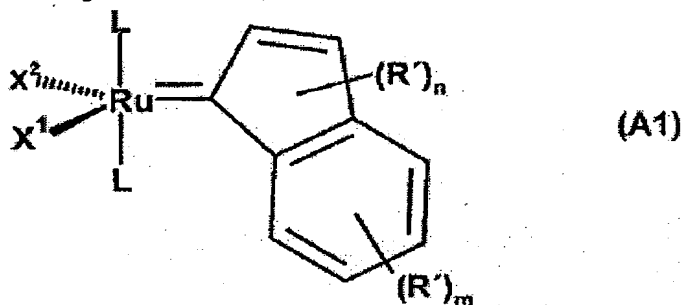
(IIb)

onde

20 R⁸, R⁹, R¹⁰, R¹¹ são iguais ou diferentes e representam hidrogênio, alquila C₁-C₃₀, cicloalquila C₃-C₂₀, alquenila C₂-C₂₀, alquinila C₂-C₂₀, arila C₆-C₂₄, carboxilato C₁-C₂₀, alcóxi C₁-C₂₀, alquenilóxi C₂-C₂₀, alquinilóxi C₂-C₂₀, arilóxi C₆-C₂₀, alcoxicarbonila C₂-C₂₀, alquiltio C₁-C₂₀, ariltio C₆-C₂₀, alquilsulfonila C₁-C₂₀, alquilsulfonato C₁-C₂₀, arilsulfonato C₆-C₂₀ ou alquilsulfinila C₁-C₂₀ de cadeia reta ou ramificada, podendo estes radicais, independentemente uns dos outros, ser substituídos por um ou mais substituintes, preferivelmente alquila C₁-C₁₀, cicloalquila C₃-C₈, alcóxi C₁-C₁₀ ou arila C₆-C₂₄, de cadeia reta ou ramificada, por meio do qual também

esses substituintes supramencionados podem ser mais uma vez substituídos por um ou mais radicais, preferivelmente escolhidos do grupo halogênio, em particular cloro ou bromo, alquila C1-C5, alcóxi C1-C5 e fenila.

- 5 12. Processo, de acordo com uma ou mais das reivindicações 1-11, **caracterizado** pelo fato de que um composto de fórmula geral (A1) é usado como catalisador,

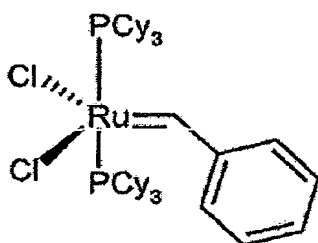


onde

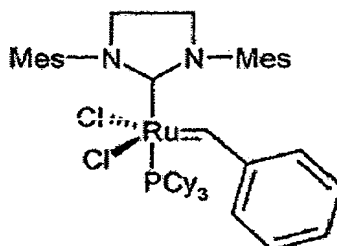
- 10 X^1 , X^2 e L podem ter o mesmo significado geral, significado preferencial e significado de especial preferência que na fórmula geral (A) nas reivindicações 6-11, n é igual a 0, 1 ou 2, m é igual a 0, 1, 2, 3 ou 4 e

- 15 R' são iguais ou diferentes e podem representar radicais alquila, cicloalquila, alquenila, alquinila, arila, alcóxi, alquenilóxi, alquinilóxi, arilóxi, alcóxicarbonila, alquilamina, alquiltio, ariltio, alquilsulfonila ou alquilsulfinila, todos os quais podem, conforme o caso, ser
20 substituídos por um ou mais radicais alquila, halogênio, alcóxi, arila ou heteroarila.

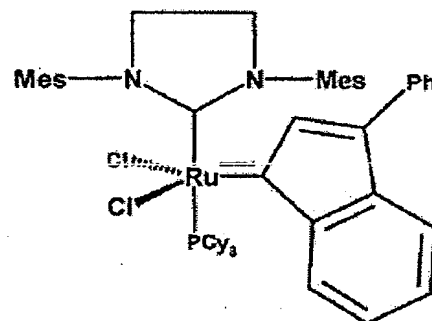
13. Processo, de acordo com uma ou mais das reivindicações 1 a 11, **caracterizado** pelo fato de que o catalisador possui a estrutura (IV), (V) ou (VI), na qual,
25 respectivamente, Cy é ciclohexila, Mes é 2,4,6-trimetilfenila e Ph é fenila.



(IV)

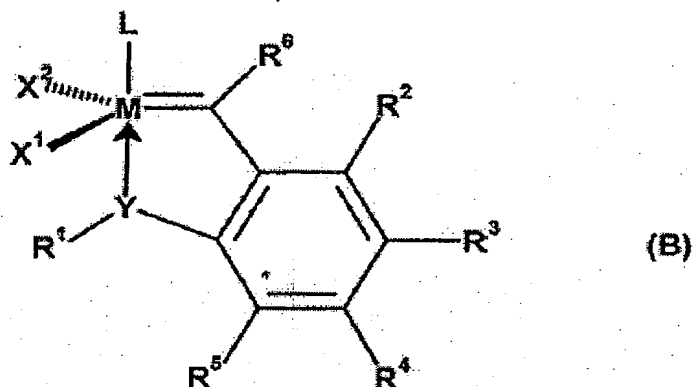


(V)



(VI)

14. Processo, de acordo com uma ou mais das reivindicações 1 a 5, **caracterizado** pelo fato de que a fórmula geral (B) é utilizada,



(B)

onde

M representa rutênio ou ósmio,

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

10 X¹ e X² são ligantes iguais ou diferentes,

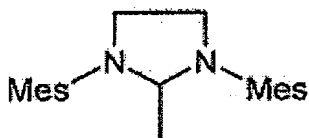
R¹ apresenta um radical alquila, cicloalquila, alquenila, alquinila, arila, alcóxi, alquenilóxi, alquinilóxi, arilóxi, alcoxicarbonila, alquilamina, alquiltio, ariltio, alquilsulfonila ou alquilsulfinila, todos os quais ser opcionalmente substituídos, conforme o caso, por uns ou mais radicais de alquila,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

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

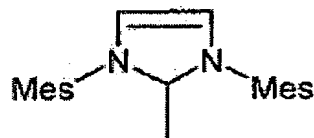
20 R⁶, representa hidrogênio, um radical alquila, alquenila ou arila e

L é um ligante que possui os mesmos significados que o ligante L da fórmula (A), constante da reivindicação 6.

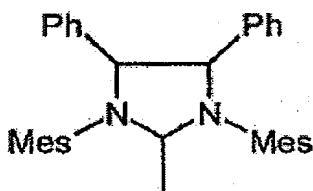
15 15. Processo, de acordo com a reivindicação 14, **caracterizado** pelo fato de que L representa um radical $P(R^7)_3$, no qual R^7 representa alquila C_1-C_6 , cicloalquila C_3-C_8 ou arila, ou, entretanto, um radical imidazolidina ("Im") substituído, caso necessário, o qual possui preferivelmente a estrutura das fórmulas gerais (IIa) e (IIb) constantes da reivindicação 11 e, com especial preferência, uma das
10 seguintes estruturas (IIIa) a (IIIf), por meio do qual Mes é 2,4,6-trimetilfenila ou, alternativamente, um radical 2,6-diisopropilfenila, respectivamente.



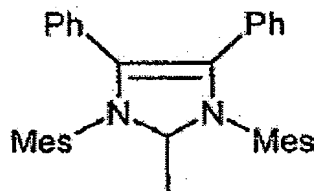
(IIIa)



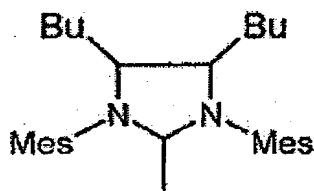
(IIIb)



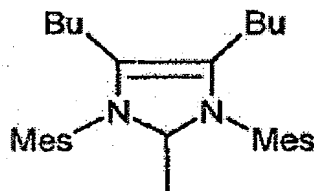
(IIIc)



(IIId)



(IIIe)

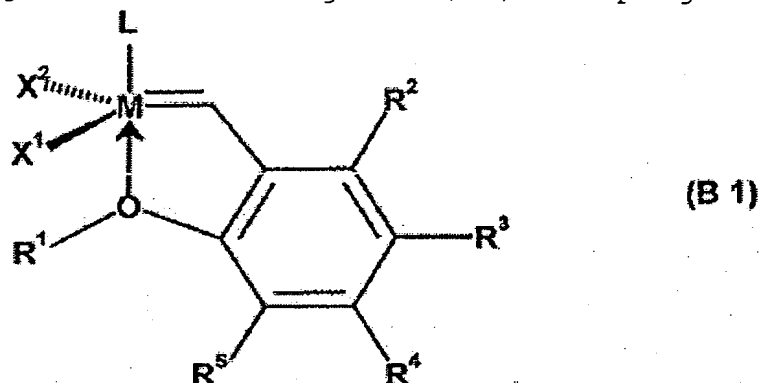


(IIIf)

15 16. Processo, de acordo com a reivindicação 14 ou 15, **caracterizado** pelo fato de que X^1 e X^2 na fórmula geral (B) assumem os significados na fórmula (B) que X^1 e X^2 possuem nas reivindicações 8 a 10.

17. Processo, de acordo com uma ou mais das reivindicações 14 a 16, **caracterizado** pelo fato de que um

catalisador segundo a fórmula geral (B1) é empregado,



Onde

M, L, X¹, X², R¹, R², R³, R⁴ e R⁵ possuem os significados
 5 constantes das reivindicações 14 a 16 para a fórmula geral
 (B).

18. Processo, de acordo com a reivindicação 17,
caracterizado pelo fato de que se emprega um catalisador
 segundo a fórmula geral (B1), onde

10 M significa rutênio,

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

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

15 R², R³, R⁴, R⁵ possuem os significados constantes da
 reivindicação 14 para a fórmula geral (B) e

L possui os significados constantes da reivindicação 14
 para a fórmula geral (B).

19. Processo, de acordo com a reivindicação 17,
 20 **caracterizado** pelo fato de que é utilizado um catalisador
 segundo a fórmula geral (B1), onde

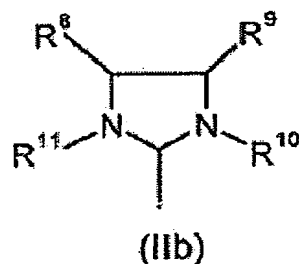
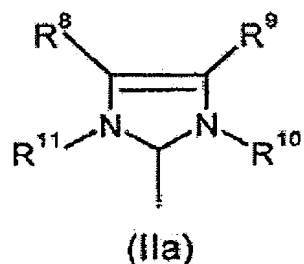
M representa rutênio,

X¹ e X² significam cloro simultaneamente,

R¹ está para um radical isopropila,

25 R², R³, R⁴, R⁵ significam hidrogênio e

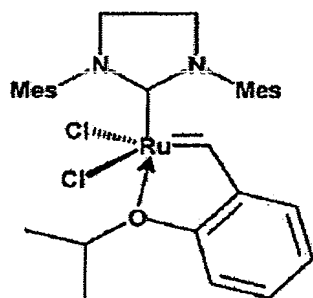
L apresenta um radical imidazolidina substituído, se
 necessário, de fórmula (IIa) ou (IIb),



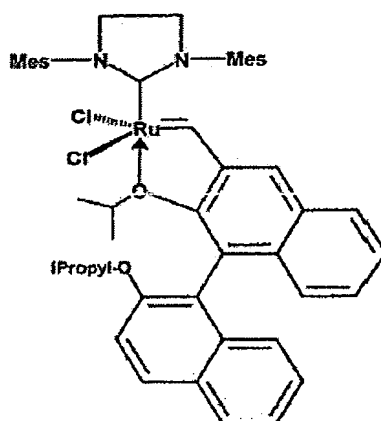
onde

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

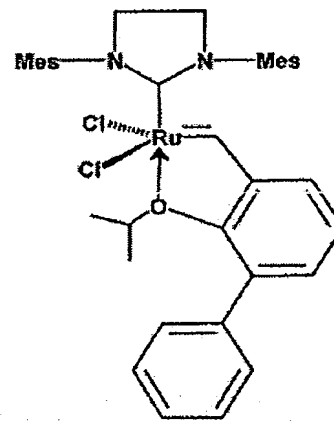
20. Processo, de acordo com a reivindicação 17, **caracterizado** pelo fato de que se utiliza como catalisador de fórmula estrutural geral (B1) um catalisador de estruturas (VII), (VIII), (IX), (X), (XI), (XII), (XIII), (XIV) ou (XV), onde Mes significa 2,4,6-trimetilfenila em cada caso.



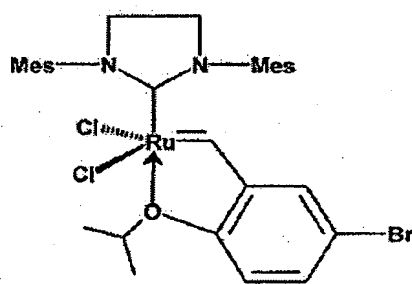
(VII)



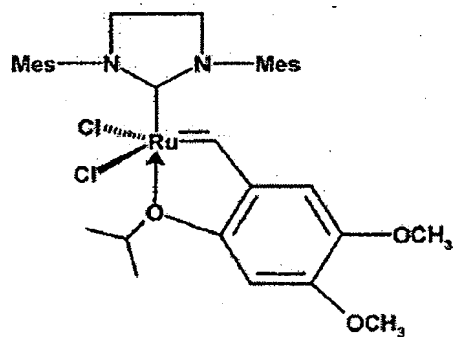
(VIII)



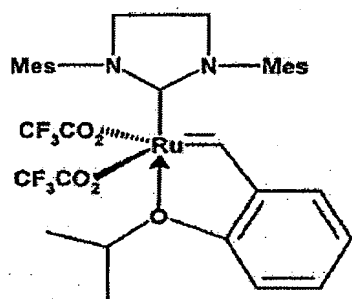
(IX)



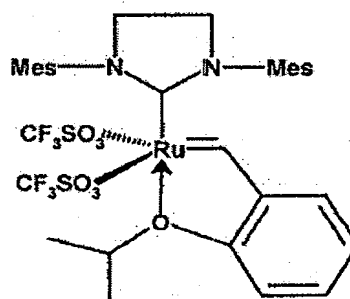
(X)



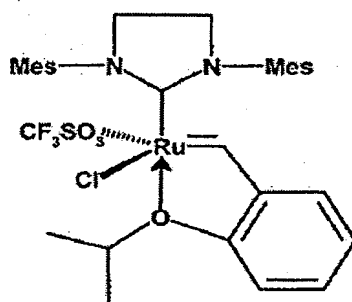
(XI)



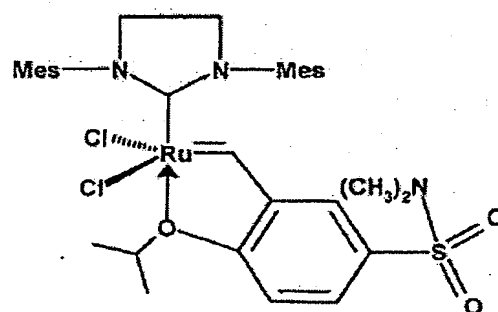
(XII)



(XIII)

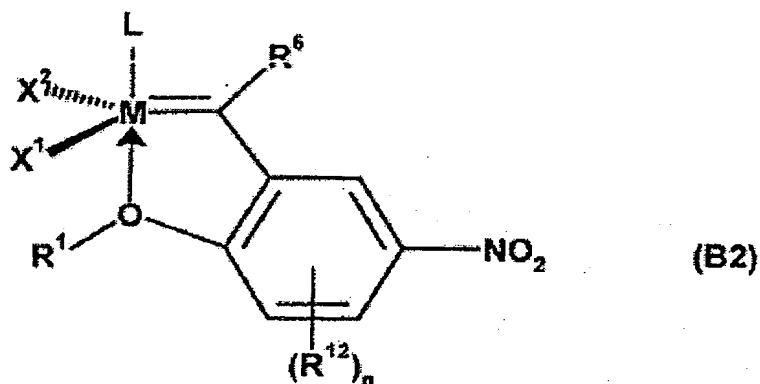


(XIV)



(XV)

21. Processo, de acordo com a reivindicação 14, **caracterizado** pelo fato de que um catalisador de fórmula geral (B2) é usado,



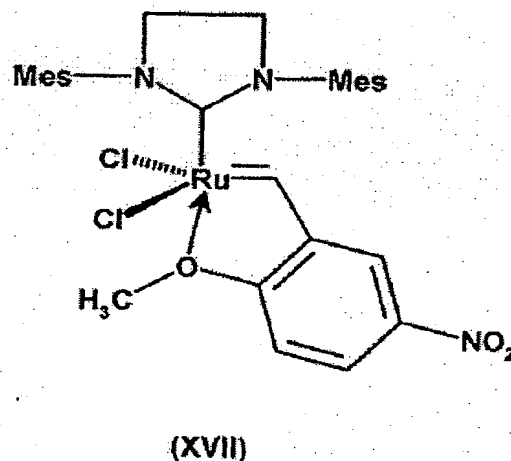
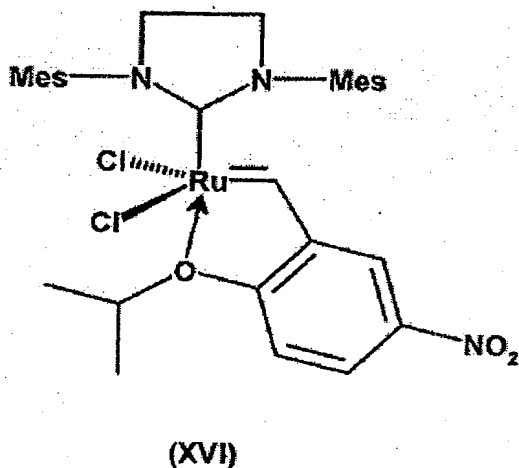
5 Onde

M, L, X¹, X², R¹ e R⁶ têm os significados que a fórmula geral (B) possui na reivindicação 14,

R¹² são iguais ou diferentes e possuem os significados atribuídos aos radicais R², R³, R⁴ e R⁵ na fórmula geral (B) nos significados da reivindicação 14 mencionados, AA exceção do hidrogênio, e

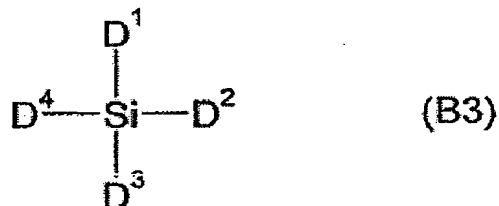
n é igual a 0, 1, 2 ou 3.

22. Processo, de acordo com a reivindicação 21, **caracterizado** pelo fato de que se utiliza um catalisador das seguintes estruturas (XVI) ou (XVII), onde Mes significa 2,4,6-trimetilfenila em cada caso.

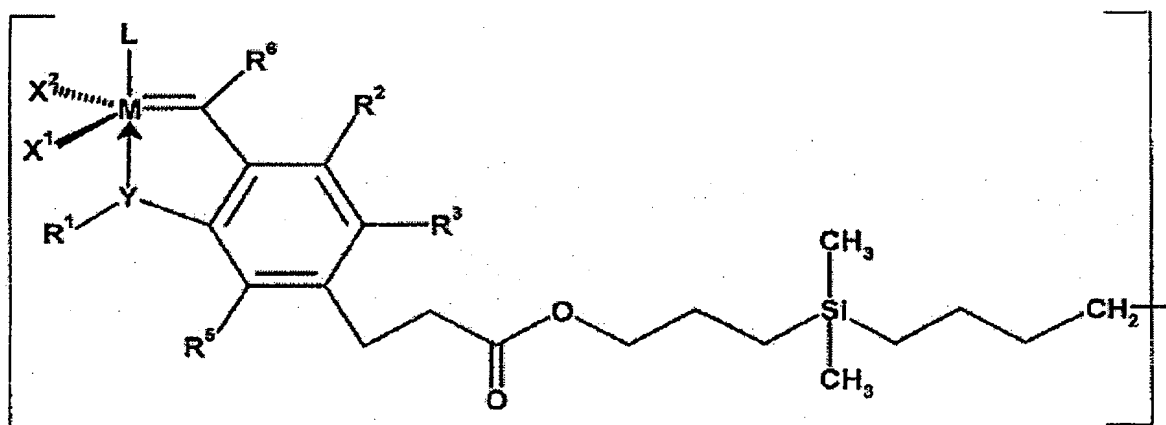


23. Processo, de acordo com a reivindicação 14, **caracterizado** pelo fato de que se utiliza um catalisador de

fórmula geral (B3),



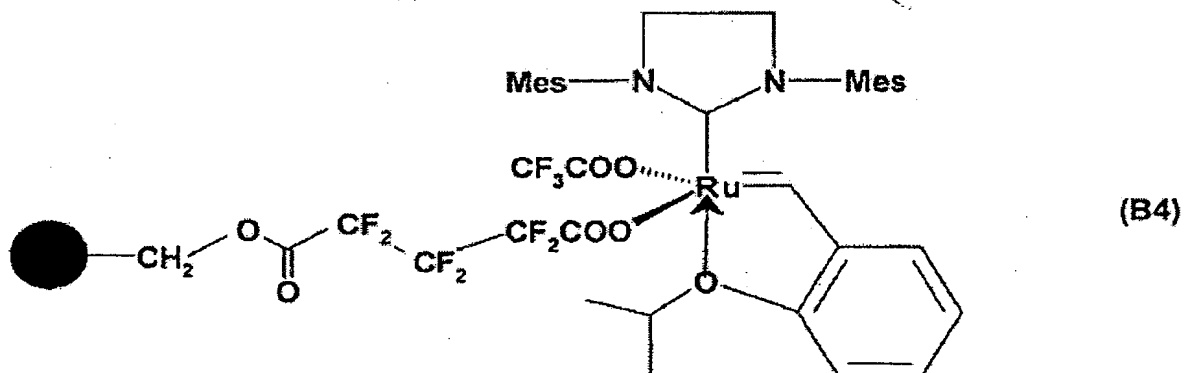
onde D^1 , D^2 , D^3 e D^4 , respectivamente, apresentam uma estrutura de fórmula geral (XVIII), mostrada a seguir, os
5 quais estão ligados pela fórmula (B3) ao silício através do grupo metileno exibido à direita e



(XVIII)

onde M, L, X^1 , X^2 , R^1 , R^2 , R^3 , R^5 e R^6 possuem os significados atribuídos à fórmula geral (B) na reivindicação
10 14.

24. Processo, de acordo com uma ou mais das reivindicações 1 a 5, **caracterizado** pelo fato de que se utiliza um catalisador de fórmula geral (B4),

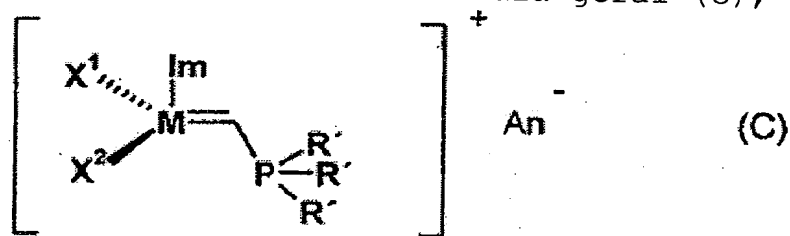


(B4)

15 onde o símbolo

é um veículo.

25. Processo, de acordo com uma ou mais das reivindicações 1 a 5, **caracterizado** pelo fato de que se utiliza um catalisador de fórmula geral (C),



Onde

M representa rutênio ou ósmio,

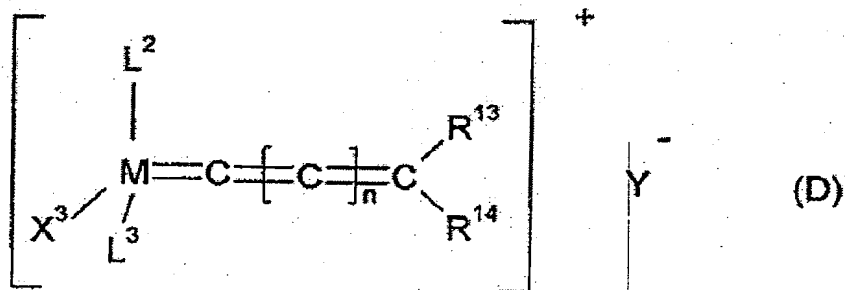
X¹ e X² são iguais ou diferentes e apresentam ligantes aniônicos,

R' são iguais ou diferentes e apresentam radicais orgânicos,

Im apresenta um radical imidazolidina substituída, conforme o caso e

An representa um ânion.

26. Processo, de acordo com uma ou mais das reivindicações 1 a 5, **caracterizado** pelo fato de que se utiliza um catalisador de fórmula geral (D),



onde

M representa rutênio ou ósmio,

R¹³ e R¹⁴ significam, independentemente um do outro, hidrogênio, alquila C₁-C₂₀, alquenila C₂-C₂₀, alquinila C₂-C₂₀, arila C₆-C₂₄, carboxilato C₁-C₂₀, alcóxi C₁-C₂₀, alquenilóxi C₂-C₂₀, alquinilóxi C₂-C₂₀, arilóxi C₆-C₂₄, alcoxicarbonila C₂-C₂₀,

alquiltio C₁-C₂₀, alquilsulfonila C₁-C₂₀ ou alquilsulfinila C₁-C₂₀,

X³ é um ligante aniônico,

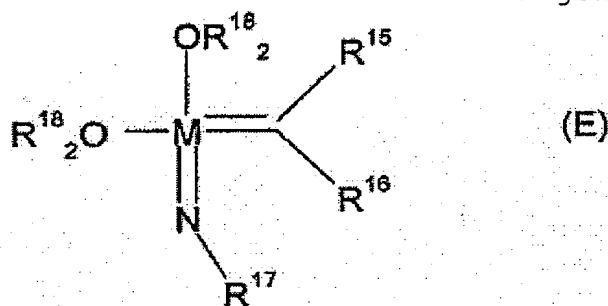
L² é um ligante neutro ligado a π , não importando se é
5 monocíclico ou policíclico,

L³ representa um ligante do grupo da fosfina, fosfina sulfonada, fosfina fluorada, fosfina funcionalizada com até
três grupos aminoalquila, alquilamônio, alcoxialquila, alcoxycarbonilalquila, hidroxycarbonilalquila, hidroxialquila
10 ou cetoalquila, fosfita, fosfinita, fosfonita, fosfiamina, arsina, estibina, éter, amina, amida, imina, sulfoxido, tioéter e piridina,

Y é um ânion não coordenado e

n é 0, 1, 2, 3, 4 ou 5.

15 27. Processo, de acordo com uma ou mais das reivindicações 1 a 5, **caracterizado** pelo fato de que se utiliza um catalisador de fórmula geral (E),



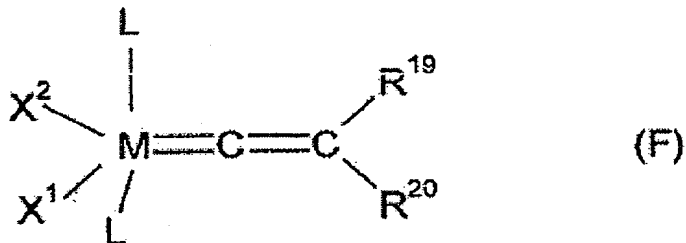
onde

20 M² é molibdênio ou tungstênio,

R¹⁵ e R¹⁶ são iguais ou diferentes e representam alquila C₁-C₂₀, alquenila C₂-C₂₀, alquinila C₂-C₂₀, arila C₆-C₂₄, carboxilato C₁-C₂₀, alcóxi C₁-C₂₀, alquenilóxi C₂-C₂₀, alquinilóxi C₂-C₂₀, arilóxi C₆-C₂₄, alcoxycarbonila C₂-C₂₀,
25 alquiltio C₁-C₂₀, alquilsulfonila C₁-C₂₀, ou alquilsulfinila C₁-C₂₀,

R¹⁷ e R¹⁸ são iguais ou diferentes e representam um radical alquila C₁-C₂₀, arila C₆-C₂₄, aralquila C₆₀-C₃₀ substituído ou com substituição de halogênio ou análogos dos
30 mesmos contendo silicone.

28. Processo, de acordo com uma ou mais das reivindicações 1 a 5, **caracterizado** pelo fato de que se utiliza um catalisador de fórmula geral (F),



5 onde

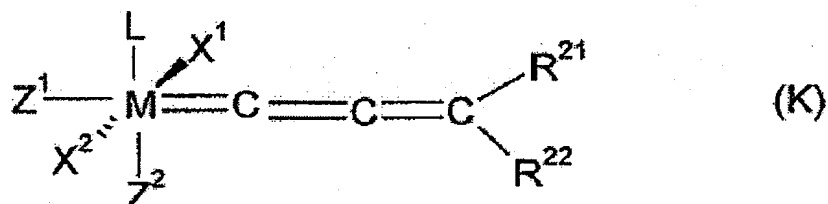
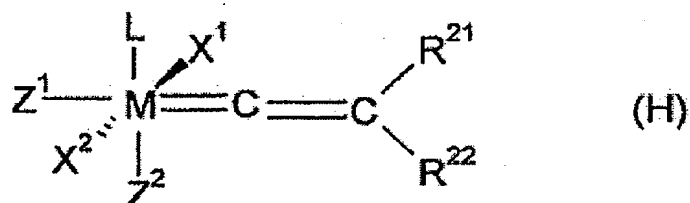
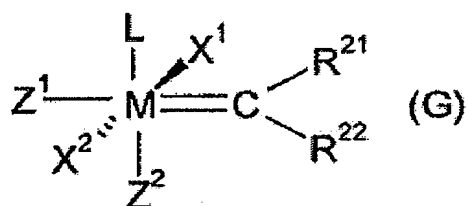
M significa rutênio ou ósmio,

X¹ e X² são iguais ou diferentes e apresentam ligantes aniônicos que podem adotar todos os significados de X¹ e X² nas fórmulas gerais (A) e (B),

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

R¹⁹ e R²⁰ são iguais ou diferentes e significar hidrogênio ou alquila substituída ou não substituída.

15 29. Processo, de acordo com uma ou mais das reivindicações 1 a 5, **caracterizado** pelo fato de que se utiliza um catalisador das fórmulas gerais (G), (H) ou (K),



onde

M significa ósmio ou rutênio,

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

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

Z¹ e Z² são iguais ou diferentes e apresentam doadores
neutros de elétrons,

10 R²¹ e R²² significam, independentemente um do outro,
hidrogênio, alquila, cicloalquila, alquenila, alquinila,
arila, carboxilato, alcóxi, alquênilóxi, arilóxi,
alcoxicarbonila, alquilamina, alquiltio, alquilsulfonila, ou
alquilsulfinila, que, em cada caso, são opcionalmente
15 substituídos por um ou mais radicais escolhidos dentre
alquila, halogênio, alcóxi, arila ou heteroarila.

30. Processo, de acordo com uma ou mais das
reivindicações 1 a 29, **caracterizado** pelo fato de que se
utilizam o catalisador de metátese e o composto de fórmula
20 geral (i) em uma proporção em mol de catalisador de metátese
para composto de fórmula geral (I) de 1:1000 a 1:1,
preferencialmente 1:100 a 1:1 e, com especial preferência,

1:25 a 1:1.

31. Processo, de acordo com uma ou mais das reivindicações 1 a 30, **caracterizado** pelo fato de que se utiliza o composto de fórmula geral (I) refere à borracha nitrílica em uma quantidade na faixa de 0,0005 phr a 5 phr, preferencialmente 0,005 phr a 2,5 phr (phr = partes de peso sobre 100 partes de peso de borracha).

32. Processo, de acordo com uma ou mais das reivindicações 1 a 31, **caracterizado** pelo fato de que se utiliza o catalisador em tal quantidade que se usa de 1 a 1.000 ppm de metal precioso, preferencialmente de 2 a 500 ppm e, com especial preferência, de 5 a 250 ppm, relativamente à borracha nitrílica empregada.

33. Processo, de acordo com uma ou mais das reivindicações 1 a 32, **caracterizado** pelo fato de que se realiza uma hidratação da borracha nitrílica em seguida ao processo de redução de peso molecular da borracha nitrílica.

RESUMO**PROCESSO PARA REDUÇÃO DO PESO MOLECULAR DE BORRACHA NITRÍLICA**

Com o emprego de uma combinação de catalisadores complexos do carbono metálico com aditivos especiais de metal de transição especial, melhora-se a redução da metátese de 5 borracha nitrílica.