



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

(21) **PI 0805394-4 A2**

(22) Data de Depósito: 11/12/2008
(43) Data da Publicação: 22/02/2012
(RPI 2146)



(51) *Int.Cl.:*
C08F 8/04
C08C 19/02

(54) Título: PROCESSO PARA SELETIVAMENTE
HIDROGENAR LIGAÇÕES DUPLAS DE CARBONO-
CARBONO EM UM POLÍMERO À BASE DE DIENO

(30) Prioridade Unionista: 17/12/2007 EP 07123381.1

(73) Titular(es): Lanxess Inc

(72) Inventor(es): Garry Rempel, Jialong Wu, Qinmin Pan

(57) Resumo: PROCESSO PARA SELETIVAMENTE
HIDROGENAR LIGAÇÕES DUPLAS DE CARBONO-CARBONO EM
UM POLÍMERO A BASE DE DIENO. A presente invenção relaciona-se
a um processo para a hidrogenação seletiva das ligações duplas
carbono-carbono em polímeros à base de dieno na forma bruta pelo
tratamento do polímero com hidrogênio na presença de um metal do
grupo da platina que contem o catalisador e na ausência de qualquer
solvente orgânico.



PI0805394-4

**PROCESSO PARA SELETIVAMENTE HIDROGENAR LIGAÇÕES DUPLAS DE
CARBONO-CARBONO EM UM POLÍMERO À BASE DE DIENO**

CAMPO DA INVENÇÃO

A presente invenção relaciona-se a um processo para a
5 hidrogenação seletiva das ligações duplas de carbono-carbono
nos polímeros à base de dieno que estão presentes na forma
bruta na ausência de qualquer solvente orgânico.

FUNDAMENTO DA INVENÇÃO

Sabe-se que as ligações duplas de carbono-carbono nos
10 polímeros podem ser hidrogenadas com sucesso pelo tratamento
do polímero em uma solução orgânica com o hidrogênio na
presença de um catalisador, como divulgado nos US-A-
6,881,797, US-A-6,683,136, US-A-6,410,657, US-A-6,020,439,
US-A-5,705,571, US-A-5,057,581 e US-A-3,454,644. Tais
15 processos podem ser seletivos nas ligações duplas que são
hidrogenadas de modo que, por exemplo, as ligações duplas em
grupos aromáticos ou naftênicos não sejam hidrogenadas e as
ligações duplas ou triplas entre o carbono e os outros átomos
tais como o nitrogênio ou o oxigênio não sejam afetadas. Este
20 campo da técnica contém muitos exemplos dos catalisadores
apropriados para tais hidrogenações, incluindo os
catalisadores baseados no cobalto, níquel, ródio, rutênio,
ósio e paládio. A adequação do catalisador depende da
extensão da hidrogenação exigida, a taxa da reação da
25 hidrogenação e a presença ou ausência de outros grupos, tais
como grupos carboxil e nitrilo, nos polímeros. Como uma
característica, tais processos de hidrogenação exigem sempre
o uso de uma grande quantidade de solvente orgânico para
dissolver os polímeros a serem hidrogenados e trabalha
30 relativamente em uma alta temperatura (maior do que 100°C),
que se eleva com respeito aos custos de fabricação e à
proteção ambiental.

Para eliminar a exigência para uma grande quantidade de
solventes orgânicos na operação da hidrogenação, Laura R.
35 Gilliom (Macromolecules Vol 22, no. 2, 1989, 662-665) e Laura
R. Gilliom e Kevin G. Honnell (Macromolecules Vol. 25, no.

22, 1992, 6066-6068) tentaram realizar a hidrogenação bruta dos polímeros usando o catalisador retido ($\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}$ ou $[\text{Ir}(\text{COD})(\text{PMePh}_2)_2]\text{PF}_6$). Uma conversão de aproximadamente 90 por cento foi obtida em temperaturas e em pressões moderadas; entretanto, a taxa da reação foi muito lenta e a reação precisou de cinco ou mais dias para alcançar uma conversão relativamente elevada

O US-2006/0211826 A1 divulga um processo para a hidrogenação seletiva de insaturação olefínica em polímeros e copolímeros na forma bruta sem a adição de qualquer solvente orgânico na presença de hidrogênio e de um catalisador à base de ródio. Entretanto, tal processo precisa geralmente ser executado relativamente em altas temperaturas bem acima de 100°C .

Para suavizar as condições da reação para a hidrogenação de polímeros insaturados, catalisadores à base de paládio para a hidrogenação de polímero insaturado receberam a atenção extensiva:

US-A-5,652,191 descreve um precursor do catalisador que é útil na hidrogenação seletiva da insaturação olefínica nos polímeros ou copolímeros na solução. O precursor compreende um sal do paládio que é complexado com um agente complexante selecionado do grupo que consiste em fosfatos orgânicos, dialquilideno acetona e em hidróxidos de amônio tetraalquil.

US-A-5,399,632 divulga um processo para a hidrogenação de homo- e copolímeros insaturados na ausência de hidrogênio gasoso adicionado pelo contato com o polímero insaturado com um composto do doador de hidrogênio na presença de um catalisador de metal do grupo VIII, especial um catalisador suportado do paládio.

No Journal of Polymer Science, Part A, Polymer Chemistry Vol, no. 3, 1992, 471-484 um processo de hidrogenação da solução homogênea usando o acetato de paládio como um catalisador é descrita. Uma conversão máxima de 96% foi relatada.

US-A-5,164,457 ensina um processo para seletivamente hidrogenar um grupo nitrilo contendo copolímero insaturado na solução, na presença de hidrogênio e de um paládio complexo tendo um ligante neutro como um catalisador de
5 hidrogenação.

US-A-4,892,928 e US-A-4,876,314 divulgam um processo para seletivamente hidrogenar a insaturação etilênica em um polímero contatando a solução do polímero com o hidrogênio na presença de um catalisador preparado pela combinação de uma
10 ou mais carboxilatos de paládio com um ou mais compostos de alumínio em um solvente apropriado.

US-A-4,510,293 descreve um processo para cataliticamente hidrogenar a insaturação de polímeros de dieno conjugados introduzindo o hidrogênio na solução do polímero referido,
15 caracterizado pelo uso como catalisador de um sal de paládio de um ácido carboxílico.

US-A-5,272,202 ensina um processo para hidrogenação seletiva das ligações duplas de C=C de polímeros insaturados em emulsão aquosa com hidrogênio na presença de um composto
20 de paládio como um catalisador e em um solvente orgânico capaz de dissolver ou de inchar o polímero. Tal solvente orgânico foi usado em uma taxa de volume da emulsão aquosa ao solvente orgânico em uma escala do 1:1 à 1:0.05.

US-A-6,110,397, 6.063.307 e 5.837.158 divulgam um
25 processo para remover o hidrogênio da atmosfera dentro de espaços fechados usando um absorvedor de hidrogênio. O absorvedor de hidrogênio compreende as moléculas orgânicas do polímero que têm ligações duplas de carbono-carbono, e um catalisador de hidrogenação que consiste em um catalisador de
30 metal nobre tal como o paládio ou platina. Tal catalisador de hidrogenação é obrigatoriamente suportado em um material de sustentação inerte do catalisador. As ligações duplas C=C são hidrogenadas o que resulta em uma remoção de hidrogênio. Os processos de US-A-6,110,397, US-A-6.063.307 e US-A-5,837,158,
35 no entanto, não têm a meta de fornecer níveis de hidrogenação máximos mas uma maneira viável de remover os traços de

hidrogênio indesejados do ambiente.

Outros sistemas de catalisador a base de paládio heterogêneos são descritos em US-A-4,954,576, 4.853.441, 4.501.685 e 4.337.329. Cada um dos sistemas de catalisador descritos nas patentes referidas relacionam-se a um portador e um paládio suportado, que é usado para a hidrogenação da insaturação olefínica nos polímeros e nos copolímeros à base de dieno, que foram dissolvidos em um solvente orgânico.

Em resumo, a pesquisa nesta área, especialmente, a hidrogenação de polímeros a base de dieno, tem sido muito bem sucedida se os polímeros forem dissolvidos em um solvente orgânico ou se a hidrogenação é realizada a uma temperatura da reação relativamente alta. As atividades de pesquisa centraram-se claramente na hidrogenação eficiente de polímeros a base de dieno na forma bruta que é até agora muito limitada: em Macromolecules Vol 22, no. 2, 1989, 662-665 e Macromolecules Vol 25, no. 22, 1992, 60666068 os catalisadores a base de ródio e irídio foram aplicados, entretanto, a taxa da reação foi muito lenta. No U-2006/0211826A1 os catalisadores a base de ródio foram envolvidos, entretanto, as temperaturas relativamente altas da reação tiveram que ser aplicadas.

A presente invenção teve conseqüentemente o objeto de fornecer um processo novo e melhorado permitindo a hidrogenação seletiva de um polímero à base de dieno na forma bruta com um alto nível de hidrogenação dentro do tempo de reação curto aceitável e em temperaturas da reação suaves.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

A presente invenção fornece um processo para a hidrogenação seletiva de ligações duplas de carbono-carbono em um polímero a base de dieno que compreende a submissão de um polímero a base de dieno que esta presente na forma bruta à hidrogenação na ausência de qualquer solvente orgânico e na presença de um metal não-suportado do grupo de platina que contem o catalisador, onde tal grupo do metal platina é selecionado do grupo que consiste no paládio e na platina.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

O processo da presente invenção permite uma hidrogenação seletiva das ligações duplas de carbono-carbono que estão presente nos polímeros à base de dieno. Isto significa que, por exemplo, as ligações duplas em grupos aromáticos ou naftênicos não são hidrogenadas e as ligações duplas ou triplas entre o carbono e outros átomos tais como o nitrogênio ou o oxigênio também não são afetadas.

O recurso de usar um metal não-suportado do grupo da platina que contem o catalisador na ausência de qualquer solvente orgânico para hidrogenar um polímero etilenicamente insaturado que está presente na forma bruta é importante para o desempenho bem sucedido do processo conforme a presente invenção.

Usando tal novo processo um alto nível de hidrogenação é atingido, a taxa de hidrogenação é elevada e o problema de ligação cruzada que ocorre nos processos conhecidos da técnica anterior é superado. O metal do grupo de platina que contem o catalisador da hidrogenação não é suportado em um portador inerte, por exemplo, material de sustentação do catalisador. Isto facilita o processo inventivo substancialmente.

O processo da hidrogenação da presente invenção é executado usando um metal do grupo da platina não-suportado contendo o catalisador da hidrogenação onde o metal do grupo da platina é selecionado do grupo que consiste na platina e no paládio. Em uma modalidade da invenção o metal do grupo da platina que contem o catalisador da hidrogenação é um sal de platina ou do paládio.

Preferivelmente o processo da presente invenção é executado usando um paládio que contem o catalisador, mais preferivelmente um sal de paládio de um ácido carboxílico. Como ácido carboxílico, um ácido carboxílico alifático saturado, ácido carboxílico alifático insaturado ou um ácido carboxílico aromático podem ser usados. Preferivelmente ácido acético, ácido fórmico, o ácido láurico, o ácido oleico, o

ácido succínico, ácido esteárico, ácido ftálico, ácido propiônico e ácido benzóico são usados.

O catalisador é usado tipicamente em quantidades pequenas. A quantidade de paládio ou platina no catalisador
5 está na escala de 20 a 25.000 ppm, preferivelmente de 500 a 10.000 ppm, baseado no polímero a ser hidrogenado.

Os polímeros que têm as ligações duplas de carbono-carbono que podem ser sujeitos ao processo inventivo compreendem unidades de repetição baseadas em pelo menos um
10 monômero conjugado do dieno.

O dieno conjugado pode ser de qualquer natureza. Na modalidade (C4-C6) dieno conjugados são usados. Preferência é dada a 1,3-butadieno, isopreno, 1-metilbutadieno, 2,3-dimetilbutadieno, piperileno, cloropreno ou misturas dos
15 mesmos. Preferência particular é dada ao 1,3-butadieno e isopreno ou misturas destes. Preferência especial é dada ao 1,3-butadieno.

Em uma modalidade adicional polímeros que têm ligações duplas de carbono-carbono podem ser sujeitos ao processo
20 inventivo que compreende as unidades de repetição de não somente pelo menos um dieno conjugado como monômero(a) mas adicionalmente pelo menos ainda um monômero copolimerizável (b).

Exemplos de monômeros apropriados(b) são olefinas, tais
25 como o etileno ou o propileno.

Exemplos adicionais de monômeros (b) apropriados são monômeros vinilaromáticos, tais como o estireno, estireno alfa-metílico, o-cloroestireno ou os viniltoluenos, vinilesteres dos ácidos C1-C18 monocarboxílicos alifáticos ou
30 ramificados, tais como o acetato de vinil, propionato de vinil, butirato de vinil, valerato de vinil, hexanoato de vinil, vinil 2-etilhexanoato, decanoato de vinil, o laurato do vinil e o estearato do vinil.

Um polímero preferido a ser usado na presente invenção é
35 um copolímero de 1,3-butadieno e estireno ou alfa-metilestireno. Os copolímeros podem ter uma estrutura

aleatória ou em blocos.

Exemplos adicionais dos monômeros (b) apropriados são ésteres de ácidos mono- ou dicarboxílicos etilenicamente insaturados tais como o ácido acrílico, ácido metacrílico, 5 ácido maleico, ácido fumárico e ácido itacônico com geralmente alcanóis C_1-C_{12} , tais como o metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, 1-butanol, 2-butanol, isobutanol, tert.-butanol, n-hexanol, 2-etilhexanol, ou cicloalcanóis C_5-C_{10} , tais como ciclopentanol ou ciclohexanol, e destes 10 preferivelmente os ésteres de acrílico e/ou ácido metacrílico, como exemplos metil metacrilato, n-butil metacrilato, tert-butil metacrilato, n-butil acrilato, tert-butil acrilato e 2-etilhexil acrilato.

Monômeros (b) copolimerizáveis apropriados adicionais 15 são α,β -nitrilos insaturados. É possível usar qualquer α,β -nitrilo insaturado conhecido, preferivelmente um α,β -nitrilo insaturado (C_3-C_5) tal como o acrilonitrilo, metacrilonitrilo, etacrilonitrilo ou misturas dos mesmos. Preferência particular é dada ao acrilonitrilo.

20 Um copolímero particular apropriado a ser usado na presente invenção é uma borracha de nitrilo (igualmente abreviada como "NBR") este sendo um copolímero de um α,β -nitrilo insaturado, particularmente preferido o acrilonitrilo, e um dieno conjugado, particularmente 25 preferido um 1,3-butadieno e opcionalmente um ou mais monômeros copolimerizáveis adicionais, tais como ácidos monocarboxílicos ou dicarboxílicos, seus ésteres ou amidas.

Como α,β -insaturado ácidos monocarboxílico ou dicarboxílico em tais borrachas de nitrilo preferência é dada 30 ao ácido fumárico, ácido maleico, ácido acrílico e ácido metacrílico.

Como ésteres de α,β -insaturado ácidos carboxílicos em tais borrachas de nitrilo preferência é dada a usar seus ésteres de alquil e ésteres de alcóxialquil. Particularmente 35 preferidos ésteres de alquil de ácidos carboxílicos α,β -insaturado são metil acrilato, etil acrilato, propil

acrilato, n-butil acrilato, tert-butil acrilato, propil metacrilato, n-butil metacrilato, tert-butil metacrilato, 2-etilhexil acrilato, 2-etilhexil metacrilato e octil acrilato. Particularmente preferidos os ésteres de alcoxialquil de
5 ácidos carboxílicos α,β -insaturado são metoxietil (met)acrilato, etoxietil (met) acrilato e metoxietil (met)acrilato. Também é possível usar misturas de ésteres de alquil, por exemplo, aqueles mencionados acima, com ésteres do alcoxialquil, por exemplo, na foram daqueles mencionados
10 acima.

Um terpolímero preferido a ser usado na presente invenção é um terpolímero de acrilonitrilo, 1,3-butadieno e um terceiro monômero selecionado do grupo que consiste no ácido fumárico, ácido maleico, ácido acrílico, ácido
15 metacrílico, n-butil acrilato e tert-butil acrilato.

No caso do polímero a ser sujeitado à hidrogenação compreenda não somente unidades de repetição de um ou mais dieno conjugados, mas também unidades de repetição de um ou mais monômeros copolimerizáveis adicionais, as proporções de
20 dieno conjugados e dos outros monômeros copolimerizáveis podem variar dentro de amplas escalas:

Em caso dos polímeros de NBR que são usados para a hidrogenação a proporção ou a soma dos dienos conjugados está geralmente na escala de 40 a 90% em peso, preferivelmente na
25 escala de 50 a 85% em peso, baseado no polímero total. A proporção ou a soma de α,β -nitrilos insaturados é geralmente de 10 a 60% em peso, preferivelmente de 15 a 50% em peso, baseado no polímero total. As proporções dos monômeros em cada caso adicionam até 100% em peso. Os termonômeros
30 adicionais podem opcionalmente estarem presentes. Se usados, estão tipicamente presentes em quantidades maiores do que 0 a 40% em peso, preferivelmente 0.1 a 40% em peso, particularmente preferível de 1 a 30% em peso, baseado no polímero total. Neste caso, proporções correspondentes dos
35 dienos conjugados e/ou dos α,β -nitrilos insaturados são substituídas pelas proporções dos termonômeros adicionais,

com as proporções de todos os monômeros em cada caso adicionando até 100% em peso.

A preparação de borrachas de nitrilo pela polimerização dos monômeros acima mencionados é conhecida adequadamente por
5 àqueles versados na técnica e é descrita detalhadamente na literatura do polímero.

As borrachas de nitrilo que podem ser usadas para as finalidades da invenção também estão disponíveis no comércio, por exemplo, produtos da escala de produto dos nomes
10 comerciais Perbunan® e Krynac® da Lanxess Deutschland GmbH.

Em outra modalidade da invenção é possível usar as borrachas de nitrilo que foram sujeitas a uma reação de metátese a fim diminuir seu peso molecular. Tal reação de metátese é conhecida na técnica e, por exemplo, divulgada em
15 WO-A-02/100905 e WO-A-02/100941.

As borrachas de nitrilo que podem ser usadas conforme esta invenção tem uma viscosidade de Mooney (ML 1+4 a 100°C) na escala de 3 a 75, preferivelmente de 5 a 75, melhor de 20 a 75, ainda mais preferível de 25 a 70, e particularmente
20 preferido de 30 a 50. A peso molecular médio ponderal M_w , cai na escala de 25.000 - 500.000, preferivelmente na escala de 200.000 - 500.000, mais preferível na escala 200.000 - 400.000. Uma borracha de nitrilo que tem viscosidade de Mooney de, por exemplo, aproximadamente 34 têm uma
25 viscosidade intrínseca, determinada no clorobenzeno a 35°C, de aproximadamente 1.1 dL/g. As borrachas de nitrilo usadas também têm uma polidispersidade $PDI = M_w/M_n$ onde M_w é a peso molecular médio ponderal e M_n é o peso molecular numérico médio, na escala de 1.5 a 6.0, preferivelmente de 1.8 a 6.0,
30 mais preferível de 1.9 a 6.0 e ainda mais preferível na escala de 2.0 a 4.0. A determinação da viscosidade de Mooney é realizada de acordo o padrão D 1646 da ASTM.

Se um polímero ao invés de uma borracha de nitrilo é usado na presente invenção que contém unidades de repetição
35 de um ou mais dienos conjugados e um ou mais de outros monômeros copolimerizáveis como, por exemplo, o estireno ou o

alfa-metilestireno, a proporção dos dieno conjugados é geralmente de 15 a menos de 100% b.w. e a proporção ou soma dos monômeros copolimerizáveis são maiores do que 0 a 85% b.w. com a proporção de todos os monômeros em cada caso adicionando até 100%. Se o estireno ou alfa-metil estireno são usados como outros monômeros copolimerizáveis, a proporção de estireno e/ou de um metil estireno é preferivelmente de 15 a 60% b.w., enquanto o restante a 100% b.w. é representado pelos dieno conjugados.

A ligação dupla de carbono-carbono contendo o polímero usado na forma bruta na presente invenção pode ser preparada por qualquer método conhecido por aqueles versados na técnica, como a polimerização da emulsão, polimerização da solução ou polimerização bruta. Preferivelmente, a ligação dupla de carbono-carbono contendo o polímero útil na presente invenção é preparada em um processo de polimerização de emulsão aquosa, como este processo rende diretamente uma forma de látex do polímero que pode ser usado para realizar o contato com o catalisador da hidrogenação como descrito em seguida.

A hidrogenação do polímero é empreendida na ausência de qualquer solvente orgânico, e o polímero está presente na forma bruta. O uso de solventes orgânicos que é convencional em reações de hidrogenação de acordo com a técnica anterior é eliminado, o que significa que nenhum solvente orgânico está presente durante o desempenho do processo conforme a presente invenção. Os polímeros a serem hidrogenados de acordo com a presente invenção podem ser usados sob a forma de partículas ou películas finas.

Não há nenhuma exigência limitante para o tamanho e forma da partícula ou a espessura das películas. Entretanto, quanto menor o tamanho da partícula ou a espessura da película, mais rápida será a hidrogenação; e geralmente o tamanho de partícula ou a espessura das películas são menos de 10 mm, preferivelmente menos de 3 mm.

O processo da presente invenção é realizado geralmente a

uma temperatura na escala de 0°C a 100°C, preferivelmente na escala de 10°C a 90°C, melhor na escala de 15°C a 70°C e mais preferivelmente na escala de 20°C a 60°C. Isto significa que o processo pode ser realizado em circunstâncias suaves.

5 O processo da hidrogenação da presente invenção é realizado preferivelmente com gás de hidrogênio a uma pressão de 0.1 a 20 MPa, preferivelmente em uma pressão de 1 a 16 MPa. Em uma modalidade do presente processo tal gás de hidrogênio é essencialmente puro.

10 De acordo com a presente invenção o catalisador pode ser introduzido no polímero por qualquer meio possível, tais como a impregnação ou a mistura mecânica, preferivelmente usando um procedimento que possa resultar em uma mistura molecular do catalisador e do polímero.

15 Em uma modalidade da presente invenção o metal do grupo da platina contendo o catalisador é contatado com o polímero a ser hidrogenado adicionando o catalisador ou a solução do catalisador a uma solução do polímero e misturando até que uma distribuição eficiente e a dissolução do catalisador
20 tenham ocorrido. Após a dissolução do catalisador, o solvente é removido completamente e uma película ou partícula do polímero são obtidas as quais são sujeitas então à hidrogenação inventiva. A temperatura é controlada tipicamente para estar em uma escala de 0°C a °C 30,
25 preferivelmente na escala de 0°C a 10°C, durante tais mistura e operações de remoção de solventes. Em uma modalidade típica a amostra preparada desta maneira não é mantida por muito tempo, dependendo da temperatura da reação em que a amostra será hidrogenada. Tipicamente o tempo de armazenamento da
30 amostra antes da hidrogenação não deve ser muito longo, preferivelmente não muito mais do que aproximadamente 70 horas em circunstâncias atmosféricas, quando a temperatura da hidrogenação subsequente está entre 37-50°C, e não deve ser muito mais longo do que aproximadamente 20 horas em
35 circunstâncias atmosféricas, quando a temperatura da hidrogenação for mais baixa do que 37°C. Entretanto, se as

amostras são mantidas em uma temperatura mais baixa e/ou impedidas do contato com o oxigênio, o tempo de armazenamento não é problema e as amostras podem ser mantidas por muito mais tempo antes que a hidrogenação seja realizada. Devido a esta preparação da amostra um contato direto entre o catalisador da hidrogenação e o hidrogênio não ocorre antes do processo da hidrogenação do polímero.

Em uma modalidade adicional o metal do grupo da platina contendo o catalisador é contatado com o polímero a ser hidrogenado impregnando as partículas do polímero ou uma película do polímero com o pó do catalisador usando um meio, tal como um solvente orgânico ou um CO₂ somente para o pó do catalisador. Tal meio não deve dissolver o polímero e também não deve ser quimicamente inerte ao sistema do polímero/catalisador. A temperatura para a impregnação é recomendada tipicamente para ser mais baixa do que 50°C. O tempo para a operação de impregnação podia ser alguns minutos a 10 horas, dependendo do tamanho de partícula ou da espessura da película e a temperatura da impregnação assim como o meio usado. Após a etapa da impregnação, o meio, por exemplo, o solvente ou o CO₂ completamente liberado/removido e uma película ou partículas do polímero impregnada do catalisador são obtidas as quais são sujeitas então à hidrogenação. Outra vez, a amostra preparada desta maneira não é mantida tipicamente durante muito tempo, dependendo da temperatura da reação em que a amostra será hidrogenada. Geralmente este tempo não deve ser muito maior do que aproximadamente 70 horas, quando a temperatura da hidrogenação está entre 37-50°C, e não deve ser muito maior que aproximadamente 20 horas, quando a temperatura da hidrogenação for mais baixa do que 37 °C. Também para esta preparação da amostra um contato direto entre o catalisador da hidrogenação e o hidrogênio não ocorre antes do processo da hidrogenação do polímero.

O processo da hidrogenação da presente invenção pode ser empreendido em um reator apropriado equipado com os meios de

regulagem e de agitação da temperatura. Se desejado a dupla ligação carbono do carbono contendo o polímero pode ser feita em partículas ou películas de tamanhos diferentes usando qualquer meio possível, tal como a utilização de ferramentas
 5 de corte normais (tesouras ou facas, etc.) ou de qualquer processo de geração de partícula.

Durante a reação da hidrogenação da presente invenção, o hidrogênio pode ser adicionado ao reator. O tempo de reação é tipicamente de aproximadamente um quarto de uma hora a
 10 aproximadamente 100 horas, dependendo das condições operacionais.

De acordo com a presente invenção, quando a reação da hidrogenação está completa, à extensão desejada, o recipiente da reação pode ser refrigerado (se aplicável) e liberado e o
 15 polímero hidrogenado é obtido.

As borrachas de nitrilo hidrogenadas obtidas conforme a esta invenção têm uma viscosidade de Mooney (1+4 ML a 100°C) na escala de 6 a 150, preferivelmente na escala de 25 a 100, melhor na escala de 35 a 100, e ainda mais preferido na
 20 escala de 39 a 100 e particularmente preferido na escala de 40 a 100.

A invenção ainda é ilustrada, mas não pretende ser limitada pelos seguintes exemplos.

EXEMPLOS

25 Os materiais usados na reação de hidrogenação são listados na tabela 1.

Tabela 1: Especificação dos materiais

<u>Material</u>	<u>Fornecedor</u>
Butadieno-acrilonitrilo Copolímero (Krynac® 3850), contendo 62% butadieno e 38% acrilonitrilo, Viscosidade de Mooney (ML1+4 a 100°C) = 50.	Lanxess Inc.
Paládio(H) acetato (98%)	Aldrich
Paládio(11) propionato (99,9%)	Aldrich
Hidrogênio (99,999%)	Praxair
Acetona (ACS grade)	Fisher Scientific
Metil etil cetona (99,8%)	Fisher Scientific

Exemplo de referência 1

15g da solução acima mencionada de copolímero de
 30 butadieno-acrilonitrilo (4% em peso em acetona) foram postas

em um frasco com um braço que pudesse ser conectado a um sistema de vácuo. O frasco foi imerso em um banho de gelo-água. 0.012g do acetato de paládio foram carregadas no frasco. Após a dissolução do acetato de paládio, a solução
5 foi seca à vácuo por aproximadamente 2 horas. Após a operação de secagem, a amostra do polímero tornou-se semelhante a uma película, e a espessura foi aproximadamente 0.2~2mm.

A amostra obtida foi denominada como a Amostra A e usada para a hidrogenação nos Exemplos 1-12.

10 **Exemplo de referência 2**

As mesmas condições e procedimentos descritos no Exemplo de referência 1 foram empregadas, exceto as 0.003g de acetato de paládio que foram aplicadas.

15 A amostra obtida foi denominada como Amostra B e usada para a hidrogenação nos Exemplos 13-21.

Exemplo de referência 3

20 As mesmas condições e procedimentos descritos no Exemplo de referência 1 foram empregados, exceto as 0.01415g de propionato de paládio que foram aplicadas como um catalisador.

A amostra obtida foi denominada como Amostra C e usada para a hidrogenação no exemplo 22.

Exemplo de referência 4

25 As mesmas condições e procedimentos descritos no Exemplo de referência 1 foram empregados, exceto as 0.0045g de acetato de paládio que foram aplicadas.

A amostra obtida foi denominada como Amostra D e usada para a hidrogenação no exemplo 23-26.

Exemplo de referência 5

30 As mesmas condições e procedimentos descritos no Exemplo de referência 1 foram empregados, exceto as 0.006g de acetato de paládio que foram aplicadas.

A amostra obtida foi denominada como Amostra E e usada para a hidrogenação nos exemplos 22.

35 **Exemplo de referência 6**

As mesmas condições e procedimentos descritos no exemplo

de referência 1 foram empregados, salvo que as 0.02g do acetato de paládio foram dissolvidas em aproximadamente 3ml de acetona e a solução do acetato do paládio foi adicionada na solução do polímero.

5 A amostra obtida foi denominada como Amostra F e usada para a hidrogenação nos exemplos 30-31.

Exemplo de referência 7

As mesmas condições e procedimentos descritos no exemplo de referência 6 foram empregados, salvo que as 0.012g do acetato do paládio foram aplicadas e durante a preparação da amostra do polímero e o processo de secagem à vácuo, nenhum 10 banho de gelo-água foi usado e o frasco foi mantido na temperaturas da condição do local, por exemplo, $24 \pm 2^{\circ}\text{C}$.

A amostra obtida foi denominada como Amostra G e usada 15 para a hidrogenação no exemplo 32.

EXEMPLOS 1-12: AMOSTRA A

Exemplo 1

Uma autoclave de aço inoxidável revestida de vidro de 300 ml, equipada com meios de controle de temperatura, um 20 agitador, um calibre de pressão e uma porta de adição do gás de hidrogênio, foram usados como um reator. 0.5g da Amostra A de preparada no Exemplo de referência 1 foi posta no reator e o reator foi desgaseificado com gás de hidrogênio. Na temperatura ambiente ($24 \pm 2^{\circ}\text{C}$), 400 psi (2.7 MPa) por 25 pressão do hidrogênio foram aplicadas por 3.5 horas. A pressão foi liberada mais tarde, e a amostra do polímero foi retirada do reator e dissolvida na metil etil cetona e o grau de hidrogenação foi determinado pela análise infravermelha. O polímero resultante foi dissolvido em metil etil cetona e o 30 nível de 56,7% de hidrogenação foi atingido.

Exemplo 2

Os mesmos procedimentos e condições descritos no exemplo 1 foram empregados, exceto pelas 15.5 horas do tempo de reação que foram aplicadas. O polímero resultante foi 35 dissolvido em metil etil cetona e um nível de 99,4% de hidrogenação foi atingido.

Exemplo 3

Os mesmos procedimentos e condições descritos no exemplo 1 foram empregados, exceto pelas 100 psi (0.674 MPa) de pressão do hidrogênio que foram aplicadas. O polímero resultante foi dissolvido em metil etil cetona e um nível de 31,9% de hidrogenação foi atingido.

Exemplo 4

Os mesmos procedimentos e condições descritos no exemplo 3 foram empregados, exceto pelas 8 horas de tempo de reação que foram aplicadas. O polímero resultante foi dissolvido em metil etil cetona e um nível de 72,2% de hidrogenação foi atingido.

Exemplo 5

Os mesmos procedimentos e condições descritos no exemplo 3 foram empregados, exceto pelas 20 horas de tempo de reação que foram aplicadas. O polímero resultante foi dissolvido em metil etil cetona e um nível de 99,3% de hidrogenação foi atingido.

Exemplo 6

Os mesmos procedimentos e condições descritos no exemplo 1 foram empregados, exceto pelas 800 psi (5,4 MPa) de pressão do hidrogênio que foram aplicadas. O polímero resultante foi dissolvido em metil etil cetona e um nível de 82,4% de hidrogenação foi atingido.

Exemplo 7

Os mesmos procedimentos e condições descritos no exemplo 6 foram empregados, exceto pelas 5,5 horas de tempo de reação que foram aplicadas. O polímero resultante foi dissolvido em metil etil cetona e um nível de 99,4% de hidrogenação foi atingido.

Exemplo 8

Os mesmos procedimentos e condições descritos no exemplo 1 foram empregados, exceto pelas 1400 psi (9,45 MPa) de pressão do hidrogênio que foram aplicadas. O polímero resultante foi dissolvido em metil etil cetona e um nível de 83,8% de hidrogenação foi atingido.

Exemplo 9

Os mesmos procedimentos e condições descritos no exemplo 8 foram empregados, exceto pelas 1,5 horas de tempo de reação que foram aplicadas. O polímero resultante foi dissolvido em metil etil cetona e um nível de 61,9% de hidrogenação foi atingido.

Exemplo 10

Os mesmos procedimentos e condições descritos no exemplo 6 foram empregados, exceto pelos 37°C de temperatura de reação que foram aplicados. O polímero resultante foi dissolvido em metil etil cetona e um nível de 99,8% de hidrogenação foi atingido.

Exemplo 11

Os mesmos procedimentos e condições descritos no exemplo 10 foram empregados, exceto pelas 1,5 horas de tempo de reação que foram aplicadas. O polímero resultante foi dissolvido em metil etil cetona e um nível de 85,2% de hidrogenação foi atingido.

Exemplo 12

Os mesmos procedimentos e condições que descritos no exemplo 1 foram empregados, exceto pelos 51°C de temperatura de reação, 800 psi (5.4 MPa) da pressão do hidrogênio e 45 minutos de tempo de reação que foram aplicados. O polímero resultante foi dissolvido em metil etil cetona e um nível de 98,4% de hidrogenação foi atingido.

EXEMPLOS 13-21: AMOSTRA B**Exemplo 13**

Os mesmos procedimentos e condições que descritos no exemplo 12 foram empregados, exceto pelo fato de que a Amostra B foi aplicada. O polímero resultante foi dissolvido em metil etil cetona e um nível de 82,1% de hidrogenação foi atingido.

Exemplo 14

Os mesmos procedimentos e condições descritos no exemplo 13 foram empregados, exceto pelas 1,5 horas de tempo de reação que foram aplicadas. O polímero resultante foi

dissolvido em metil etil cetona e um nível de 89,4% de hidrogenação foi atingido.

Exemplo 15

Os mesmos procedimentos e condições descritos no exemplo 13 foram empregados, exceto pelas 2,5 horas de tempo de reação que foram aplicadas. O polímero resultante foi dissolvido em metil etil cetona e um nível de 91,4% de hidrogenação foi atingido.

Exemplo 16

Os mesmos procedimentos e condições descritos no exemplo 13 foram empregados, exceto pelas 3,5 horas de tempo de reação que foram aplicadas. O polímero resultante foi dissolvido em metil etil cetona e um nível de 94,0% de hidrogenação foi atingido.

Exemplo 17

Os mesmos procedimentos e condições descritos no exemplo 16 foram empregados, exceto pelos 37°C de temperatura da reação que foram aplicados. O polímero resultante foi dissolvido em metil etil cetona e um nível de 84,8% de hidrogenação foi atingido.

Exemplo 18

Os mesmos procedimentos e condições descritos no exemplo 17 foram empregados, exceto pelas 5,5 horas de tempo de reação que foram aplicadas. O polímero resultante foi dissolvido em metil etil cetona e um nível de 92,7% de hidrogenação foi atingido.

Exemplo 19

Os mesmos procedimentos e condições descritos no exemplo 18 foram empregados, exceto pela temperatura ambiente ($24 \pm 2^\circ\text{C}$) da temperatura de reação e das 22 horas do tempo de reação que foram aplicados. O polímero resultante foi dissolvido em metil etil cetona e um nível de 41,0% de hidrogenação foi atingido.

Exemplo 20

Os mesmos procedimentos e condições descritos no exemplo 19 foram empregados, exceto pelas 46 horas do tempo de reação

que foram aplicadas. O polímero resultante foi dissolvido em metil etil cetona e um nível de 53,2% de hidrogenação foi atingido.

Exemplo 21

5 Os mesmos procedimentos e condições descritos no exemplo 19 foram empregados, exceto pelas 70 horas do tempo de reação que foram aplicadas. O polímero resultante foi dissolvido em metil etil cetona e um nível de 74,3% de hidrogenação foi atingido.

10 **EXEMPLO 22: AMOSTRA C**

Exemplo 22

Os mesmos procedimentos e condições descritos no exemplo 10 foram empregados, exceto pela Amostra C do polímero e 3 horas do tempo de reação que foram aplicadas. O polímero 15 resultante foi dissolvido em metil etil cetona e um nível de 99,6% de hidrogenação foi atingido.

EXEMPLOS 23-26: AMOSTRA D

Exemplo 23

Os mesmos procedimentos e condições descritos no exemplo 20 11 foram empregados, exceto pela Amostra D do polímero que foi aplicada. O polímero resultante foi dissolvido em metil etil cetona e um nível de 64,3% de hidrogenação foi atingido.

Exemplo 24

Os mesmos procedimentos e condições descritos no exemplo 25 23 foram empregados, exceto pelas 2.5 horas do tempo de reação que foram aplicadas. O polímero resultante foi dissolvido em metil etil cetona e um nível 81,0% de hidrogenação foi atingido.

Exemplo 25

30 Os mesmos procedimentos e condições descritos no exemplo 23 foram empregados, exceto pelas 3.5 horas do tempo de reação que foram aplicadas. O polímero resultante foi dissolvido em metil etil cetona e um nível de 90,0% de hidrogenação foi atingido.

35 **Exemplo 26**

Os mesmos procedimentos e condições descritos no exemplo

23 foram empregados, exceto pelas 2.5 horas do tempo de reação que foram aplicadas. O polímero resultante foi dissolvido em metil etil cetona e um nível de 94,5% de hidrogenação foi atingido.

5 **EXEMPLOS 27-29: AMOSTRA E**

Exemplo 27

 Os mesmos procedimentos e condições descritos no exemplo 26 foram empregados, exceto pela Amostra E do polímero e 1.7 horas do tempo de reação que foram aplicadas. O polímero
10 resultante foi dissolvido em metil etil cetona e um nível de 90,7% de hidrogenação foi atingido.

Exemplo 28

 Os mesmos procedimentos e condições que descritos no exemplo 27 foram empregados, exceto pelas 2.5 horas do tempo
15 de reação que foram aplicadas. O polímero resultante foi dissolvido em metil etil cetona e um nível de 97,1% de hidrogenação foi atingido.

Exemplo 29

 Os mesmos procedimentos e condições descritos no exemplo
20 28 foram empregados, exceto pelas 4.0 horas do tempo de reação que foram aplicadas. O polímero resultante foi dissolvido em metil etil cetona e um nível de 98,3% de hidrogenação foi atingido.

EXEMPLOS 30-31: AMOSTRA F

25 **Exemplo 30**

 Os mesmos procedimentos e condições descritos no exemplo
11 foram empregados, exceto pela Amostra F do polímero e 1.0 horas do tempo de reação que foram aplicadas. O polímero
resultante foi dissolvido em metil etil cetona e um nível de
30 96,7% de hidrogenação foi atingido.

Exemplo 31

 Os mesmos procedimentos e condições descritos no exemplo
30 foram empregados, exceto pelas 2.0 horas do tempo de
reação que foram aplicadas. O polímero resultante foi
35 dissolvido em metil etil cetona e um nível de 98,8% de hidrogenação foi atingido.

EXEMPLOS 32: AMOSTRA G**Exemplo 32**

Os mesmos procedimentos e condições descritos no exemplo 30 foram empregados, exceto pela Amostra G de polímero que foi aplicada. O polímero resultante foi dissolvido em metil etil cetona e um nível de 97,0% de hidrogenação foi atingido.

Um sumário para os Exemplos 1 a 32 é dado na seguinte Tabela 2.

Tabela 2 Sumário e Resultados dos Exemplos 1 a 32

Exemplo N°	Pd/polímero (ppm) ⁽¹⁾	P _{H2} (psi/MPa)	T ⁽²⁾ (°C)	t (h)	HD ⁽³⁾ (%)
1	9481	400/2,76	RT	3,5	56,7
2	9481	400/2,76	RT	15,5	99,4
3	9481	100/0,69	RT	3,5	31,9
4	9481	100/0,69	RT	8	72,2
5	9481	100/0,69	RT	20	99,3
6	9481	800/5,52	RT	3,5	82,4
7	9481	800/5,52	RT	5,5	99,4
8	9481	1400/9,65	RT	3,5	83,8
9	9481	1400/9,65	RT	1,5	61,9
10	9481	800/5,52	37	3,5	99,8
11	9481	800/5,52	37	1,5	85,2
12	9481	800/5,52	51	0,75	98,4
13	2370	800/5,52	51	0,75	82,1
14	2370	800/5,52	51	1,5	89,4
15	2370	800/5,52	51	2,5	91,4
16	2370	800/5,52	51	3,5	94,0
17	2370	800/5,52	37	3,5	84,8
18	2370	800/5,52	37	5,5	92,7
19	2370	800/5,52	RT	22	41,0
20	2370	800/5,52	RT	46	53,2
21	2370	800/5,52	RT	70	74,3
22	9938	800/5,52	37	3	99,6
23	3556	800/5,52	37	1,5	64,3
24	3556	800/5,52	37	2,5	81,0
25	3556	800/5,52	37	3,5	90,0
26	3556	800/5,52	37	5,5	94,5
27	4741	800/5,52	37	1,7	90,7
28	4741	800/5,52	37	2,5	97,1
29	4741	800/5,52	37	4,0	98,3
30	9481	800/5,52	37	1,0	96,7
31	9481	800/5,52	37	2,0	98,8
32	9481	800/5,52	37	1,0	97,0

10 1. "Pd/polímero": ppm do metal de paládio no que diz respeito ao polímero. O catalisador do paládio usado é acetato de paládio para os Exemplos 1-21 e 23-32 e propionato de paládio no Exemplo 22.

2. RT: temperatura ambiente, isto é $24 \pm 2^\circ\text{C}$.

3. HD: grau da hidrogenação

Embora a invenção seja descrita em detalhe no antecedente com a finalidade de ilustração, deve ser compreendida que tal detalhe é unicamente para essa finalidade e que as variações podem ser feitas nesses por aqueles versados na técnica sem sair do espírito e escopo da invenção exceto se essas possam vir a ser limitadas pelas reivindicações.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para seletivamente hidrogenar ligações duplas de carbono-carbono em um polímero à base de dieno, **caracterizado** por compreender a submissão de um polímero à
5 base de dieno que esteja presente na forma bruta à hidrogenação na ausência de qualquer solvente orgânico e na presença de um metal do grupo da platina não suportado que contem o catalisador, onde o metal do grupo da platina é selecionado do grupo que consiste no paládio e na platina.

10 2. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que um paládio contendo o catalisador, preferivelmente um sal de paládio de um ácido carboxílico, é usado.

15 3. Processo, de acordo com a reivindicação 2, **caracterizado** pelo fato de que um sal de paládio de um ácido carboxílico alifático saturado, um ácido carboxílico alifático não saturado ou um ácido carboxílico aromático é usado, preferivelmente um sal de paládio do ácido acético, ácido fórmico, ácido láurico, ácido oléico, ácido succínico,
20 ácido esteárico, ácido ftálico, ácido propiônico, ou ácido benzóico.

4. Processo, de acordo com uma ou mais das reivindicações 1 a 3, **caracterizado** pelo fato de que o catalisador é usado em uma quantidade na escala de 20 a
25 25.000 ppm, preferivelmente de 500 a 10.000 ppm, baseado no polímero a ser hidrogenado.

5. Processo, de acordo com uma ou mais reivindicações 1 a 4, **caracterizado** pelo fato de que as ligações duplas de carbono-carbono contendo polímero sujeito à hidrogenação
30 compreendem unidades de repetição de pelo menos um dieno conjugado como o monômero (a) e pelo menos um monômero copolimerizável adicional (b).

6. Processo, de acordo com a reivindicação 5, **caracterizado** pelo fato de que como monômeros (b) olefinas,
35 preferivelmente o etileno ou o propileno, monômeros vinilaromáticos, preferivelmente estireno, estireno alfa-

metílico, ocloroestireno ou viniltoluenos, vinilesteres de ácidos monocarboxílicos C_1-C_{18} alifáticos ou ramificados, mais preferivelmente acetato de vinil, propionato de vinil, butirato de vinil, valerato de vinil, hexanoato de vinil, 5 vinil 2-etilhexanoato de, decanoato de vinil, laurato de vinil e estearato de vinil são usados.

7. Processo, de acordo com uma ou mais reivindicações 1 a 6, **caracterizado** pelo fato de que um copolímero de 1,3-butadieno e estireno ou alfa-rnetilestireno é sujeito à 10 hidrogenação.

8. Processo, de acordo com a reivindicação 5, **caracterizado** pelo fato de que como monômeros (b) ésteres de ácidos mono- ou dicarboxílicos insaturados etilenicamente, preferivelmente ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido 15 malêico, ácido fumárico e ácido itacônico com alcanóis C_1-C_{12} , mais preferivelmente o metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, 1-butanol, 2-butanol, isobutanol, tert.-butanol, n-hexanol, 2-etilhexanol, ou os cicloalcanóis C_5-C_{10} , melhor o ciclopentanol ou ciclohexanol, e destes mais 20 preferivelmente os ésteres de acrílico e/ou ácido metacrílico, e melhor é o metil metacrilato, n-butil metacrilato, tert-butil metacrilato, n-butil acrilato, tert-butil acrilato, e 2-etilhexil acrilato do são usados.

9. Processo, de acordo com a reivindicação 5, 25 **caracterizado** pelo fato de que como monômeros (b), os α,β nitrilos insaturados, preferivelmente (C3-05) α,β nitrilos insaturados, melhor o acrilonitrilo, metacrilonitrilo, etacrilonitrilo ou misturas dos mesmos são usadas.

10. Processo, de acordo com a reivindicação 5, 30 **caracterizado** pelo fato de que uma borracha de nitrilo ("NBR"), esta sendo um copolímero de um α,β nitrilo insaturado, particularmente preferido o acrilonitrilo, e um dieno conjugado, particularmente preferido 1-3 butadieno e opcionalmente pelo menos um monômero copolimerizável 35 adicional, particularmente preferido um α,β -ácido mono-dicarboxílico insaturado, um éster ou amida do mesmo são

sujeitos à hidrogenação.

11. Processo, de acordo com a reivindicação 5, **caracterizado** pelo fato de que um terpolímero do acrilonitrilo, 1,3-butadieno e um terceiro monômero
5 selecionado do grupo que consiste no ácido fumárico, ácido maleico, ácido acrílico, ácido metacrílico, n-butil acrilato e tert-butil acrilato é sujeito à hidrogenação.

12. Processo, de acordo com uma ou mais reivindicações 1 a 11, **caracterizado** pelo fato de que a hidrogenação é
10 realizada em uma temperatura na escala de 0°C a 100°C, preferivelmente na escala de 10°C a 90°C, melhor na escala de 15°C a 70°C e mais preferivelmente na escala de 20 a 60°C e em uma pressão do hidrogênio de 0.1 a 20 MPa, preferivelmente de 1 a 16 MPa.

RESUMO**PROCESSO PARA SELETIVAMENTE HIDROGENAR LIGAÇÕES DUPLAS DE CARBONO-CARBONO EM UM POLÍMERO À BASE DE DIENO**

5 A presente invenção relaciona-se a um processo para a hidrogenação seletiva das ligações duplas carbono-carbono em polímeros à base de dieno na forma bruta pelo tratamento do polímero com hidrogênio na presença de um metal do grupo da platina que contem o catalisador e na ausência de qualquer solvente orgânico.