



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

(11) PI 0609838-0 B1

(22) Data do Depósito: 30/01/2006

(45) Data de Concessão: 13/06/2017



(54) Título: PROCESSO CONTÍNUO PARA POLIMERIZAÇÃO DE UM OU MAIS MONÔMEROS
POLIMERIZÁVEIS POR ADIÇÃO

(51) Int.Cl.: C08F 297/08; C08F 4/646; C08F 2/38

(30) Prioridade Unionista: 17/03/2005 US 60/662,938

(73) Titular(es): DOW GLOBAL TECHNOLOGIES INC

(72) Inventor(es): DANIEL J. ARRIOLA; MARILYN BOKOTA; EDMUND M. CARNAHAN; PHILLIP D.
HUSTAD; ROGER L. KUHLMAN; PAMELA J. STIRN; TIMOTHY T. WENZEL

"PROCESSO CONTÍNUO PARA POLIMERIZAÇÃO DE UM OU MAIS MONÔMEROS POLIMERIZÁVEIS POR ADIÇÃO"

Histórico da invenção

[0001] A presente invenção refere-se a um processo para polimerizar um monômero ou misturas de dois ou mais monômeros, tais como misturas de etileno e um ou mais comonômeros, para formar um produto interpolímero tendo propriedades físicas únicas, a um processo para preparar tais interpolímeros, e aos produtos poliméricos resultantes. Noutro aspecto, a invenção refere-se aos artigos preparados a partir destes polímeros. Os polímeros inventivos compreendem dois ou mais segmentos ou regiões (blocos) diferentes fazendo com que o polímero possua propriedades físicas únicas. Estes copolímeros em pseudo-bloco e misturas poliméricas compreendendo os mesmos são utilmente empregados na preparação de artigos sólidos tais como moldes, películas, folhas, e objetos de espuma por moldagem, extrusão, ou outros processos, e são úteis como componentes ou ingredientes em adesivos, laminados, misturas poliméricas, e outros usos finais. Os produtos resultantes são usados na manufatura de componentes para automóveis, tais como perfis, pára-choques e partes de guarnições; materiais de embalagem, isolamento de cabos elétricos, e outras aplicações.

[0002] Há muito se sabe que polímeros contendo uma estrutura tipo bloco têm freqüentemente, propriedades superiores quando comparadas com as de copolímeros aleatórios e misturas. Por exemplo, copolímeros em três blocos de estireno e butadieno (SBS) e versões hidrogenadas dos mesmos (SEBS) têm uma excelente combinação de resistência térmica e elasticidade. Outros copolímeros em bloco também são

conhecidos na técnica. Geralmente, copolímeros em bloco conhecidos como elastômeros termoplásticos (TPE) têm propriedades desejáveis devido à presença de segmentos de bloco elastomérico ou "moles" ligando-se a blocos vítreos ou cristalinos ou "duros" no mesmo polímero. Em temperaturas até a temperatura de fusão ou temperatura de transição vítrea dos segmentos duros, os polímeros demonstram caráter elastomérico. Em temperaturas maiores, os polímeros se tornam capazes de fluir, exibindo comportamento termoplástico. Métodos conhecidos para preparar copolímeros em bloco incluem polimerização aniônica e polimerização, via radicais livres, controlada. Infelizmente, estes métodos para preparar copolímeros em bloco requerem adição seqüencial de monômero e processamento por batelada e os tipos de monômeros que podem ser utilmente empregados em tais métodos são relativamente limitados. Por exemplo, na polimerização aniônica de estireno e butadieno para formar um copolímero em bloco tipo SBS, cada cadeia polimérica requer uma quantidade estequiométrica de iniciador e os polímeros resultantes têm distribuição de peso molecular, M_w/M_n , extremamente estreita, preferivelmente de 1,0 a 1,3. Adicionalmente, processos aniônicos e processos via radicais livres são relativamente lentos, resultando em baixa economia de processo.

[0003] Seria desejável produzir, cataliticamente, copolímeros em bloco, isto é, num processo no qual se produz uma molécula polimérica para cada molécula de catalisador ou iniciador. Além disso, seria muito desejável produzir copolímeros tendo propriedades assemelhando-se com as de copolímeros em bloco de monômeros olefínicos tais como, etileno, propileno, e α -olefina superiores que geralmente

são inadequados para uso em polimerizações aniônicas ou em polimerizações via radicais livres. Em determinados destes polímeros, é muito desejável que, alguns ou todos os blocos poliméricos compreendam polímeros amorfos tal como um copolímero de etileno e um comonômero, especialmente copolímeros aleatórios amorfos compreendendo etileno e uma α -olefina tendo 3, e especialmente 4, ou mais átomos de carbono.

[0004] Pesquisadores anteriores afirmam que determinados catalisadores de polimerização por coordenação homogênea podem ser usados para preparar polímeros tendo uma estrutura substancialmente "como em bloco" eliminando transferência de cadeia durante a polimerização, por exemplo, executando o processo de polimerização na ausência de um agente de transferência de cadeia e numa temperatura suficientemente baixa tal que se elimine, essencialmente, a transferência de cadeia por eliminação de hidreto β ou por outros processos de transferência de cadeia. Sob tais condições, foi dito que a adição seqüencial de monômeros diferentes resulta em formação de polímeros tendo seqüências ou segmentos de conteúdo monomérico diferente. Vários exemplos de tais composições catalisadoras e processos são examinados por Coates, Hustad, e Reinartz em *Angew. Chem., Int. Ed.*, 41, 2236-2257 (2002) bem como em US-A-2003/0114623.

[0005] Desfavoravelmente, tais processos requerem adição monomérica seqüencial e resulta apenas na produção de uma só cadeia polimérica por centro catalisador ativo, o que limita a produtividade de catalisador. Além disso, o requisito de temperaturas de processo relativamente baixas aumenta os custos operacionais de processo, tornando tais processos não

apropriados para implementação comercial. Além disso, o catalisador não pode ser otimizado para formação de cada tipo de polímero respectivo, e, portanto todo o processo resulta em produção de blocos ou segmentos poliméricos com menor qualidade e/ou eficiência máxima. Por exemplo, a formação de uma determinada quantidade de polímero terminado prematuramente é geralmente inevitável, resultando na formação de misturas tendo propriedades poliméricas inferiores. Conseqüentemente, sob condições operacionais normais, para copolímeros em blocos preparados seqüencialmente tendo M_w/M_n de 1,5 ou maior, a distribuição resultante de comprimentos de blocos é relativamente não homogênea, não uma distribuição muito provável.

[0006] Por estas razões, seria muito desejável prover um processo para produzir copolímeros olefínicos compreendendo pelo menos alguma quantidade de segmentos ou blocos tendo propriedades físicas diferentes num processo usando catalisadores de polimerização por coordenação capaz de operações em altas eficiências catalíticas. Além disso, seria desejável prover um processo e copolímeros resultantes nos quais a inserção de blocos terminais ou a seqüência de blocos dentro do polímero possa ser influenciada por seleção apropriada de condições de processo. Finalmente, seria muito desejável poder usar um processo contínuo para produção de copolímeros em blocos.

[0007] É bem conhecido na técnica usar determinados compostos metálicos de alquila e outros compostos, tais como hidrogênio, como agentes de transferência de cadeia para interromper o crescimento de cadeia em polimerizações olefínicas. Além disso, é bem conhecido o emprego de tais

compostos, especialmente compostos de alquil alumínio, como expurgadores ou como co-catalisadores em polimerizações olefínicas. Em "Macromolecules", 33, 9192-9199 (2000), o uso de determinados compostos de trialquil alumínio como agentes de transferência de cadeia em combinação com determinadas composições de catalisador de zirconoceno emparelhadas resultou em misturas de polipropileno contendo pequenas quantidades de frações poliméricas contendo tanto segmentos de cadeia atáticos como isotáticos. Em Liu e Rytter, "Macromolecular Rapid Comm.", 22, 952-956 (2001) e em Bruaseth e Rytter, "Macromolecules", 36, 3026-3034 (2003), misturas de etileno e 1-hexeno foram polimerizadas por uma composição catalisadora semelhante contendo agente de transferência de cadeia de trimetil alumínio. Na última referência, os autores resumiram os estudos de técnicas anteriores da seguinte maneira (algumas citações omitidas): "Mistura de dois metalocenos com comportamento conhecido de polimerização pode ser usada para controlar microestrutura polimérica. Foram realizados vários estudos de polimerização de eteno misturando dois metalocenos. Observações comuns foram que, combinando catalisadores os quais, separadamente, dão polieteno com diferente Mw, se pode obter polieteno com MWD mais ampla e em alguns casos com MWD bimodal. Soares e Kim (J. Polym. Sci., Parte A: Polym. Chem., 38, 1408-1432 (2000)) desenvolveram um critério para testar a bimodalidade de MWD de polímeros preparados por catalisadores de sítio único duplos, exemplificado por copolimerização de eteno/1-hexeno das misturas $\text{Et(Ind)}_2\text{ZrCl}_2/\text{Cp}_2\text{HfCl}_2$ e $\text{Et(Ind)}_2\text{ZrCl}_2/\text{CGC}$ (catalisador de geometria constrita) suportadas por sílica. Heiland e Kaminsky (Makromol. Chem., 193, 601-610 (1992))

estudaram uma mistura de $\text{Et}-(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ com o análogo de háfnio em copolimerização de eteno e 1-butenos.

[0008] Estes estudos não contêm qualquer indicação de interação entre os dois sítios diferentes, por exemplo, por re-adsorção de uma cadeia terminal no sítio alternativo. Entretanto, tais relatórios foram publicados para polimerização de propeno. Chien et al. (J. Polym. Sci, Parte A: Polym. Chem., 37, 2439-2445 (1999), Makromol., 30, 3447-3458 (1997)) estudaram polimerização de propeno por catalisadores de zirconoceno binários homogêneos. Obteve-se uma mistura de polipropileno isotático (i-PP), polipropileno atático (a-PP), e uma fração em estereobloco (i-PP-b-a-PP) com um sistema binário compreendendo um precursor isoespecífico e um específico com um borato e TIBA como co-catalisador. Usando uma mistura binária de zirconocenos isoespecífico e sindioespecífico, obteve-se uma mistura de polipropileno isotático (i-PP), polipropileno sindiotático (s-PP), e uma fração em estereobloco. O mecanismo para formação da fração em estereobloco proposto envolve a permuta de cadeias propagadoras entre os dois sítios catalíticos diferentes. Przybyla e Fink (Acta Polym., 50, 77-83 (1999)) usaram dois tipos diferentes de metalocenos (isoespecífico e sindioespecífico) suportados pela mesma sílica para polimerização de propeno. Eles relataram que, com um determinado tipo de suporte de sílica, ocorreu transferência de cadeia entre as espécies ativas no sistema catalisador, e obteve-se PP em estereobloco. Lieber e Brintzinger (Macromol. 3, 9192-9199 (2000)) propuseram uma explicação mais detalhada de como ocorre a transferência de uma cadeia polimérica em crescimento de um tipo de metaloceno para outro. Eles

estudaram a polimerização do propeno por misturas catalisadoras de dois ansa-zirconocenos. Primeiramente, os catalisadores diferentes foram estudados individualmente com respeito à sua tendência com relação à permuta de alquil-polimeril com o ativador de alquil alumínio e depois de modo pareado com respeito à sua capacidade de produzir polímeros com uma estrutura em estereobloco. Eles relataram que a formação de polímeros em estereobloco por uma mistura de catalisadores de zirconoceno com diferentes estereosseletividades depende de uma permuta de polimeril eficiente entre os centros catalisadores de Zr e os centros de Al do co-catalisador".

[0009] Brusath e Rytter divulgaram então suas próprias observações usando catalisadores de zirconoceno pareados para polimerizar misturas de etileno/1-hexeno e relataram os efeitos da influência do catalisador de sítio duplo sobre a atividade de polimerização, incorporação de comonômero, e microestrutura polimérica usando co-catalisador de metilaluminoxano.

[0010] Análise dos resultados anteriores indica que Rytter e colegas de trabalho falharam provavelmente ao utilizar combinações de catalisador, co-catalisador, e terceiros componentes que foram capazes de re-adsorção da cadeia polimérica do agente de transferência de cadeia sobre ambos os sítios catalíticos ativos, isto é, re-adsorção bi-direcional. Embora indicando que o término de cadeia devido à presença de trimetil alumínio provavelmente ocorreu com respeito ao polímero formado do catalisador incorporando comonômero mínimo, e que a partir daí provavelmente ocorreu troca de polimeril com o sítio catalítico mais aberto seguida

por polimerização continuada, evidência do fluxo inverso de ligantes poliméricos pareceu estar faltando na referência. De fato, numa comunicação posterior, Rytter, et al., Polymer, 45, 7853-7861 (2004), relataram que realmente não ocorreu nenhuma transferência de cadeia entre os sítios catalisadores nos experimentos anteriores. Relataram-se polimerizações semelhantes em WO 098/34970.

[0011] Nas patentes U.S. nºs 6.380.341 e 6.169.151, afirmaram que o uso de um catalisador de metaloceno "fluxionário", isto é um metaloceno capaz de conversão relativamente fácil entre duas formas estereoisoméricas tendo diferentes características de polimerização tais como razões de reatividade diferentes, resultam na produção de copolímeros olefínicos tendo uma estrutura "como em bloco". Desfavoravelmente, os respectivos estereoisômeros de tais metalocenos geralmente falham por possuírem diferença significativa em propriedades de formação de polímero e são incapazes de formar tanto segmentos de copolímero em bloco muito cristalino como amorfo, por exemplo, de uma dada mistura monomérica em condições fixas de reação. Além disso, por causa da razão relativa das duas formas "fluxionárias" do catalisador não poder variar, não há nenhuma capacidade, usando catalisadores "fluxionários", de variar a composição de bloco polimérico ou a razão dos respectivos blocos. Para determinadas aplicações, é desejável produzir polímeros tendo blocos terminais que sejam muito cristalinos, funcionalizados ou mais rapidamente funcionalizados, ou que possuam outras propriedades peculiares. Por exemplo, acredita-se que polímeros nos quais os segmentos ou blocos terminais sejam cristalinos ou vítreos possuem resistência à abrasão

melhorada. Ademais, polímeros nos quais os blocos tendo propriedades amorfas se conectam interna ou principalmente entre blocos cristalinos ou vítreos, têm propriedades elastoméricas melhoradas, tais como recuperação e força de retração melhorada, particularmente em temperaturas elevadas.

[0012] Em JACS, 2004, 126, 10701-10712, Gibson et al. discutem os efeitos de "polimerização viva catalisada" sobre a distribuição de peso molecular. Os autores definem polimerização viva catalisada do seguinte modo: "... se transferência de cadeia para alumínio constituir o único mecanismo de transferência e a permuta da cadeia polimérica em crescimento entre os centros de metal de transição e de alumínio for muito rápida e reversível, as cadeias poliméricas parecerão estar crescendo nos centros de alumínio. Isto pode então ser razoavelmente descrito como uma reação de crescimento de cadeia catalisada no alumínio... Uma manifestação atraente deste tipo de reação de crescimento de cadeia é uma distribuição de Poisson de pesos moleculares de produto, oposta à distribuição de Schutz-Flory que aparece quando transferência de H- β acompanha propagação."

[0013] Os autores relataram os resultados para homopolimerização viva catalisada de etileno usando um catalisador contendo ferro em combinação com ZnEt_2 , ZnMe_2 , ou $\text{Zn}(\text{i-Pr})_2$. Alquilas homolépticos de alumínio, boro, estanho, lítio, magnésio e chumbo não induzem crescimento de cadeia catalisado. Usando GaMe_3 como co-catalisador resultou na produção de um polímero tendo distribuição estreita de peso molecular. Entretanto, após análise de distribuição de produto dependente do tempo, os autores concluíram que esta reação, "não era uma simples reação de crescimento de cadeia

catalisada". Conseqüentemente, o produto não constituiria um copolímero em pseudo-bloco. Descreveram-se processos semelhantes empregando catalisadores isolados nas patentes U.S. nºs 5.210.338, 5.276.220, e 6.444.867.

[0014] Pesquisadores anteriores reivindicam ter formado copolímeros em bloco usando um único catalisador tipo Ziegler-Natta em múltiplos reatores arrançados em série, vide por exemplo as patentes U.S. nºs 3.970.719 e 4.039.632. Sabe-se que não ocorre nenhuma formação substancial de copolímero em bloco nestas condições de reação.

[0015] Nas patentes U.S. nºs 6.319.989 e 6.683.149, divulgaram o uso de dois reatores de alça ligados em série e operando em diferentes condições de polimerização para preparar produtos poliméricos de distribuição de peso molecular ou larga ou estreita. As referências falham em divulgar o uso de agentes de transferência de cadeia e a formação de produtos de copolímero em pseudo-bloco.

[0016] Assim, permanece uma necessidade na técnica por um processo de polimerização que seja capaz de preparar copolímeros tendo propriedades que se aproximem daquelas de copolímeros em multiblocos lineares, num processo de alto rendimento adaptado para utilização comercial. Além disso, seria desejável se fosse provido um processo melhorado para preparar polímeros, especialmente copolímeros de dois ou mais comonômeros, tal como de etileno e um ou mais comonômeros, pelo uso de um agente de permuta para introduzir propriedades como em bloco no polímero resultante (copolímeros em pseudo-bloco). Além disso, seria desejável prover um tal processo melhorado que fosse capaz de preparar copolímeros tendo uma distribuição de peso molecular relativamente estreita e uma

distribuição não aleatória de segmentos ou regiões. Finalmente, seria desejável prover um processo melhorado para preparar os produtos anteriores desejáveis de copolímero em pseudo-bloco num processo contínuo.

Sumário da invenção

[0017] De acordo com a presente invenção provê-se agora um processo para a polimerização de um ou mais monômeros polimerizáveis por adição, preferivelmente de dois ou mais monômeros polimerizáveis por adição, especialmente etileno e pelo menos um comonômero copolimerizável, propileno e pelo menos um comonômero copolimerizável, ou 4-metil-1-penteno e pelo menos um comonômero copolimerizável, para formar um copolímero compreendendo múltiplas regiões de composição de polímero ou propriedades, especialmente regiões compreendendo diferente incorporação de comonômero, o dito processo compreendendo contatar um monômero polimerizável por adição ou mistura de monômeros em condições de polimerização por adição com uma composição compreendendo um catalisador de polimerização de olefina, um co-catalisador e um agente de permuta de cadeia, o dito processo se caracterizando por formação de pelo menos algumas cadeias poliméricas em crescimento em condições de processo diferentes tal que dois ou mais blocos ou segmentos formados dentro de pelo menos parte do polímero resultante sejam quimicamente ou fisicamente perceptíveis.

[0018] Noutra incorporação da invenção, provê-se um copolímero, especialmente um tal copolímero compreendendo em forma polimerizada etileno e um comonômero copolimerizável, propileno e pelo menos um comonômero copolimerizável, ou 4-metil-1-penteno e pelo menos um comonômero copolimerizável, o

dito copolímero compreendendo duas ou mais regiões intramoleculares compreendendo diferentes propriedades químicas ou físicas, especialmente regiões de incorporação de comonômero diferente. Muito preferivelmente o copolímero possui uma distribuição de peso molecular, M_w/M_n , menor que 3,0, preferivelmente menor que 2,8.

[0019] Ainda numa incorporação adicional da presente invenção, provê-se uma mistura polimérica compreendendo: (1) um polímero orgânico ou inorgânico, preferivelmente um homopolímero de etileno ou de propileno e/ou um copolímero de etileno ou propileno e um comonômero copolimerizável, e (2) um copolímero em pseudo-bloco de acordo com a presente invenção ou preparado de acordo com o processo da presente invenção. Numa incorporação desejável o componente (1) é um polímero-matriz compreendendo polietileno de alta densidade ou polipropileno isotático e o componente (2) é um copolímero em pseudo-bloco elastomérico. Numa incorporação preferida, o componente (2) compreende oclusões do polímero-matriz formadas durante composição de componente (1) e (2).

Breve descrição dos desenhos

[0020] A Figura 1 é uma representação esquemática do processo de formação de copolímero de acordo com a presente invenção.

[0021] A Figura 2 é uma representação esquemática de um reator de alça contínuo apropriado para uso na presente invenção.

Descrição detalhada da invenção

[0022] Todas as referências à Tabela Periódica dos Elementos aqui dirão respeito à Tabela Periódica dos Elementos publicada e registrada, por CRC Press, Inc., 2003.

Igualmente, quaisquer referências a um Grupo ou Grupos serão a um Grupo ou Grupos mostrados nesta Tabela Periódica dos Elementos usando o sistema IUPAC para numerar grupos. Salvo se declarado ao contrário, implícito do contexto, ou costumeiro na técnica, todas as partes e porcentagens baseiam-se em peso. Para propósitos de prática de patente dos Estados Unidos, os conteúdos de qualquer patente, pedido de patente, ou publicação aqui referida, pela presente se incorporam por referência em sua totalidade (ou a versão U.S. equivalente da mesma também se incorpora por referência) especialmente com respeito à divulgação de técnicas sintéticas, definições (na extensão não inconsistente com quaisquer definições aqui providas) e conhecimento geral na técnica.

[0023] O termo "compreendendo" e derivados do mesmo não têm a intenção de excluir a presença de qualquer componente, etapa ou procedimento adicional, quer o mesmo seja ou não divulgado aqui. A fim de evitar qualquer dúvida, todas as composições aqui reivindicadas através do uso do termo "compreendendo" pode incluir qualquer aditivo, adjuvante, ou composto adicional quer polimérico ou diferente, salvo se declarado ao contrário. Em contrapartida, o termo "consistindo essencialmente de" exclui da abrangência de qualquer recitação posterior qualquer outro componente, etapa ou procedimento, excetuando aqueles que não são essenciais à operabilidade. O termo "consistindo de" exclui qualquer componente, etapa ou procedimento não especificamente descrito ou listado. O termo "ou", salvo se declarado contrariamente, refere-se aos membros listados individualmente assim como em qualquer combinação.

[0024] O termo "polímero" inclui tanto homopolímeros convencionais, isto é, polímeros homogêneos preparados de um só monômero, como copolímeros (referido aqui de uma forma que permite a troca ou substituição por interpolímeros), significando polímeros preparados pela reação de pelo menos dois monômeros ou contrariamente contendo blocos ou segmentos diferenciados quimicamente neles mesmos se formados de um único monômero. Mais especificamente, o termo "polietileno" inclui homopolímeros de etileno e copolímeros de etileno e uma ou mais α -olefinas de C_{3-8} . O termo "cristalino" se empregado, refere-se a um polímero ou bloco de polímero que possui um ponto de fusão cristalino ou de transição de primeira ordem (T_m) determinado por calorimetria diferencial de varredura (DSC) ou técnica equivalente. O termo pode ser usado de forma que permite a troca ou substituição com o termo "semicristalino". O termo "amorfo" refere-se a um polímero desprovido de um ponto de fusão cristalino.

[0025] O termo "copolímero em pseudo-bloco" refere-se a um copolímero compreendendo duas ou mais regiões ou segmentos (referidos como "blocos") de diferente propriedade química ou física, tal como conteúdo de comonômero variável, cristalinidade, densidade, taticidade, regio-erro ou outra propriedade, preferivelmente unidos de modo linear, isto é, um polímero compreendendo blocos que se unem extremo-a-extremo, em vez de na forma pendente ou enxertada. Os vários blocos não são necessariamente de composição química idêntica, mas variam, pelo menos um pouco, num ou mais dos aspectos anteriores, da composição de regiões ou blocos adjacentes. Comparados com os copolímeros aleatórios, os polímeros da invenção possuem diferenças suficientes em

propriedades químicas, especialmente cristalinidade, entre blocos ou segmentos, para atingir muitas das propriedades desejadas de copolímeros em blocos verdadeiros, tais como propriedades elastoméricas termoplásticas, embora ao mesmo tempo sendo sensíveis à preparação em processos de polimerização olefínica convencionais, especialmente processos contínuos de polimerização olefínica empregando quantidades catalíticas de catalisadores de polimerização. Comparados com copolímeros em bloco da técnica anterior, incluindo copolímeros produzidos por adição seqüencial de monômero, catalisadores fluxionários, ou técnicas de polimerização aniônica, os copolímeros da invenção se caracterizam por distribuições únicas de polidispersividade de polímero (PDI ou M_w/M_n), distribuição de comprimentos de blocos, e muitíssimo significativamente, distribuição de composição de bloco. Numa incorporação preferida, isto se deve ao efeito do uso de agentes de permuta de cadeia em combinação com um catalisador de polimerização baseado em complexo metálico de alta atividade num processo de polimerização tendo múltiplas zonas de polimerização ou variação contínua em uma ou mais condições de polimerização. Mais especificamente, os polímeros possuem desejavelmente PDI de 1,7 a 2,9, preferivelmente de 1,8 a 2,5.

[0026] Além disso, os copolímeros em pseudo-blocos da invenção possuem, desejavelmente, um ajustamento de PDI correspondendo a uma distribuição de Schutz-Flory em vez de a uma distribuição de Poisson. O uso do presente processo de polimerização resulta num produto tendo uma distribuição de bloco polidispersa, uma distribuição polidispersa de tamanhos de bloco, e/ou uma distribuição de composição de bloco

polidispersa. Os benefícios teóricos de uma distribuição de blocos polidispersa foram anteriormente formulados e discutidos em Potemkin, *Physical Review E* (1998), 57(6), páginas 6902-6912, e em Dobrynin, *J. Chem. Phys.* (1997), 107(21), páginas 9234-9238.

[0027] Tal como aqui usado com respeito a um composto químico, salvo se especificamente indicado contrariamente, o singular inclui todas as formas isoméricas e vice-versa (por exemplo, "hexano", inclui todos os isômeros de hexano individualmente ou coletivamente). Os termos "composto" e "complexo" são usados aqui de modo a permitir troca ou substituição para se referir a compostos orgânicos, inorgânicos e organometálicos. O termo "átomo" refere-se ao menor constituinte de um elemento independentemente de estado iônico, isto é, se o mesmo tem carga ou carga parcial ou se está ligado a outro átomo. O termo "heteroátomo" refere-se a um átomo outro que não carbono ou hidrogênio. Os heteroátomos preferidos incluem: F, Cl, Br, N, O, P, B, S, Si, Sb, Al, Sn, As, Se e Ge.

[0028] O termo "hidrocarbila" refere-se a substituintes monovalentes contendo somente átomos de hidrogênio e carbono, incluindo espécies ramificadas ou não ramificadas, saturadas ou insaturadas, cíclicas, policíclicas ou acíclicas. Exemplos incluem grupos alquila, cicloalquila, alquenila, alcadienila, cicloalquenila, cicloalcadienila, arila, e alquinila. "hidrocarbila substituído" refere-se a um grupo hidrocarbila que é substituído com um ou mais grupos substituintes não de hidrocarbila. Os termos "hidrocarbila contendo heteroátomo" ou "heteroidrocarbila" se referem aos grupos monovalentes nos quais pelo menos um átomo outro que não hidrogênio ou carbono

está presente junto com um ou mais átomos de carbono e um ou mais átomos de hidrogênio. O termo "heterocarbila" refere-se aos grupos contendo um ou mais átomos de carbono e um ou mais heteroátomos e nenhum átomo de hidrogênio. A ligação entre o átomo de carbono e qualquer heteroátomo assim como as ligações entre quaisquer dois heteroátomos, podem ser uma ligação covalente simples ou múltipla ou uma ligação coordenada ou outra ligação dativa. Assim, um grupo alquila substituído com um grupo hetero-cicloalquila, hetero-cicloalquila substituído com arila, heteroarila, heteroarila substituído com alquila, alcoxi, ariloxi, di-hidrocarbilm-borila, di-hidrocarbilm-fosfino, di-hidrocarbilm-amino, tri-hidrocarbilm-silila, hidrocarbilm-tio, ou hidrocarbilm-selênio está dentro da abrangência do termo heterolquila. Exemplos de grupos heterolquila apropriados incluem grupos cianometila, benzoilmetila, (2-piridil)metila, e trifluorometila.

[0029] Tal como aqui usado o termo "aromático" refere-se a um sistema de anel conjugado, cíclico, poliatômico contendo $(4\delta+2)$ elétrons π , sendo que δ é um número inteiro maior ou igual a 1. O termo "fundido" tal como aqui usado com respeito a um sistema de anel contendo dois ou mais anéis cíclicos poliatômicos, significa que com respeito a pelo menos dois anéis do mesmo, pelo menos um par de átomos adjacentes se inclui em ambos os anéis. O termo "arila" refere-se a um substituinte aromático monovalente que pode ser um único anel aromático ou múltiplos anéis aromáticos fundidos uns aos outros, ligados covalentemente, ou ligados a um grupo comum tal como uma parcela metileno ou etileno. Exemplos de anéis aromáticos incluem fenila, naftila, antracenila, e bifenila,

entre outros.

[0030] "Arila substituído" refere-se a um grupo arila no qual um ou mais átomos de hidrogênio ligados a qualquer carbono são substituídos por um ou mais grupos funcionais tais como alquila, alquila substituído, cicloalquila, cicloalquila substituído, hétero-cicloalquila, hétero-cicloalquila substituído, halogênio, alquila halogenado (por exemplo, CF_3), hidroxí, amino, fosfíto, alcoxi, amino, tio, nitro, e hidrocarbonetos cíclicos tanto saturados como insaturados que se fundem aos anéis aromáticos, ligados covalentemente ou ligados a um grupo comum tais como parcela metileno ou etileno. O grupo ligante comum também pode ser um grupo contendo carbonila como em benzofenona ou oxigênio como em difenil éter ou nitrogênio como em difenilamina.

[0031] O termo "índice de incorporação de comonômero", refere-se à porcentagem de comonômero incorporado num copolímero preparado em condições representativas de polimerização de monômero/comonômero pelo catalisador em consideração na ausência de outros catalisadores de polimerização, idealmente em condições de polimerização em solução contínua, em estado estacionário em conversão de monômero maior que 95 por cento e conversão de comonômero maior que 0,01 por cento. A seleção de complexos metálicos ou composições catalisadoras tendo a máxima diferença em índices de incorporação de comonômero em diferentes condições de polimerização resulta em copolímeros de dois ou mais monômeros tendo a máxima diferença em propriedades de bloco ou segmento, tal como densidade.

[0032] Em determinadas circunstâncias o índice de incorporação de comonômero pode ser determinado diretamente,

por exemplo, pelo uso de técnicas espectroscópicas de NMR. Entretanto, freqüentemente, qualquer diferença em incorporação de comonômero deve ser determinada indiretamente. Para polímeros formados a partir de múltiplos monômeros isto pode ser executado por várias técnicas baseadas me reatividades de monômero.

[0033] Para copolímeros produzidos por um dado catalisador, as quantidades relativas de comonômero e monômero no copolímero e daí se determina a composição de copolímero por taxas relativas de reação de comonômero e monômero. Matematicamente a razão molar de comonômero para monômero é dada por

$$\frac{F_2}{F_1} = \left(\frac{r_{\text{comonômero}}}{r_{\text{monômero}}} \right)_{\text{polímero}} = \frac{R_{p2}}{R_{p1}} \quad (1)$$

[0034] Aqui R_{p2} e R_{p1} são as taxas de polimerização de comonômero e de monômero respectivamente e F_2 e F_1 são as frações molares de cada um no copolímero. Como $F_1 + F_2 = 1$, podemos rearranjar esta equação para

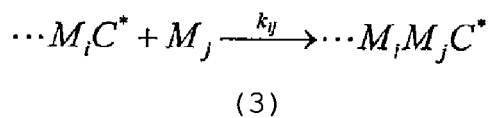
$$F_2 = \frac{R_{p2}}{R_{p1} + R_{p2}} \quad (2)$$

[0035] As taxas individuais de polimerização de comonômero e monômero são tipicamente funções complexas de temperatura, catalisador e concentrações de monômero/comonômero. No limite quando a concentração de comonômero no meio de reação cai para zero, R_{p2} cai para zero, F_2 torna-se zero e o polímero consiste de monômero puro. No caso-limite de não haver nenhum monômero no reator, R_{p1} torna-se zero e F_2 é um (contanto que

o comonômero possa polimerizar sozinho).

[0036] Para a maioria dos catalisadores homogêneos a razão de comonômero para monômero no reator determina grandemente a composição de polímero determinada de acordo ou com o modelo de copolimerização terminal ou com o modelo de copolimerização penúltima.

[0037] Para copolímeros aleatórios nos quais a identidade do último monômero inserido dita a taxa na qual monômeros subseqüentes se inserem, se emprega o modelo de copolimerização terminal. Neste modelo reações de inserção do tipo



onde C^* representa o catalisador, M_i representa o monômero i , e k_{ij} é a constante de taxa tendo a equação de taxa:

$$R_{p_{ij}} = k_{ij} [\cdots M_i C^*] [M_j] \quad (4)$$

[0038] A fração molar de comonômero ($i=2$) no meio de reação é definida pela equação:

$$f_2 = \frac{[M_2]}{[M_1] + [M_2]} \quad (5)$$

[0039] Uma equação simplificada para composição de comonômero pode derivar tal como divulgado em George Odian, "Principles of Polymerization", segunda edição, John Wiley & Sons, 1970, como segue:

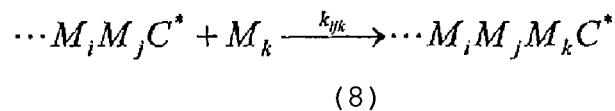
$$F_2 = \frac{r_1(1-f_2)^2 + (1-f_2)f_2}{r_1(1-f_2)^2 + 2(1-f_2)f_2 + r_2f_2^2} \quad (6)$$

[0040] Desta equação a fração molar de comonômero no

polímero depende unicamente da fração molar de comonômero no meio de reação e define duas razões de reatividade dependente de temperatura em termos das constantes de taxa de inserção como:

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} \quad r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}} \quad (7)$$

[0041] Alternativamente, no modelo de copolimerização penúltima, as identidades dos dois últimos monômeros inseridos na cadeia polimérica em crescimento ditam a taxa de inserção de monômero subsequente. As reações de polimerização são da forma:



e as equações de taxa individual são:

$$R_{ijk} = k_{ijk} [\cdots M_i M_j = C^*] [M_k] \quad (9)$$

[0042] O conteúdo de comonômero pode ser calculado (novamente tal como divulgado em George Odian, Supra.) como:

$$\frac{(1 - F_2)}{F_2} = \frac{1 + \frac{r'_1 X (r_1 X + 1)}{(r'_1 X + 1)}}{1 + \frac{r'_2 (r_2 + X)}{X (r'_2 + X)}} \quad (10)$$

onde X é definido como:

$$X = \frac{(1 - f_2)}{f_2} \quad (11)$$

e as razões de reatividade são definidas como:

$$\begin{aligned}
 r_1 &= \frac{k_{111}}{k_{112}} & r'_1 &= \frac{k_{211}}{k_{212}} \\
 r_2 &= \frac{k_{222}}{k_{221}} & r'_2 &= \frac{k_{122}}{k_{121}}
 \end{aligned}
 \tag{12}$$

[0043] Também para este modelo a composição de polímero é somente função de razões de reatividade dependente de temperatura e da fração molar de comonômero no reator. O mesmo também é verdadeiro quando inserção inversa de comonômero ou monômero pode ocorrer ou no caso da interpolimerização de mais do que dois monômeros.

[0044] As razões de reatividade para uso nos modelos anteriores podem ser preditas usando técnicas teóricas bem conhecidas ou derivadas empiricamente de dados reais de polimerização. Divulgam-se técnicas teóricas apropriadas, por exemplo, em B. G. Kyle, *Chemical and Process Thermodynamics*, terceira edição, Prentice-Hall, 1999 e em Equação de Estado de Redlich-Kwong-Soave (RKS), *Chemical Engineering Science*, 1972, páginas 1197-1203. Programas de computador obteníveis comercialmente podem ser usados para auxiliar em derivar razões de reatividade a partir de dados derivados experimentalmente. Um exemplo de tal software é Aspen Plus de Aspen Technology, Inc., Tem Canal Park, MA 02141-2201, USA.

[0045] Numa incorporação preferida os polímeros da invenção possuem uma distribuição muito provável de comprimentos de blocos e de composições de blocos. Os polímeros preferidos de acordo com a invenção são copolímeros em pseudo-blocos contendo 4 ou mais blocos ou segmentos incluindo blocos terminais. Os respectivos blocos ou segmentos não necessitam ser quimicamente semelhantes, e mais geralmente se caracterizam por uma distribuição de

propriedades. A invenção envolve o conceito de usar permuta de cadeia como um meio de prolongar o período de vida de uma cadeia polimérica tal que uma fração substancial das cadeias poliméricas experimentem diferentes condições de polimerização. Assim, em vez de formar uma mistura polimérica intermolecular, pelo menos uma porção do polímero resultante do presente processo compreende segmentos poliméricos diferentes arranjados intermolecularmente. Como as várias regiões não necessitam possuir propriedades químicas ou físicas idênticas (isto é, cada diferente região pode ser única) e/ou uma porção do polímero pode compreender incorporação aleatória de monômero, refere-se ao produto como um copolímero em pseudo-bloco.

[0046] Por outro lado às técnicas de polimerização seqüencial discutidas anteriormente aqui não utilizam nenhum agente de permuta de cadeia, os produtos poliméricos podem ser agora obtidos de acordo com a presente invenção selecionando composições catalisadoras muito ativas capazes de rápida transferência de segmentos poliméricos tanto para como de um agente de permuta de cadeia apropriado tal que blocos ou regiões poliméricas de catalisador resultante possuam propriedades poliméricas perceptíveis. Assim, devido à presença de um agente de permuta de cadeia capaz de rápida e eficiente permuta de cadeias poliméricas em crescimento, o polímero em crescimento experimenta crescimento polimérico descontínuo, tal que regiões intramoleculares do polímero se formam em múltiplas condições de polimerização.

[0047] O tratamento matemático seguinte dos polímeros resultantes baseia-se em parâmetros derivados teoricamente que se acredita aplicarem-se aos polímeros inventados e

demonstram que, especialmente em reator contínuo em estado estacionário tendo diferentes condições de polimerização às quais se expõe o polímero em crescimento, especialmente de uma maneira repetitiva, os comprimentos de blocos do polímero em formação em qualquer ponto dado no reator cada um conformará numa distribuição muito provável, derivada da seguinte maneira, na qual em qualquer ponto dado no reator p_i é a probabilidade de propagação com respeito às seqüência de blocos de catalisador i . O tratamento teórico baseia-se em métodos e hipóteses padronizadas conhecidas na técnica e é usado para predizer os efeitos cinéticos de polimerização sobre a arquitetura molecular, incluindo o uso de expressões de taxa de reação por ação de massa que não são afetadas por comprimentos de blocos ou cadeias, e a hipótese de que o crescimento de cadeia se completa num intervalo de tempo muito curto comparado com o tempo de permanência médio de reator. Tais métodos foram divulgados anteriormente em W. H. Ray, J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem., C8, 1 (1972) e em A. E. Hamielec e J. F. MacGregor, "Polymer Reaction Engineering", K. H. Reichert e W. Geisler, Eds., Hanser, Munique, 1983. Ademais, presume-se que cada incidência dos resultados de reação de permuta de cadeia na formação de um novo bloco polimérico, independentemente de qual catalisador se envolva na permuta, de modo que blocos adjacentes formados pelo mesmo catalisador são contados como blocos diferentes. Para o catalisador i , a fração de seqüências de comprimento n sendo produzida em qualquer ponto dado no reator é dada por $X_i[n]$, onde n é um número inteiro de 1 a infinito representando o número total de unidades monoméricas no bloco.

$X_i[n] = (1-p_i)p_i^{(n-1)}$ distribuição muitíssimo provável de comprimentos de bloco.

$N_i = 1/1-p_i$ comprimento de bloco médio numérico.

[0048] Se mais de um catalisador estiver presente, em qualquer ponto dado no reator cada catalisador terá uma probabilidade de propagação (p_i) e portanto terá um comprimento de bloco e distribuição sendo feita naquele ponto. Numa incorporação muitíssimo preferida, a probabilidade de propagação é definida como:

$$p_i = \frac{Rp[i]}{Rp[I] + Rt[i] + Rs[i] + [C_i]}$$

para cada catalisador $i = \{1, 2, \dots\}$, onde $Rp[i]$ = taxa local de consumo de monômero por catalisador i (mol/L), $Rt[i]$ = taxa total de término e transferência de cadeia para catalisador i , (mol/L), $Rs[i]$ = taxa local de permuta de cadeia com polímero inativo, (mol/L).

[0049] Para um dado ponto no reator o consumo de monômero local ou taxa de propagação de polímero, $Rp[i]$, é definida usando uma constante de taxa aparente, k_{pi} , multiplicada por uma concentração de monômero total, $[M]$, e multiplicada pela concentração local de catalisador i , $[C_i]$, como segue:

$$Rp[i] = \theta k_{pi} [M] [C_i]$$

[0050] Para um dado ponto no reator, taxa de transferência local, término, e taxa de permuta é dada abaixo com valores locais para transferência de cadeia para hidrogênio (H_2), eliminação de hidreto beta, e transferência de cadeia para agente de permuta de cadeia (CSA). As quantidades $[H_2]$ e $[CSA]$ são concentrações molares locais e cada valor k subscrito é uma constante de taxa para o dado ponto no reator.

$$R_t[i] = k_{H_2i}[H_2][C_i] + k_{\beta i}[C_i] + k_{ai}[CSA][C_i]$$

[0051] Criam-se cadeias de polímero inativo quando uma parcela de polímero se transfere para CSA e todas as parcelas de CSA que reagem supõe-se estarem cada uma emparelhada com uma cadeia polimérica inativa. A taxa de permuta de cadeia de polímero inativo com catalisador i é dada a seguir, onde $[CSA_f]$ é a concentração de alimentação de CSA, e a quantidade $([CSA_f] - [CSA])$ representa a concentração de cadeias de polímero inativo:

$$R_s[i] = k_{ai}[C_i]([CSA_f] - [CSA])$$

[0052] A distribuição de comprimento de bloco total para o polímero efluente final é uma soma da distribuição de comprimento de bloco instantâneo local dada anteriormente por $X_i[n]$, pesada pela taxa de produção de polímero local para o catalisador i . Isto significa que uma diversidade maior de condições de polimerização afetará amplamente a distribuição de comprimento de bloco total.

Monômeros

[0053] Os monômeros apropriados para uso na preparação dos polímeros da presente invenção incluem qualquer monômero polimerizável por adição, preferivelmente qualquer monômero olefínico, e muitíssimo preferivelmente etileno e pelo menos um comonômero copolimerizável, propileno e pelo menos um comonômero copolimerizável, ou 4-metil-1-penteno e pelo menos um comonômero copolimerizável. Exemplos de monômeros apropriados incluem α -olefinas ramificadas ou de cadeias normais de 2 a 30, preferivelmente de 3 a 20 átomos de carbono, tais como etileno, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 3-metil-1-buteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 3-metil-1-penteno, 1-octeno, 1-deceno, 1-dodeceno, 1-tetradeceno, 1-

hexadeceno, 1-octadeceno e 1-eicoseno; ciclo-olefinas de 3 a 30, preferivelmente de 3 a 20 átomos de carbono, tais como ciclopenteno, ciclo-hepteno, norborneno, 5-metil-2-norborneno, tetra-ciclododeceno, e 2-metil-1,4,5,8-dimetano-1,2,3,4,4a,8,8a-octa-hidronaftaleno; di e poliolefinas, tais como butadieno, isopreno, 4-metil-1,3-pentadieno, 1,3-pentadieno, 1,4-pentadieno, 1,5-hexadieno, 1,4-hexadieno, 1,3-hexadieno, 1,3-octadieno, 1,4-octadieno, 1,5-octadieno, 1,6-octadieno, 1,7-octadieno, etilideno norborneno, vinil norborneno, di-ciclopentadieno, 7-metil-1,6-octadieno, 4-etilideno-8-metil-1,7-nonadieno, e 5,9-dimetil-1,4,8-decatríeno; compostos vinílicos aromáticos tais como mono e poli alquil-estirenos (incluindo estireno, o-metil-estireno, m-metil-estireno, p-metil-estireno, o,p-dimetil-estireno, o-etil-estireno, m-etil-estireno e p-etil-estireno), e derivados contendo grupo funcional, tais como metoxi-estireno, etoxi-estireno, ácido vinil-benzóico, vinil-benzoato de metila, acetato de vinil-benzeno, hidroxí-estireno, o-cloro-estireno, p-cloro-estireno, divinil-benzeno, 3-fenil-propeno, 4-fenil-propeno, e α -metil-estireno, cloreto de vinila, 1,2-difluoroetileno, 1,2-dicloroetileno, tetrafluoroetileno, e 3,3,3-trifluoro-1-propeno.

Agentes de permuta de cadeia

[0054] O termo "agente de permuta" ou "agente de permuta de cadeia" refere-se a um composto ou mistura de compostos que é capaz de causar transferência de polímerila entre os vários sítios catalisadores ativos nas condições da polimerização. Isto é, a transferência de um fragmento de polímero ocorre tanto para como de um sítio catalisador ativo

de uma maneira fácil. Ao contrário de um agente de permuta, um "agente de transferência de cadeia" causa o término de crescimento de cadeia polimérica e equivale a uma transferência antiga de polímero em crescimento do catalisador para o agente de transferência. Desejavelmente, o intermediário formado entre o agente de permuta de cadeia e a cadeia de polimerila é suficientemente estável que término de cadeia é relativamente raro. Desejavelmente, menos que 10 por cento, preferivelmente menos que 50 por cento, mais preferivelmente menos que 75 por cento e muitíssimo desejavelmente menos que 90 por cento de produtos de agente de permuta/polimerila terminam antes de chegar a 3 blocos ou segmentos poliméricos intramoleculares perceptíveis.

[0055] Embora fixado na cadeia polimérica em crescimento, o agente de permuta não altera a estrutura polimérica ou incorpora monômero adicional. Isto é, o agente de permuta também não possui propriedades catalíticas significativas para a polimerização de interesse. Na verdade, o agente de permuta forma uma interação metal/alquila ou outro tipo de interação com a parcela de polímero, por um período de tempo tal que se forme uma composição polimérica um pouco diferente após transferência da parcela de polímero de volta para um sítio catalisador de polimerização ativo. Como uma consequência, a região polimérica formada subsequente possui uma propriedade física ou química perceptível, tal como uma diferença em distribuição de composição de comonômero, cristalinidade, densidade, taticidade, regio-erro, ou outra propriedade. Repetições subsequentes do processo anterior podem resultar em formação de segmentos ou blocos tendo diferentes propriedades, ou uma repetição de uma

composição formada anteriormente, dependendo das taxas de permuta de polimerila e transporte no interior do reator. Os polímeros da invenção se caracterizam desejavelmente por blocos ou segmentos individuais tendo uma distribuição de composição continuamente variável. Isto é, blocos adjacentes têm composição levemente alterada dentro das cadeias poliméricas. A distribuição de composição ou outra propriedade química ou física dos vários blocos de acordo com a presente invenção varia continuamente, devido ao gradiente ou variação em uma ou mais condições de processo entre diferentes regiões do reator.

[0056] Na Figura 1 representa-se esquematicamente o processo anterior para um sistema de um só catalisador, onde o catalisador A, 10, é usado para preparar uma primeira parcela de polímero, 12, num primeiro conjunto de condições de polimerização. A polimerização é interrompida e transfere-se o polímero em crescimento para um agente de permuta de cadeia B, a combinação sendo ilustrada como, 14, e num momento subsequente, de volta para um catalisador A agora exposto a condições de polimerização 2, a dita combinação sendo identificada como, 16. A condição de polimerização 2 é diferente em pelo menos um aspecto, preferivelmente com respeito à razão comonômero/monômero, comparada com a condição 1. A polimerização inicia na condição 2 mas é novamente interrompida e o polímero em crescimento transferido novamente para um agente de permuta B, a dita nova combinação sendo ilustrada como, 18, e subsequente, de volta uma vez mais para o catalisador A, agora exposto à condição 3. A cadeia polimérica em crescimento e o sítio catalisador ativo são ilustrados como, 20. Muito

provavelmente, a condição de polimerização 3 é diferente tanto da condição de polimerização 1 como da condição de polimerização 2. Portanto, se pode perceber que múltiplas transferências de polímero em crescimento podem ocorrer durante o processo da invenção e se formam segmentos poliméricos dentro do mesmo polímero em múltiplas condições de polimerização. Idealmente, a taxa de permuta de cadeia é equivalente ou mais rápida que a taxa de término de polímero, até mesmo 10 ou até mesmo 100 vezes mais rápida que a taxa de término de polímero. Isto permite a formação de múltiplos blocos poliméricos na mesma escala de tempo que a de propagação de polímero.

[0057] Selecionando diferentes agentes de permuta de cadeia ou misturas de agentes com um catalisador, alterando a composição de comonômero, temperatura, pressão, agente de término de cadeia opcional tal como H_2 , ou outras condições de reação em múltiplas regiões de um reator, podem ser produzidos produtos poliméricos tendo segmentos de densidades variando continuamente ou concentrações de comonômero, comprimentos de blocos, distribuição de composição de bloco, e/ou outra propriedade perceptível. Por exemplo, se a atividade do agente de permuta de é baixa em relação à taxa de propagação de cadeia polimérica de catalisador, o copolímero resultante diferirá em distribuição de composição de um copolímero resultante do uso de um agente de permuta que é muito rápido em relação à propagação de cadeia polimérica. No padrão, os comprimentos de blocos tenderão aumentar e possuirão maior variação interna comparada aos produtos confeccionados nas últimas condições. Num reator de polimerização em solução contínua, as condições de

polimerização serão constantemente mutáveis entre dois extremos e os segmentos poliméricos resultantes refletirão múltiplas condições levemente diferentes. Ademais, determinadas quantidades de um copolímero aleatório convencional também pode se formar coincidente com formação do copolímero em pseudobloco da presente invenção, resultando numa mistura de resinas. Se for empregado um agente de permuta relativamente rápido, se obterá um copolímero tendo comprimentos de blocos mais curtos, mas de composição mais uniforme, com pouca formação de copolímero aleatório. Todos os blocos pode se caracterizar como estando diminuindo continuamente, tanto dentro de blocos individuais como sobre múltiplos blocos. Com efeito, forma-se um copolímero em bloco tendo múltiplos blocos geralmente afilados ou um copolímero de distribuição de composição continuamente variável. Por seleção apropriada tanto de catalisador como de agente de permuta, poder-se-á obter todos os copolímeros contendo blocos ou segmentos poliméricos relativamente grandes se aproximando de copolímeros em blocos verdadeiros ou misturas dos anteriores com copolímeros mais aleatórios.

[0058] Para esta invenção, pode ser selecionada uma composição apropriada compreendendo catalisador, co-catalisador, e um agente de permuta de cadeia, através do seguinte procedimento de etapas múltiplas:

(I) Um ou mais monômeros preferivelmente olefínicos polimerizáveis por adição são polimerizados usando uma mistura compreendendo um catalisador potencial e um agente de permuta de cadeia potencial. Este teste de polimerização é desejavelmente executado usando um reator de batelada ou de semibatelada (isto é, sem reabastecimento de catalisador ou

de agente de permuta), preferivelmente com concentração de monômero relativamente constante, operando em condições de polimerização em solução, usando tipicamente uma razão molar de catalisador para agente de permuta de cadeia de 1:5 a 1:500. Após formar uma quantidade apropriada de polímero, termina-se a reação por adição de um veneno de catalisador e medem-se as propriedades de polímero (M_w , M_n , e M_w/M_n ou PDI).

(II) Repetem-se a polimerização anterior e o teste de polímero para vários tempos de reação diferentes, provendo uma série de polímeros tendo uma faixa de rendimentos e de valores de PDI.

(III) Caracterizam-se pares de catalisador/agente de permuta demonstrando transferência de polímero significativa tanto para como do agente de permuta por uma série de polímeros na qual o PDI mínimo é menor que 2,0, mais preferivelmente menor que 1,5, e muitíssimo preferivelmente menor que 1,3. Além disso, se a permuta de cadeia estiver ocorrendo, o M_n do polímero aumentará, preferivelmente de modo aproximadamente linear, quando a conversão aumentar. Os pares de catalisador/agente de permuta muitíssimo preferidos são aqueles dando M_n de polímero como uma função de conversão (ou rendimento de polímero) correspondendo a uma linha com precisão estatística (R^2) maior que 0,95, preferivelmente maior que 0,99.

[0059] As etapas (I)-(III) são então executadas para um ou mais pares adicionais de catalisadores potenciais e/ou agentes de permuta supostos.

[0060] Além disso, é preferível que o agente de permuta de cadeia não reduza a atividade de catalisador (medida em peso

de polímero produzido por peso de catalisador por unidade de tempo) em mais que 60 por cento, mais preferivelmente, tal atividade de catalisador não é reduzida em mais que 20 por cento, e muitíssimo preferivelmente a atividade catalítica do catalisador aumenta comparado com a atividade de catalisador na ausência de um agente de permuta. Uma consideração adicional de um ponto de vista de processo é que a mistura reagente deve possuir uma viscosidade tão baixa quanto possível para reduzir a energia consumida para agitar a mistura. Nesse aspecto, prefere-se um agente de permuta monofuncional em vez de um agente de permuta difuncional que por sua vez é preferido em relação a um agente trifuncional.

[0061] O teste anterior é rapidamente adaptado para técnicas rápidas de exame de produtividade operacional usando sondas analíticas e reatores automatizados e para formação de blocos poliméricos tendo propriedades perceptíveis diferentes. Por exemplo, um número de candidatos potenciais a agente de permuta pode ser pré-identificado ou sintetizado no sítio por combinação de vários compostos organometálicos com várias fontes de prótons e o composto ou produto de reação adicionado numa reação de polimerização empregando uma composição de catalisador de polimerização de olefina. Executam-se várias polimerizações em razões molares variadas de agente de permuta para catalisador. Como um requisito mínimo, agentes de permuta apropriados são aqueles que produzem um PDI mínimo menor que 2,0 em experimentos de rendimento variável tal como acima descrito, simultaneamente não afetando adversamente a atividade de catalisador, e preferivelmente melhorando a atividade de catalisador, tal como acima descrito.

[0062] Alternativamente, também é possível detectar pares de catalisador/agente de permuta executando uma série de polimerizações em condições-padrão de reação por batelada e medindo os pesos moleculares médios numéricos resultantes, PDI e rendimento ou taxa de produção de polímero. Os agentes de permuta apropriados se caracterizam por diminuição do Mn resultante sem ampliação significativa de PDI ou perda de atividade (redução em taxa ou rendimento).

[0063] Independentemente do método para identificar, a priori, um agente de permuta, o termo significa referir-se a um composto que é capaz de preparar os copolímeros em pseudoblocos presentemente identificados em condições de polimerização divulgadas aqui.

[0064] Os agentes de permuta apropriados para usar aqui incluem complexos ou compostos de metais do Grupo 1, 2, 12 ou 13 contendo pelo menos um grupo hidrocarbila de C_{1-20} , preferivelmente compostos de alumínio, gálio ou zinco substituídos com hidrocarbila contendo de 1 a 12 átomos de carbono em cada grupo hidrocarbila, e produtos de reação dos mesmos com uma fonte de prótons. Os grupos hidrocarbila preferidos são grupos alquila, preferivelmente grupos alquila de C_{2-8} lineares ou ramificados. Os agentes de permuta muitíssimo preferidos para usar na presente invenção são compostos de triálquil alumínio e de dialquil zinco, especialmente trietil alumínio, tri(isopropil) alumínio, tri(isobutil) alumínio, tri(n-hexil) alumínio, tri(n-octil) alumínio, trietil gálio, ou dietil zinco. Agentes de permuta apropriados adicionais incluem a mistura ou produto de reação formado combinando o composto organometálico anterior, preferivelmente um composto de tri(alquila de C_{1-8})alumínio ou

di(alquila de C_{1-8})zinco, especialmente trietil alumínio, tri(isopropil)alumínio, tri(isobutil)alumínio, tri(n-hexil) alumínio, tri(n-octil) alumínio, ou dietil zinco, com menos que uma quantidade estequiométrica (relativa ao número de grupos hidrocarbila) de uma amina secundária ou composto hidroxílico, especialmente bis(trimetil-silil)amina, terciobutil(dimetil)siloxano, 2-hidroxi-metil-piridina, di(n-pentil)amina, 2,6-di(terciobutil)fenol, etil(1-naftil)amina, bis(2,3,6,7-dibenzo-1-aza-ciclo-heptano-amina), ou 2,6-difenil-fenol. Desejavelmente, usa-se o reagente de hidroxila ou amina suficiente tal que permaneça um grupo hidrocarbila por átomo de metal. Os produtos de reação principais das combinações anteriores muitíssimo desejados para usar na presente invenção como agentes de permuta são di(bis(trimetil-silil)amida) de n-octil alumínio, bis(dimetil(terciobutil)silóxido) de isopropil alumínio, e di(piridinil-2-metóxido) de n-octil alumínio, bis(dimetil(terciobutil)siloxano) de isobutil alumínio, bis(di(trimetil-silil)amida) de isobutil alumínio, di(piridina-2-metóxido) de n-octil alumínio, e di(piridinil-2-metóxido) de n-octil alumínio, bis(dimetil(terciobutil)siloxano) de isobutil alumínio, di(bis(trimetil-silil)amida) de isobutil alumínio, bis(di(n-pentil)amida) de isobutil alumínio, bis(2,6-diterciobutil fenóxido) de n-octil alumínio, di(etil(1-naftil)amida) de n-octil alumínio, bis(terciobutil dimetil silóxido) de etil alumínio, di(bis(trimetil-silil)amida) de etil alumínio, bis(2,3,6,7-dibenzo-1-aza-ciclo-heptano amida) de etil alumínio, bis(2,3,6,7-dibenzo-1-aza-ciclo-heptano amida) de n-octil alumínio, bis(dimetil(terciobutil)silóxido) de n-

octil alumínio, (2,6-difenil-fenóxido) de etil zinco, e (terciobutóxido) de etil zinco.

[0065] Os agentes de permuta preferidos possuem as mais altas taxas de transferência de polímero bem como as mais altas eficiências de transferência (incidências reduzidas de término de cadeia). Tais agentes de permuta podem ser usados em concentrações reduzidas e ainda assim atingir o grau desejado de permuta. Além disso, tais agentes de permuta resultam na produção dos comprimentos de bloco polimérico os mais curtos possíveis. Muito desejavelmente, se empregam os agentes de permuta de cadeia com um só sítio de permuta devido ao fato de que o peso molecular efetivo do polímero no reator diminui, reduzindo assim a viscosidade da mistura reagente e, conseqüentemente, reduzindo os custos operacionais.

Catalisadores

[0066] Os catalisadores apropriados para se usar aqui incluem qualquer composto ou combinação de compostos que se adapte para preparar polímeros da composição ou tipo desejado. Podem ser empregados tanto catalisadores homogêneos como heterogêneos. Exemplos de catalisadores heterogêneos incluem as bem conhecidas composições de Ziegler-Natta, especialmente haletos de metal de Grupo 4 suportados em haletos ou haletos mistos e alcóxidos de metal de Grupo 2 e os bem conhecidos catalisadores baseados em cromo ou vanádio. Entretanto, preferivelmente para facilitar o uso e para a produção de segmentos poliméricos de peso molecular estreito em solução, os catalisadores para usar aqui são catalisadores homogêneos compreendendo complexo metálico ou composto organometálico puro, especialmente compostos ou complexos

baseados nos metais selecionados de Grupos 3-10 ou da série dos lantanídeos da Tabela Periódica dos Elementos.

[0067] Para se usar aqui, os complexos metálicos incluem complexos de metais de transição selecionados do grupos 3 a 15 da Tabela Periódica dos Elementos contendo um ou mais ligantes de base de Lewis polivalentes ou ligantes de ligação π deslocalizadas. Exemplos incluem metaloceno, semi-metaloceno, geometria constrita, e piridilamina, ou outros complexos básicos poliquelantes. Geralmente, representam-se os complexos pela fórmula: $MK_KX_XZ_Z$, ou um dímero dos mesmos, na qual M é um metal selecionado de Grupos 3-15, preferivelmente 3-10, mais preferivelmente 4-8, e muitíssimo preferivelmente do Grupo 4 da Tabela Periódica dos Elementos; cada ocorrência de K é, independentemente, um grupo contendo elétrons π deslocalizados ou um ou mais pares de elétrons através dos quais K se liga a M, o dito grupo K contendo até 50 átomos não contando átomos de hidrogênio, opcionalmente dois ou mais grupos K podem se unir uns aos outros formando uma estrutura de ponte, e ainda opcionalmente um ou mais grupos K podem se ligar a Z, a X ou tanto a Z como a X; cada ocorrência de X é, independentemente, uma parcela aniônica monovalente tendo até 40 átomos não de hidrogênio, opcionalmente dois ou mais grupos X podem se unir uns aos outros formando assim uma estrutura de ponte, e ainda opcionalmente um ou mais grupos X e um ou mais grupos Z podem se ligar formando assim uma parcela que está ligada covalentemente tanto a M, como coordenada com ele; cada ocorrência de Z é, independentemente, um ligante doador de base de Lewis de até 50 átomos não de hidrogênio contendo pelo menos um par de elétrons não compartilhados através do

qual Z se coordena a M; k é um número inteiro de 0 a 3; x é um número inteiro de 1 a 4; z é um número de 0 a 3; e a soma de k+x é igual ao estado de oxidação formal de M.

[0068] Os complexos metálicos apropriados incluem aqueles contendo de 1 a 3 grupos ligantes neutros ou aniônicos ligados por ligação π , que podem ser grupos ligantes aniônicos ligados por ligação π deslocalizada cíclicos ou acíclicos. São exemplos de tais grupos de ligados por ligação π grupos dieno e dienila cíclicos e acíclicos, conjugados e não conjugados, grupos alila, grupos borato benzeno, fosfoís e grupos areno. O termo "ligado por ligação π " significa que o grupo ligante se liga ao metal de transição por um compartilhamento de elétrons de uma ligação π parcialmente deslocalizada.

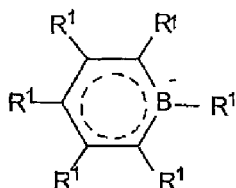
[0069] Cada átomo no grupo ligado por ligação π deslocalizada pode ser independentemente substituído por um radical selecionado do grupo consistindo de hidrogênio, halogênio, hidrocarbila, hidrocarbila halogenado, heteroátomos substituídos por hidrocarbila nos quais o heteroátomo é selecionado de Grupos 14-16 da Tabela Periódica dos Elementos, e tais radicais de heteroátomo substituído por hidrocarbila ainda substituídos por uma parcela contendo heteroátomo de um grupo 15 ou 16. Além disso, dois ou mais de tais radicais podem juntos formar uma sistema de anéis fundidos, incluindo sistemas de anéis fundidos parcial ou completamente hidrogenados, ou eles podem formar um metalociclo com o metal. Inclui-se no termo "hidrocarbila" radicais alquila lineares, ramificados e cíclicos de C₁₋₂₀, radicais aromáticos de C₆₋₂₀, radicais aromáticos substituídos por alquila de C₇₋₂₀, e radicais alquila substituídos por

arila de C_{7-20} . Os radicais de heteroátomo substituído por hidrocarbila apropriados incluem radicais mono, di e tri substituídos de boro, silício, germânio, nitrogênio, fósforo ou oxigênio sendo que cada um dos grupos hidrocarbila contém de 1 a 20 átomos de carbono. Exemplos incluem grupos N,N-dimetilamino, pirrolidinila, trimetil-silila, trietil-silila, terciobutil-dimetil-silila, metil-di(terciobutil)-silila, trifenil-germila e trimetil-germila. Exemplos de parcelas contendo heteroátomo de Grupo 15 ou 16 incluem parcelas amino, fosfino, alcoxi, ou alquil-tio ou derivados bivalentes dos mesmos, por exemplo, grupos amida, fosfida, alquileno-oxi ou alquileno-tio ligados ao metal de transição ou ao metal Lantanídeo, e ligados ao grupo hidrocarbila, grupo ligado por ligação π , ou heteroátomo substituído por hidrocarbila.

[0070] Exemplos de grupos ligados por ligação π deslocalizada aniônicos incluem grupos ciclopentadienila, indenila, fluorenila, tetraidroindenila, tetraidrofluorenila, hexaidroantracenila, decaidroantracenila, grupos fosfol e borato benzila, assim como derivados inertemente substituídos dos mesmos, especialmente derivados dos mesmos substituídos por hidrocarbila de C_{1-10} ou substituídos por tris(hidrocarbila de C_{1-10})silila. Os grupos ligados por ligação π deslocalizada aniônicos preferidos são ciclopentadienila, penta-metil-ciclopentadienila, tetrametil-ciclopentadienila, tetrametil-silil-ciclopentadienila, indenila, 2,3-dimetil-indenila, fluorenila, 2-metil-indenila, 2-metil-4-fenil-indenila, tetraidrofluorenila, octaidrofluorenila, 1-indacenila, 3-pirrolidino-inden-1-ila, 3,4-(ciclopenta(1)fenantren-1-ila, e tetraidroindenila.

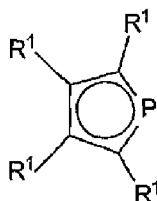
[0071] Os ligantes borato benzenila são ligantes aniônicos

que são análogos do benzeno contendo boro. Eles são anteriormente conhecidos na técnica tendo sido descritos por G. Herberich, et al., em *Organometallics*, 14, 1, 471-480 (1995). Os ligantes borato benzila preferidos correspondem à fórmula:



na qual R^1 é um substituinte inerte, preferivelmente selecionado do grupo consistindo de hidrogênio, hidrocarbila, silila, halogênio ou germila, o dito R^1 tendo até 20 átomos não contando hidrogênio, e opcionalmente dois grupos R^1 adjacentes podem se unir. Em complexos envolvendo derivados bivalentes de tais grupos de ligação π deslocalizada um átomo do mesmo se liga por meio de uma ligação covalente ou de um grupo bivalente covalentemente ligado a um outro átomo do complexo formando assim um sistema de ponte.

[0072] Fosfóis são ligantes aniônicos que são análogos contendo fósforo de um grupo ciclopentadienila. Eles são anteriormente conhecidos na técnica tendo sido descritos por WO 98/50392, e em outro lugares. Os ligantes fosfol correspondem à fórmula:



na qual R^1 é tal como descrito anteriormente.

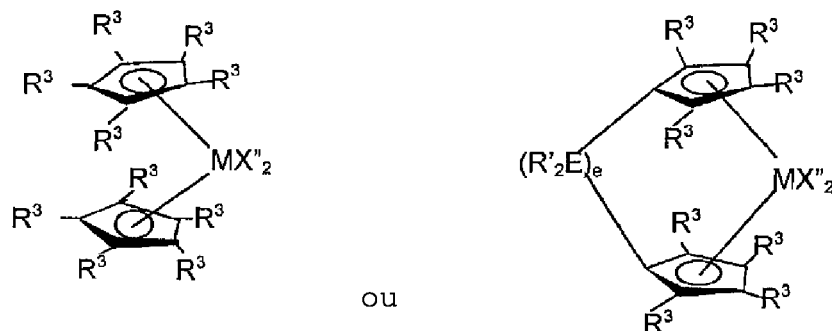
[0073] Os complexos de metal de transição preferidos para usar aqui correspondem à fórmula: $MK_kX_xZ_z$, ou um dímero do mesmos, na qual M é um metal selecionado de Grupo 4; K,

independentemente em cada ocorrência, é um grupo contendo elétrons π deslocalizados através dos quais K se liga a M, o dito grupo K contendo até 50 átomos não contando átomos de hidrogênio, opcionalmente dois ou mais grupos K podem se unir uns aos outros formando uma estrutura de ponte, e ainda opcionalmente um ou mais grupos K podem se ligar a X ou a Z; cada ocorrência de X, é uma parcela aniônica monovalente tendo até 40 átomos não de hidrogênio, opcionalmente um ou mais grupos X e um ou mais grupos Z podem se ligar entre si para formar um metalociclo, e ainda opcionalmente uma ou mais grupos X e um ou mais grupos Z se ligam formando assim uma parcela que está ligada covalentemente tanto a M, como coordenada com ele; cada ocorrência de Z, é independentemente um ligante doador de base de Lewis de até 50 átomos não de hidrogênio contendo pelo menos um par de elétrons compartilhado através do qual Z se coordena a M; k é um número inteiro de 0 a 3; x é um número inteiro de 1 a 4; z é um número de 0 a 3; e a soma de k+x é igual ao estado de oxidação formal de M.

[0074] Os complexos preferidos incluem aqueles contendo um ou dois grupos K. Os complexos últimos incluem aqueles contendo um grupo de ponte ligando os dois grupos K. Os grupos de ponte preferidos são aqueles correspondendo à fórmula $(ER'_2)_e$ na qual E é silício, germânio, estanho, ou carbono, cada ocorrência de R', é independentemente hidrogênio ou um grupo selecionado de silila, hidrocarbila, hidrocarbiloxi e combinações dos mesmos, o dito R' tendo até 30 átomos de carbono ou silício, e "e" é de 1 a 8. Preferivelmente, cada ocorrência de R', é independentemente metila, etila, propila, benzila, terciobutila, fenila,

metoxi, etoxi ou fenoxi.

[0075] Exemplos dos complexos contendo dois grupos K são compostos correspondendo às fórmulas:



nas quais: M é titânio, zircônio ou háfnio, preferivelmente zircônio ou háfnio, no estado formal de oxidação +2 ou +4; cada ocorrência de R^3 , é independentemente selecionada do grupo consistindo de hidrogênio, hidrocarbila, silila, germila, ciano, halogênio e combinações dos mesmos, o dito R^3 tendo até 20 átomos não de hidrogênio, ou grupos R^3 adjacentes forma juntos um derivado bivalente (isto é, um grupo hidrocarbadiila, siladiila ou germadiila) formando assim um sistema de anéis fundidos, e cada ocorrência de X'' é independentemente um grupo ligante aniônico de até 40 átomos não de hidrogênio, ou dois grupos X'' juntos formam um grupo ligante aniônico bivalente de até 40 átomos não de hidrogênio ou juntos são um dieno conjugado tendo de 4 a 30 átomos não de hidrogênio ligado a M por meio de elétrons π deslocalizados, após o que M está no estado de oxidação formal +2, e R' , E e "e" são tais como anteriormente definidos.

[0076] São exemplos de ligantes por ponte contendo dois grupos ligados por ligação π : dimetil bis(ciclopentadienil)silano, dimetil bis(tetrametil ciclopentadienil)silano, dimetil bis(2-etil-

ciclopentadienil)silano, dimetil bis(2-terciobutil-
 ciclopentadien-1-il)silano, 2,2-bis(tetrametil
 ciclopentadienil)propano, dimetil bis(inden-1-il)silano,
 dimetil bis(tetraidro inden-1-il)silano, dimetil bis(fluoren-
 1-il)silano, dimetil bis(tetraidro fluoren-1-il)silano,
 dimetil bis(2-metil-4-fenil inden-1-il)silano, dimetil bis(2-
 metil inden-1-il)silano, dimetil (ciclopentadienil)(fluoren-
 1-il)silano, dimetil (ciclopentadienil)(octaidrofluoren-1-
 il)silano, dimetil (ciclopentadienil)(tetraidro fluoren-1-
 il)silano, (1,1,2,2-tetrametil)-1,2-bis(ciclopentadienil)di-
 silano, 1,2-bis(ciclopentadienil)etano, e dimetil
 (ciclopentadienil)-1-(fluoren-1-il)metano.

[0077] Os grupos X'' preferidos são selecionados de grupos
 hidreto, hidrocarbila, silila, germila, hidrocarbila
 halogenado, silila halogenado, e amino hidrocarbila, ou dois
 grupos X' juntos formam derivado bivalente de um dieno
 conjugado ou então eles formam um dieno conjugado, ligado por
 ligação π , neutro. Os grupos X'' muitíssimo preferidos são
 grupos hidrocarbila de C₁₋₂₀.

[0078] Exemplos de complexos metálicos das fórmulas
 anteriores apropriados para usar na presente invenção
 incluem: dimetil bis(ciclopentadienil)zircônio, dibenzil
 bis(ciclopentadienil)zircônio, metil benzil
 bis(ciclopentadienil)zircônio, metil fenil
 bis(ciclopentadienil)zircônio, difenil
 bis(ciclopentadienil)zircônio, alil
 bis(ciclopentadienil)titânio, metil metóxido
 bis(ciclopentadienil)zircônio, metil cloreto de
 bis(pentametil ciclopentadienil)zircônio, dimetil
 bis(pentametil ciclopentadienil)zircônio, dimetil

bis(pentametil ciclopentadienil)titânio, dimetil
 bis(indenil)zircônio, (2-(dimetil amino)benzil)
 bis(indenil)zircônio, metil trimetil-silil
 bis(indenil)zircônio, metil trimetil-silil bis(tetraidro
 indenil)zircônio, dibenzil bis(pentametil
 ciclopentadienil)zircônio, metil metóxido bis(pentametil
 ciclopentadienil)zircônio, metil cloreto bis(pentametil
 ciclopentadienil)zircônio, dimetil bis(metil etil-
 ciclopentadienil)zircônio, dibenzil bis(butil
 ciclopentadienil)zircônio, dimetil bis(terciobutil
 ciclopentadienil)zircônio, dimetil bis(etil tetrametil
 ciclopentadienil)zircônio, dibenzil bis(metil propil
 ciclopentadienil)zircônio, dibenzil bis(trimetil silil
 ciclopentadienil)zircônio, dicloreto de dimetil silil
 bis(ciclopentadienil)zircônio, dimetil silil
 bis(ciclopentadienil)zircônio, alil dimetil silil
 bis(tetrametil ciclopentadienil)titânio(III), dicloreto de
 dimetil silil bis(n-butil ciclopentadienil)zircônio, 2-
 (dimetil amino)benzil dimetil silil bis(tetrametil
 ciclopentadienil)titânio(III), 2-(dimetil amino)benzil
 dimetil silil bis(n-butil ciclopentadienil)titânio(III),
 dicloreto de dimetil silil bis(indenil)zircônio, dimetil-
 dimetil silil bis(2-metil-4-fenil indenil)zircônio, dimetil
 silil bis(2-metil indenil)zircônio-1,4-difenil-1,3-butadieno,
 dimetil silil bis(2-metil-4-fenil indenil)zircônio (II) 1,4-
 difenil-1,3-butadieno, dicloreto de dimetil silil
 bis(4,5,6,7-tetraidro inden-1-il)zircônio, dimetil- dimetil
 silil bis(4,5,6,7-tetraidro inden-1-il)zircônio, dimetil
 silil bis(tetrametil ciclopentadienil)zircônio, dimetil silil
 bis(fluorenil)zircônio, bis(trimetil silil) dimetil silil

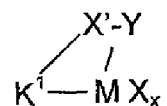
bis(tetraidro fluorenil)zircônio, dicloreto de etileno bis(indenil)zircônio, dimetil etileno bis(indenil) zircônio, dicloreto de etileno bis(4,5,6,7-tetraidro indenil)zircônio, dimetil etileno bis(4,5,6,7-tetraidro indenil)zircônio, dibenzil

(isopropilideno)(ciclopentadienil)(fluorenil)zircônio, e dimetil- dimetil silil(tetrametil ciclopentadienil)(fluorenil)zircônio.

[0079] Uma classe adicional de complexos metálicos utilizados na presente invenção corresponde à fórmula precedente: MKZ_zX_x , ou um dímero dos mesmos, na qual M, K, X, x e z são tais como definidos anteriormente, e Z é um substituinte de até 50 átomos não de hidrogênio que juntamente com K forma um metalociclo com M.

[0080] Os substituintes Z preferidos incluem grupos contendo até 30 átomos não de hidrogênio compreendendo pelo menos um átomo que seja oxigênio, enxofre, boro ou um membro do Grupo 14 da Tabela Periódica dos Elementos, ligado diretamente com K, e um átomo diferente, selecionado do grupo consistindo de nitrogênio, fósforo, oxigênio ou enxofre que esteja ligado covalentemente com M.

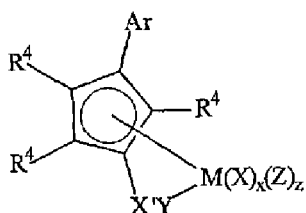
[0081] Mais especificamente esta classe de complexos de metal de grupo 14 usada de acordo com a presente invenção inclui "catalisadores de geometria constrita" correspondentes à fórmula:



na qual: M é titânio ou zircônio, preferivelmente titânio no estado de oxidação formal +2, +3, ou +4; K^1 é um grupo ligante ligado por ligação π deslocalizada com de 1 a 5

grupos R^2 ; cada ocorrência de R^2 é, independentemente selecionada do grupo consistindo de hidrogênio, hidrocarbila, silila, germila, ciano, halogênio e combinações dos mesmos, o dito R^2 tendo até 20 átomos não de hidrogênio, ou grupos R^2 adjacentes formam juntos um derivado bivalente (isto é, grupo hidrocarbadiila, siladiila ou germadiila) formando assim um sistema de anéis fundidos; cada X é um grupo halogênio, hidrocarbila, hidrocarbiloxi ou silila, o dito grupo tendo até 20 átomos não de hidrogênio, ou dois grupos X formam juntos um dieno conjugado de C_{5-30} neutro ou um derivado bivalente do mesmo; x é 1 ou 2; Y é -O-, -S-, -NR'-, -PR'-; e X' é SiR'_2 , CR'_2 , $SiR'_2SiR'_2$, $CR'_2CR'_2$, $CR'=CR'$, $CR'_2SiR'_2$, ou GeR'_2 , sendo que cada ocorrência de R' é, independentemente, hidrogênio ou um grupo selecionado de silila, hidrocarbila, hidrocarbiloxi, e combinações dos mesmos, o dito R' tendo até 30 átomos de carbono ou silício.

[0082] Exemplos específicos dos complexos metálicos, de geometria constrita, anteriores incluem compostos correspondendo à fórmula:



na qual, Ar é um grupo arila de 6 a 30 átomos não contando hidrogênio; cada ocorrência de R^4 é, independentemente, hidrogênio, Ar, ou um grupo outro que não Ar selecionado de hidrocarbila, triidrocarbilo silila, triidrocarbilo germila, haleto, hidrocarbiloxi, triidrocarbilo siloxi, bis(triidrocarbilo silil) amino, di(hidrocarbilo) amino, hidrocarbadiilamino, hidrocarbylimino,

di(hidrocarbíl)fosfino, hidrocarbadiil fosfino, hidrocarbíl sulfito, hidrocarbila substituído por halogênio, hidrocarbila substituído por hidrocarbiloxi, hidrocarbila substituído por triidrocarbíl silila, hidrocarbila substituído por triidrocarbíl siloxi, hidrocarbila substituído por bis(triidrocarbíl silila)amino, hidrocarbila substituído por di(hidrocarbíl)amino, hidrocarbila substituído por hidrocarbílileno amino, hidrocarbila substituído por di(hidrocarbíl)fosfino, hidrocarbila substituído por hidrocarbílileno fosfino, ou hidrocarbila substituído por hidrocarbíl sulfito, o dito grupo R tendo até 40 átomos não contando átomos de hidrogênio, e opcionalmente dois grupos R^4 adjacentes podem se unir formando um grupo de anel fundido policíclico; M é titânio; X' é SiR^6_2 , CR^6_2 , $SiR^6_2SiR^6_2$, $CR^6_2CR^6_2$, $CR^6=CR^6$, $CR^6_2SiR^6_2$, BR^6 , BR^6L'' , ou GeR^6_2 ; Y é $-O-$, $-S-$, $-NR^5-$, $-PR^5-$, $-NR^5_2$, ou $-PR^5_2$; cada ocorrência de R^5 é, independentemente, hidrocarbila, triidrocarbíl silila, ou triidrocarbíl silil hidrocarbila, o dito R^5 tendo até 20 átomos outros que não de hidrogênio, e opcionalmente dois grupos R^5 ou R^5 junto com Y ou Z formam um sistema de anel; cada ocorrência de R^6 é, independentemente, hidrogênio, ou um membro selecionado de hidrocarbila, hidrocarbiloxi, silila, alquila halogenada, arila halogenada, $-NR^5_2$, e combinações dos mesmos, o dito R^6 tendo até 20 átomos outros que não de hidrogênio, e opcionalmente dois grupos R^6 ou R^6 junto com Z formam um sistema de anel; Z é um dieno neutro ou uma base de Lewis monodentada ou polidentada opcionalmente ligado a R^5 , R^6 , ou X; X é hidrogênio, um grupo ligante aniônico monovalente tendo até 60 átomos não contando átomos de hidrogênio, ou dois grupos X se unem entre si formando assim

um grupo ligante bivalente; x é 1 ou 2; e z é 0, 1, ou 2.

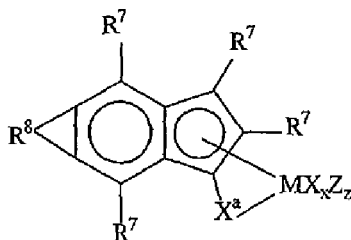
[0083] Exemplos preferidos dos complexos metálicos anteriores são grupos indenila ou ciclopentadienila substituídos tanto na posição 3 como na posição 4 por um grupo Ar.

[0084] Exemplos dos complexos metálicos anteriores incluem: dicloreto de (3-fenil ciclopentadien-1-il)dimetil(terciobutilamido)silano titânio, dimetil (3-fenil ciclopentadien-1-il)dimetil(terciobutilamido)silano titânio, 1,3-difenil-1,3-butadieno (3-fenil ciclopentadien-1-il)dimetil(terciobutilamido)silano titânio (II); dicloreto de (3-(pirrol-1-il) ciclopentadien-1-il)dimetil(terciobutilamido)silano titânio, dimetil (3-(pirrol-1-il) ciclopentadien-1-il)dimetil(terciobutilamido)silano titânio, 1,4-difenil-1,3-butadieno (3-(pirrol-1-il) ciclopentadien-1-il)dimetil(terciobutilamido)silano titânio (II); dicloreto de (3-(1-metil-pirrol-1-il)ciclopentadien-1-il)dimetil(terciobutilamido)silano titânio, dimetil (3-(1-metil-pirrol-1-il)ciclopentadien-1-il)dimetil(terciobutilamido)silano titânio, 1,4-difenil-1,3-butadieno (3-(1-metil-pirrol-1-il)ciclopentadien-1-il)dimetil(terciobutilamido)silano titânio (II), dicloreto de (3,4-difenil ciclopentadien-1-il)dimetil(terciobutilamido)silano titânio, dimetil (3,4-difenil ciclopentadien-1-il)dimetil(terciobutilamido)silano titânio, 1,4-difenil-1,3-butadieno (3,4-difenil ciclopentadien-1-il)dimetil(terciobutilamido)silano titânio (II); dicloreto de (3-(3-N,N-dimetilamino)fenil ciclopentadien-1-il)dimetil(terciobutilamido)silano titânio, dimetil (3-(3-N,N-dimetilamino)fenil ciclopentadien-1-

il) dimetil (terciobutilamido) silano titânio, 1,4-difenil-1,3-butadieno (3-(3-N,N-dimetilamino) fenil ciclopentadien-1-il) dimetil (terciobutilamido) silano titânio (II), dicloreto de (3-(4-metoxifenil- ciclopentadien-1-il) dimetil (terciobutilamido) silano titânio, dimetil (3-(4-metoxifenil- ciclopentadien-1-il) dimetil (terciobutilamido) silano titânio, 1,4-difenil-1,3-butadieno (3-(4-metoxifenil- ciclopentadien-1-il) dimetil (terciobutilamido) silano titânio (II), dicloreto de (3-fenil-4-metoxifenil- ciclopentadien-1-il) dimetil (terciobutilamido) silano titânio, dimetil dicloreto de (3-fenil-4-metoxifenil- ciclopentadien-1-il) dimetil (terciobutilamido) silano titânio, 1,4-difenil-1,3-butadieno (3-fenil-4-metoxifenil- ciclopentadien-1-il) dimetil (terciobutilamido) silano titânio (II), dicloreto de (3-fenil-4-(N,N-dimetilamino) ciclopentadien-1-il) dimetil (terciobutilamido) silano titânio, dimetil (3-fenil-4-(N,N-dimetilamino) ciclopentadien-1-il) dimetil (terciobutilamido) silano titânio, 1,4-difenil-1,3-butadieno (3-fenil-4-(N,N-dimetilamino) ciclopentadien-1-il) dimetil (terciobutilamido) silano titânio (II), dicloreto de 2-metil (3,4-di (4-metil-fenil) ciclopentadien-1-il) dimetil (terciobutilamido) silano titânio, dimetil 2-metil (3,4-di (4-metil-fenil) ciclopentadien-1-il) dimetil (terciobutilamido) silano titânio, 1,4-difenil-1,3-butadieno 2-metil (3,4-di (4-metil-fenil) ciclopentadien-1-il) dimetil (terciobutilamido) silano titânio (II), dicloreto de ((2,3-difenil)-4-(N,N-dimetilamino) ciclopentadien-1-il) dimetil (terciobutilamido) silano titânio, dimetil ((2,3-difenil)-4-(N,N-dimetilamino) ciclopentadien-1-

il)dimetil(terciobutilamido)silano titânio, 1,4-difenil-1,3-butadieno ((2,3-difenil)-4-(N,N-dimetilamino) ciclopentadien-1-il)dimetil(terciobutilamido)silano titânio (II), dicloreto de (2,3,4-trifenil)-5-metil- ciclopentadien-1-il)dimetil(terciobutilamido)silano titânio, dimetil (2,3,4-trifenil)-5-metil- ciclopentadien-1-il)dimetil(terciobutilamido)silano titânio, 1,4-difenil-1,3-butadieno (2,3,4-trifenil)-5-metil- ciclopentadien-1-il)dimetil(terciobutilamido)silano titânio (II), dicloreto de (3-fenil)-4-metoxi- ciclopentadien-1-il)dimetil(terciobutilamido)silano titânio, dimetil (3-fenil)-4-metoxi- ciclopentadien-1-il)dimetil(terciobutilamido)silano titânio, 1,4-difenil-1,3-butadieno (3-fenil)-4-metoxi- ciclopentadien-1-il)dimetil(terciobutilamido)silano titânio II), dicloreto (2,3-difenil)-4-(n-butil) ciclopentadien-1-il)dimetil(terciobutilamido)silano titânio, dimetil (2,3-difenil)-4-(n-butil) ciclopentadien-1-il)dimetil(terciobutilamido)silano titânio, 1,4-difenil-1,3-butadieno (2,3-difenil)-4-(n-butil) ciclopentadien-1-il)dimetil(terciobutilamido)silano titânio(II), dicloreto de (2,3,4,5-tetra-fenil)ciclopentadien-1-il)dimetil(terciobutilamido)silano titânio, dimetil (2,3,4,5-tetra-fenil)ciclopentadien-1-il)dimetil (terciobutilamido)silano titânio, 1,4-difenil-1,3-butadieno (2,3,4,5-tetra-fenil)ciclopentadien-1-il)dimetil(terciobutilamido)silano titânio(II).

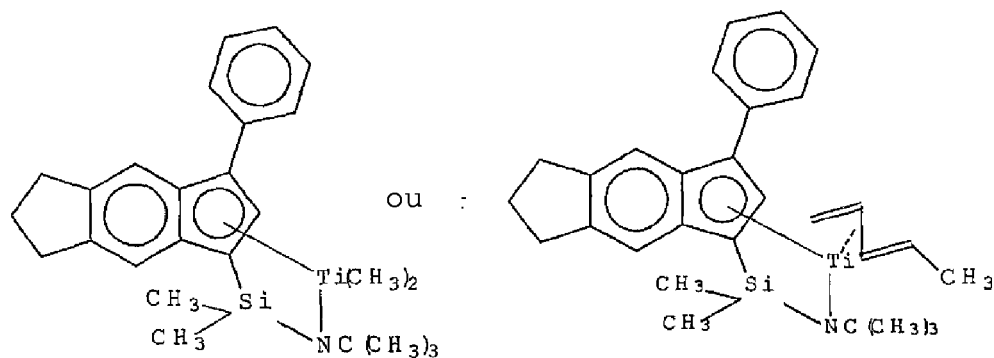
[0085] Exemplos adicionais de complexos metálicos apropriados para usar aqui como catalisador (A) são complexos policíclicos correspondendo à fórmula:



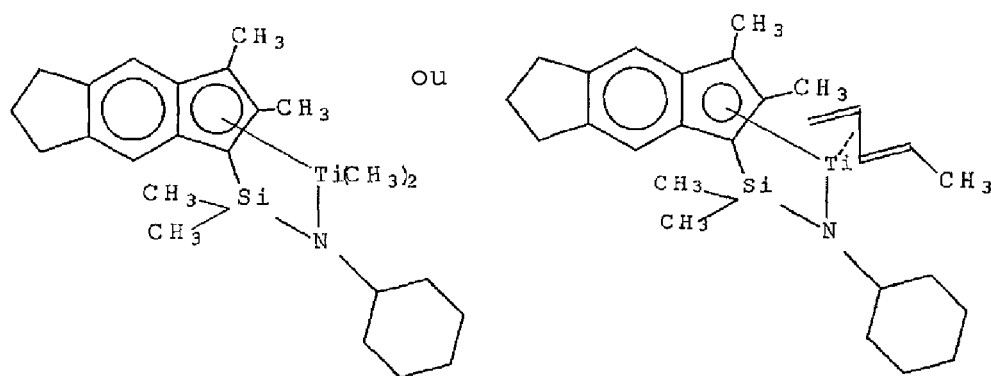
onde M é titânio no estado de oxidação formal +2, +3 ou +4; cada ocorrência de R^7 é, independentemente, hidreto, hidrocarbila, silila, germila, haleto, hidrocarbiloxi, hidrocarbíl siloxi, hidrocarbíl silil amino, di(hidrocarbíl)amino, hidrocarbílileno amino, di(hidrocarbíl)fosfino, hidrocarbílileno fosfino, hidrocarbílileno sulfito, hidrocarbila substituído por halogênio, hidrocarbila substituído por hidrocarbiloxi, hidrocarbila substituído por silila, hidrocarbila substituído por hidrocarbiloxi, hidrocarbila substituído por hidrocarbíl silil amino, hidrocarbila substituído por di(hidrocarbíl)amino, hidrocarbila substituído por hidrocarbílileno amino, hidrocarbila substituído por di(hidrocarbíl)fosfino, hidrocarbila substituído por hidrocarbílileno fosfino, ou hidrocarbila substituído por hidrocarbíl sulfito, o dito grupo R^7 tendo até 40 átomos não contando hidrogênio, e opcionalmente dois ou mais dos grupos anteriores podem juntos formar um derivado bivalente; R^8 é um grupo hidrocarbílileno ou hidrocarbílileno substituído formando um sistema fundido com o restante do complexo metálico, o dito R^8 contendo de 1 a 30 átomos não contando hidrogênio; X^a é uma parcela bivalente, ou uma parcela compreendendo uma ligação σ e um par de elétrons neutro capaz de formar uma ligação covalente coordenada com M, o dito X^a compreendendo boro, ou um membro de Grupo 14 da Tabela Periódica dos Elementos, e compreendendo também nitrogênio, fósforo,

enxofre ou oxigênio; X é um grupo ligante aniônico monovalente tendo até 60 átomos exclusive da classe de ligantes que são grupos de ligante por ligação π deslocalizada cíclico, e opcionalmente dois grupos X juntos formam um grupo ligante bivalente; cada ocorrência de Z é, independentemente, um composto ligante neutro tendo até 20 átomos; x é 0, 1 ou 2; e z é zero ou 1.

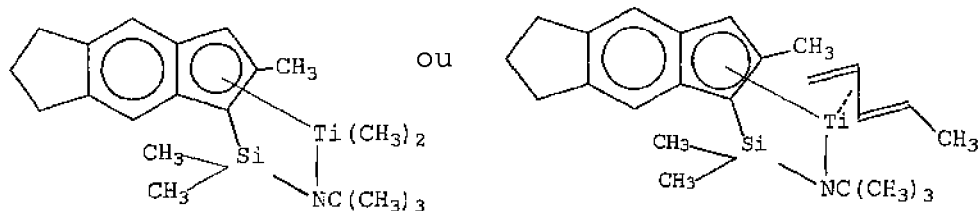
[0086] Exemplos preferidos de tais complexos são complexos de s-indecenila substituído com 3-fenila correspondendo às fórmulas:



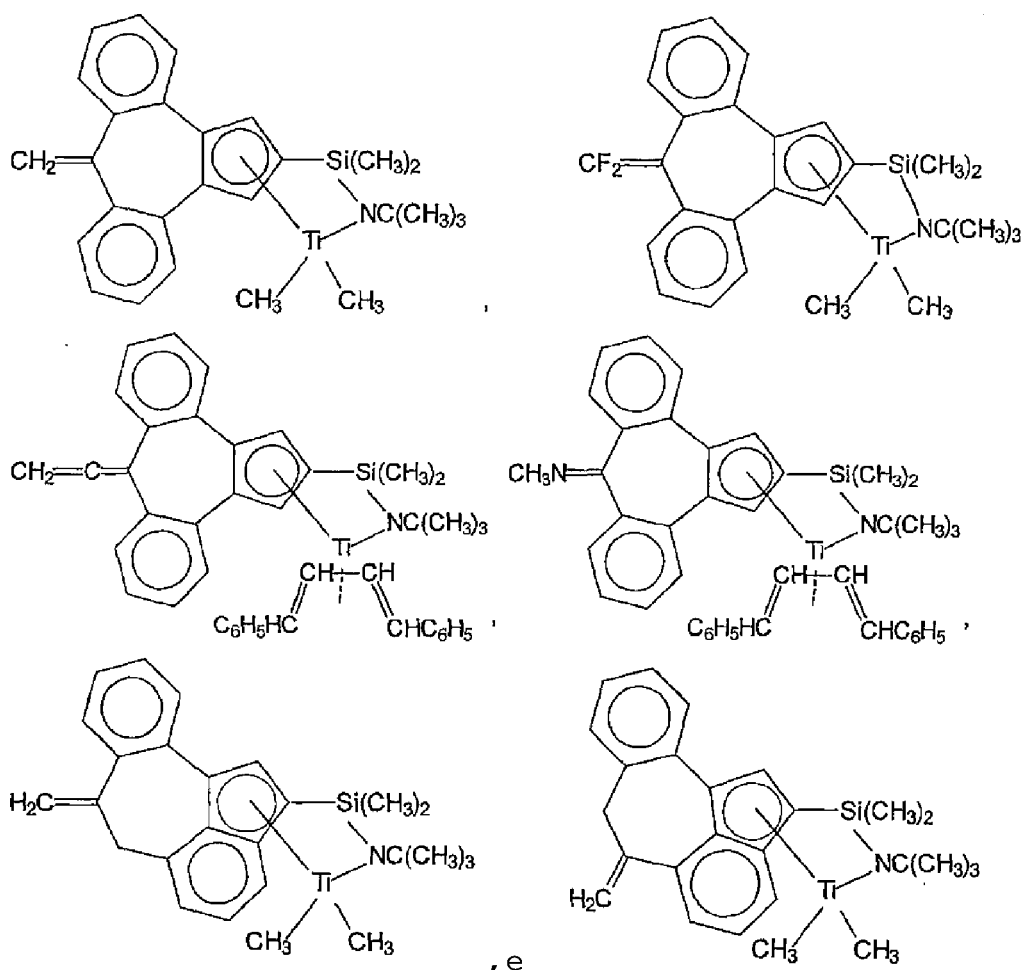
complexos de s-indecenila substituído com 2,3-dimetila correspondendo às fórmulas:



ou complexos de s-indecenila substituído com 2-metila correspondendo às fórmulas:



[0087] Exemplos adicionais de complexos metálicos que são utilmente empregados como catalisador (A) de acordo com a presente invenção incluem aqueles das fórmulas:

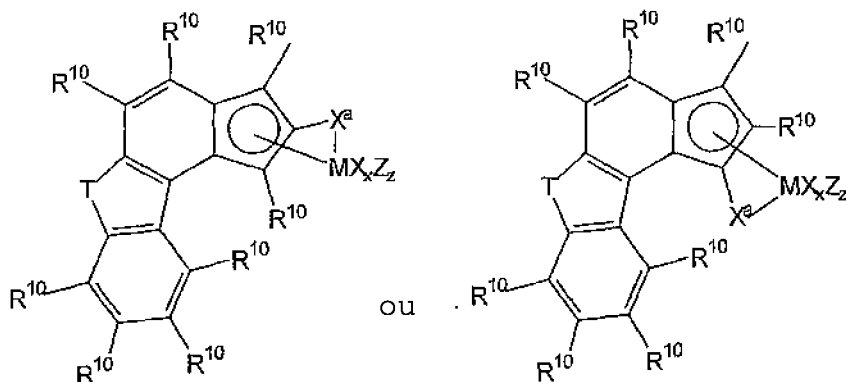


[0088] Complexos metálicos específicos incluem: 1,4-difenil-1,3 butadieno (8-metileno-1,8-diidrobenzo[e,h]azulen-1-il)-N-(1,1-dimetil-etil)dimetil silanamida titânio (II), 1,3-pentadieno (8-metileno-1,8-diidrobenzo[e,h]azulen-1-il)-N-(1,1-dimetil-etil)dimetil

silanamida titânio (II), 2-(N,N-dimetilamino)benzil (8-metileno-1,8-diidrobenzo[e,h]azulen-1-il)-N-(1,1-dimetil-etil)dimetil silanamida titânio (III), dicloreto de (8-metileno-1,8-diidrobenzo[e,h]azulen-1-il)-N-(1,1-dimetil-etil)dimetil silanamida titânio (IV), dimetil (8-metileno-1,8-diidrobenzo[e,h]azulen-1-il)-N-(1,1-dimetil-etil)dimetil silanamida titânio (IV), dibenzil (8-metileno-1,8-diidrobenzo[e,h]azulen-1-il)-N-(1,1-dimetil-etil)dimetil silanamida titânio (IV), 1,4-difenil-1,3-butadieno (8-difluoro-metileno-1,8-diidrobenzo[e,h]azulen-1-il)-N-(1,1-dimetil-etil) dimetil silanamida titânio (II), 1,3-pentadieno (8-difluoro-metileno-1,8-diidrobenzo[e,h]azulen-1-il)-N-(1,1-dimetil-etil) dimetil silanamida titânio (II), 2-(N,N-dimetilamino)benzil (8-difluoro-metileno-1,8-diidrobenzo[e,h]azulen-1-il)-N-(1,1-dimetil-etil) dimetil silanamida titânio (III), dicloreto (8-difluoro-metileno-1,8-diidrobenzo[e,h]azulen-1-il)-N-(1,1-dimetil-etil) dimetil silanamida titânio (IV), dimetil (8-difluoro-metileno-1,8-diidrobenzo[e,h]azulen-1-il)-N-(1,1-dimetil-etil) dimetil silanamida titânio (IV), dibenzil (8-difluoro-metileno-1,8-diidrobenzo[e,h]azulen-1-il)-N-(1,1-dimetil-etil) dimetil silanamida titânio (IV), 1,4-difenil-1,3-butadieno (8-metileno-1,8-diidrobenzo[e,h]azulen-2-il)-N-(1,1-dimetil-etil) dimetil silanamida titânio (II), 1,3-pentadieno (8-metileno-1,8-diidrobenzo[e,h]azulen-2-il)-N-(1,1-dimetil-etil) dimetil silanamida titânio (II), 2-(N,N-dimetilamino)benzil (8-metileno-1,8-diidrobenzo[e,h]azulen-2-il)-N-(1,1-dimetil-etil) dimetil silanamida titânio (III) dicloreto de (8-metileno-1,8-diidrobenzo[e,h]azulen-2-il)-N-(1,1-dimetil-etil) dimetil silanamida titânio (IV), dimetil

(8-metileno-1,8-diidro-dibenzo[e,h]azulen-2-il)-N-(1,1-dimetil-etil) dimetil silanamida titânio (IV), dibenzil (8-metileno-1,8-diidro-dibenzo[e,h]azulen-2-il)-N-(1,1-dimetil-etil) dimetil silanamida titânio (IV), 1,4-difenil-1,3-butadieno (8-difluoro metileno-1,8-diidro-dibenzo[e,h]azulen-2-il)-N-(1,1-dimetil-etil) dimetil silanamida titânio (II), 1,3-pentadieno (8-difluoro metileno-1,8-diidro-dibenzo[e,h]azulen-2-il)-N-(1,1-dimetil-etil) dimetil silanamida titânio (II), 2-(N,N-dimetilamino)benzil (8-difluoro metileno-1,8-diidro-dibenzo[e,h]azulen-2-il)-N-(1,1-dimetil-etil) dimetil silanamida titânio (III), dicloreto de (8-difluoro metileno-1,8-diidro-dibenzo[e,h]azulen-2-il)-N-(1,1-dimetil-etil) dimetil silanamida titânio (IV), dimetil (8-difluoro metileno-1,8-diidro-dibenzo[e,h]azulen-2-il)-N-(1,1-dimetil-etil) dimetil silanamida titânio (IV), dibenzil (8-difluoro metileno-1,8-diidro-dibenzo[e,h]azulen-2-il)-N-(1,1-dimetil-etil) dimetil silanamida titânio (IV), e misturas dos mesmos, especialmente misturas de isômeros de posição.

[0089] Exemplos ilustrativos adicionais de complexos metálicos para uso de acordo com a presente invenção correspondem à fórmula:



onde M é titânio no estado de oxidação formal +2, +3 ou +4; T

é $-\text{NR}^9-$ ou $-\text{O}-$; R^9 é hidrocarbila, silila, germila, di-hidrocarbíl-borila, ou hidrocarbila halogenado ou até 10 átomos não contando hidrogênio; cada ocorrência de R^{10} é, independentemente, hidrogênio, hidrocarbila, tri-hidrocarbíl-silila, tri-hidrocarbíl-silil-hidrocarbila, germila, haleto, hidrocarbiloxi, hidrocarbíl-siloxi, hidrocarbíl-silil-amino, di(hidrocarbíl)amino, hidrocarbílileno amino, di(hidrocarbíl)fosfino, hidrocarbílileno fosfino, hidrocarbíl sulfito, hidrocarbila substituído por halogênio, hidrocarbila substituído por hidrocarbiloxi, hidrocarbila substituído por silila, hidrocarbila substituído por hidrocarbíl siloxi, hidrocarbila substituído por hidrocarbíl silil amino, hidrocarbila substituído por di(hidrocarbíl)amino, hidrocarbila substituído por hidrocarbílileno amino, hidrocarbila substituído por di(hidrocarbíl) fosfino, hidrocarbila substituído por hidrocarbílileno fosfino, hidrocarbila substituído por hidrocarbíl sulfito, o dito grupo R^{10} tendo até 40 átomos não contando átomos de hidrogênio, e opcionalmente dois ou mais grupos R^{10} adjacentes anteriores podem juntos formar um derivado bivalente formando assim um anel fundido saturado ou insaturado; X^a é uma parcela bivalente desprovida de elétrons π deslocalizados, ou tal parcela compreendendo uma ligação σ e um pare de elétrons capaz de formar uma ligação covalente coordenada com M, o dito X^a compreendendo boro, ou um membro do Grupo 14 da Tabela Periódica dos Elementos, e também compreendendo nitrogênio, fósforo, enxofre ou oxigênio; X é um grupo ligante aniônico monovalente tendo até 60 átomos exclusive da classe de ligantes que sejam grupos ligantes cíclicos ligados a M através de elétrons π deslocalizados ou

dois grupos X juntos formam um grupo ligante aniônico bivalente; cada ocorrência de Z é, independentemente, um composto de ligação neutro tendo até 20 átomos; x é 0, 1, 2, ou 3: e z é 0 ou 1.

[0090] Muito preferivelmente T é $=N(CH_3)$, X é halogênio ou hidrocarbila, x é 2, X^a é dimetil silano, z é 0, e cada ocorrência de R^{10} é hidrogênio, hidrocarbila, hidrocarbilo, di-hidrocarbiloamino, hidrocarbilo amino, grupo hidrocarbila substituído por di-hidrocarbiloamino, ou grupo hidrocarbila substituído por hidrocarbilo amino de até 20 átomos não contando hidrogênio, e opcionalmente dois grupos R^{10} podem se unir entre si.

[0091] Complexos metálicos ilustrativos da fórmula anterior que podem ser empregados na prática da presente invenção incluem ainda os seguintes compostos: 1,4-difenil-1,3-butadieno (terciobutilamido)dimetil-[6,7]benzo-[4,5,2',3'] (1-metil isoindol)-(3H)-inden-2-il)silano titânio(II), 1,3-pentadieno (terciobutilamido)dimetil-[6,7]benzo-[4,5,2',3'] (1-metil isoindol)-(3H)-inden-2-il)silano titânio(II), 2-(N,N-dimetilamino)benzil (terciobutilamido)dimetil-[6,7]benzo-[4,5,2',3'] (1-metil isoindol)-(3H)-inden-2-il)silano titânio(III), dicloreto de (terciobutilamido)dimetil-[6,7]benzo-[4,5,2',3'] (1-metil isoindol)-(3H)-inden-2-il)silano titânio(IV), dimetil (terciobutilamido)dimetil-[6,7]benzo-[4,5,2',3'] (1-metil isoindol)-(3H)-inden-2-il)silano titânio(IV), dibenzil (terciobutilamido)dimetil-[6,7]benzo-[4,5,2',3'] (1-metil isoindol)-(3H)-inden-2-il)silano titânio(IV), bis(trimetil silil) (terciobutilamido)dimetil-[6,7]benzo-[4,5,2',3'] (1-metil isoindol)-(3H)-inden-2-il)silano titânio(IV), 1,4-

difenil-1,3-butadieno (ciclo-hexil amido)dimetil-[6,7]benzo-
 [4,5,2',3'] (1-metil isoindol)-(3H)-inden-2-il)silano
 titânio(II), 1,3-pentadieno (ciclo-hexil amido)dimetil-
 [6,7]benzo-[4,5,2',3'] (1-metil isoindol)-(3H)-inden-2-
 il)silano titânio(II), 2-(N,N-dimetilamino)benzil (ciclo-
 hexil amido)dimetil-[6,7]benzo-[4,5,2',3'] (1-metil isoindol)-
 (3H)-inden-2-il)silano titânio(III), dicloreto de (ciclo-
 hexil amido)dimetil-[6,7]benzo-[4,5,2',3'] (1-metil isoindol)-
 (3H)-inden-2-il)silano titânio(IV), dimetil (ciclo-hexil
 amido)dimetil-[6,7]benzo-[4,5,2',3'] (1-metil isoindol)-(3H)-
 inden-2-il)silano titânio(IV), dibenzil (ciclo-hexil
 amido)dimetil-[6,7]benzo-[4,5,2',3'] (1-metil isoindol)-(3H)-
 inden-2-il)silano titânio(IV), bis(trimetil silil) (ciclo-
 hexil amido)dimetil-[6,7]benzo-[4,5,2',3'] (1-metil isoindol)-
 (3H)-inden-2-il)silano titânio(IV), 1,4-difenil-1,3-butadieno
 (terciobutilamido)di(p-metil fenil)[6,7]benzo-[4,5,2',3'] (1-
 metil isoindol)-(3H)-inden-2-il)silano titânio(II), 1,3-
 pentadieno (terciobutilamido)di(p-metil fenil)[6,7]benzo-
 [4,5,2',3'] (1-metil isoindol)-(3H)-inden-2-il)silano
 titânio(II), 2-(N,N-dimetilamino)benzil
 (terciobutilamido)di(p-metil fenil)[6,7]benzo-[4,5,2',3'] (1-
 metil isoindol)-(3H)-inden-2-il)silano titânio(III),
 dicloreto (terciobutilamido)di(p-metil fenil)[6,7]benzo-
 [4,5,2',3'] (1-metil isoindol)-(3H)-inden-2-il)silano
 titânio(IV), dimetil (terciobutilamido)di(p-metil
 fenil)[6,7]benzo-[4,5,2',3'] (1-metil isoindol)-(3H)-inden-2-
 il)silano titânio(IV), dibenzil (terciobutilamido)di(p-metil
 fenil)[6,7]benzo-[4,5,2',3'] (1-metil isoindol)-(3H)-inden-2-
 il)silano titânio(IV), bis(trimetil silil)
 (terciobutilamido)di(p-metil fenil)[6,7]benzo-[4,5,2',3'] (1-

metil isoindol)-(3H)-inden-2-il)silano titânio(IV), 1,4-difenil-1,3-butadieno (ciclo-hexil amido)di(p-metil fenil)[6,7]benzo-[4,5,2',3'] (1-metil isoindol)-(3H)-inden-2-il)silano titânio(II), 1,3-pentadieno (ciclo-hexil amido)di(p-metil fenil)[6,7]benzo-[4,5,2',3'] (1-metil isoindol)-(3H)-inden-2-il)silano titânio(II), 2-(N,N-dimetilamino) benzil (ciclo-hexil amido)di(p-metil fenil)[6,7]benzo-[4,5,2',3'] (1-metil isoindol)-(3H)-inden-2-il)silano titânio(III), dicloreto de (ciclo-hexil amido)di(p-metil fenil)[6,7]benzo-[4,5,2',3'] (1-metil isoindol)-(3H)-inden-2-il)silano titânio(IV), dimetil (ciclo-hexil amido)di(p-metil fenil)[6,7]benzo-[4,5,2',3'] (1-metil isoindol)-(3H)-inden-2-il)silano titânio(IV), dibenzil (ciclo-hexil amido)di(p-metil fenil)[6,7]benzo-[4,5,2',3'] (1-metil isoindol)-(3H)-inden-2-il)silano titânio(IV), e bis(trimetil silil) (ciclo-hexil amido)di(p-metil fenil)[6,7]benzo-[4,5,2',3'] (1-metil isoindol)-(3H)-inden-2-il)silano titânio(IV).

[0092] Complexos de metal de Grupo IV ilustrativos que podem ser empregados na prática da presente invenção incluem ainda: dimetil(terciobutilamido) (1,1-dimetil-2,3,4,9,10- η -1,4,5,6,7,8-hexa-hidronaftalenil)dimetil silano titânio, dimetil(terciobutilamido) (1,1,2,3-tetrametil-2,3,4,9,10- η -1,4,5,6,7,8-hexa-hidronaftalenil)dimetil silano titânio, dibenzil(terciobutilamido) (tetrametil- η^5 -ciclopentadienil)dimetil silano titânio, dimetil(terciobutilamido) (tetrametil- η^5 -ciclopentadienil)dimetil silano titânio, dimetil(terciobutilamido) (tetrametil- η^5 -ciclopentadienil)-1,2-etanodiil silano titânio, dimetil(terciobutilamido) (tetrametil- η^5 -indenil)dimetil

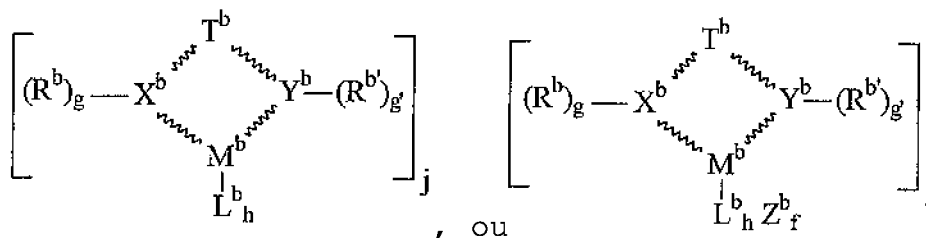
silano titânio, 2-(dimetilamino)benzil
 (terciobutilamido) (tetrametil- η^5 -ciclopentadienil)dimetil
 silano titânio (III), alil (terciobutilamido) (tetrametil- η^5 -
 ciclopentadienil)dimetil silano titânio (III), 2,4-dimetil-
 pentadienil (terciobutilamido) (tetrametil- η^5 -
 ciclopentadienil)dimetil silano titânio (III), 1,4-difenil-
 1,3-butadieno (terciobutilamido) (tetrametil- η^5 -
 ciclopentadienil)dimetil silano titânio (II), 1,3-
 pentadieno (terciobutilamido) (tetrametil- η^5 -
 ciclopentadienil)dimetil silano titânio (II), 1,4-difenil-
 1,3-butadieno (terciobutilamido) (2-metil indenil)dimetil
 silano titânio (II), 2,4-hexadieno (terciobutilamido) (2-metil
 indenil)dimetil silano titânio (II), 2,3-dimetil-1,3-
 butadieno (terciobutilamido) (2-metil indenil)dimetil silano
 titânio (IV), isopreno (terciobutilamido) (2-metil
 indenil)dimetil silano titânio (IV), 1,3-
 butadieno (terciobutilamido) (2-metil indenil)dimetil silano
 titânio (IV), 2,3-dimetil-1,3-butadieno
 (terciobutilamido) (2,3-dimetil indenil)dimetil silano titânio
 (IV), isopreno (terciobutilamido) (2,3-dimetil indenil)dimetil
 silano titânio (IV), dimetil (terciobutilamido) (2,3-dimetil
 indenil)dimetil silano titânio (IV),
 dibenzil (terciobutilamido) (2,3-dimetil indenil)dimetil silano
 titânio (IV), 1,3-butadieno (terciobutilamido) (2,3-dimetil
 indenil)dimetil silano titânio (IV), 1,3-
 pentadieno (terciobutilamido) (2,3-dimetil indenil)dimetil
 silano titânio (II), 1,4-difenil-1,3-
 butadieno (terciobutilamido) (2,3-dimetil indenil)dimetil
 silano titânio (II), 1,3-pentadieno (terciobutilamido) (2-metil
 indenil)dimetil silano titânio (II),

dimetil (terciobutilamido) (2-metil indenil) dimetil silano
 titânio (IV), dibenzil (terciobutilamido) (2-metil
 indenil) dimetil silano titânio (IV), 1,4-difenil-1,3-
 butadieno (terciobutilamido) (2-metil-4-fenil indenil) dimetil
 silano titânio (II), 1,3-pentadieno (terciobutilamido) (2-
 metil-4-fenil indenil) dimetil silano titânio (II), 2,4-
 hexadieno (terciobutilamido) (2-metil-4-fenil indenil) dimetil
 silano titânio (II), 1,3-
 butadieno (terciobutilamido) (tetrametil- η^5 -
 ciclopentadienil) dimetil silano titânio (IV), 2,3-dimetil-
 1,3-butadieno (terciobutilamido) (tetrametil- η^5 -
 ciclopentadienil) dimetil silano titânio (IV),
 isopreno (terciobutilamido) (tetrametil- η^5 -
 ciclopentadienil) dimetil silano titânio (IV), 1,4-dibenzil-
 1,3-butadieno (terciobutilamido) (tetrametil- η^5 -
 ciclopentadienil) dimetil silano titânio (II), 2,4-
 hexadieno (terciobutilamido) (tetrametil- η^5 -
 ciclopentadienil) dimetil silano titânio (II), 3-metil-1,3-
 pentadieno (terciobutilamido) (tetrametil- η^5 -
 ciclopentadienil) dimetil silano titânio (II),
 dimetil (terciobutilamido) (2,4-dimetil pentadien-3-il) dimetil
 silano titânio, dimetil (terciobutilamido) (6,6- dimetil ciclo
 hexadienil) dimetil silano titânio,
 dimetil (terciobutilamido) (1,1-dimetil-2,3,4,9,10- η -
 1,4,5,6,7,8-hexa-hidro-naftalen-4-il) dimetil silano titânio,
 dimetil (terciobutilamido) (1,1,2,3-tetrametil-2,3,4,9,10- η -
 1,4,5,6,7,8-hexa-hidro-naftalen-4-il) dimetil silano titânio,
 dimetil (terciobutilamido) (tetrametil- η^5 -
 ciclopentadienil) metil fenil silano titânio (IV), 1,4-
 difenil-1,3-butadieno (terciobutilamido) (tetrametil- η^5 -

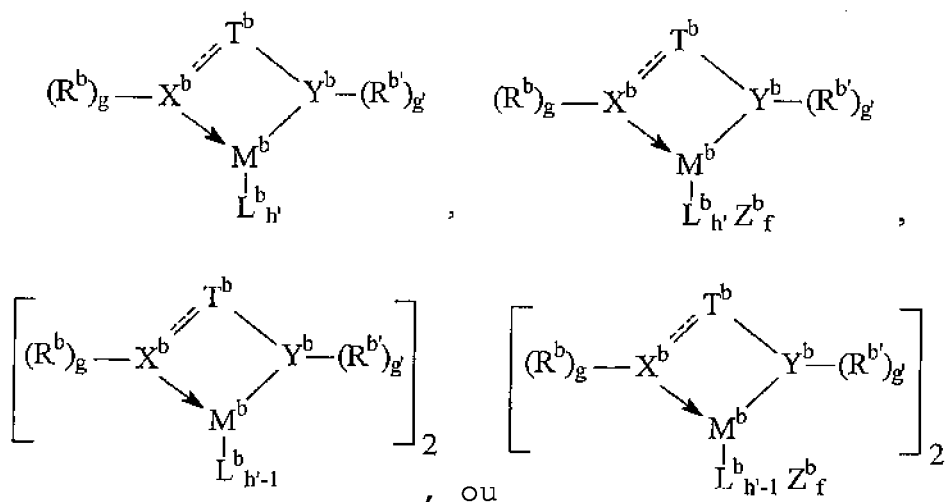
ciclopentadienil)metil fenil silano titânio (II), dimetil 1-(terciobutilamido)-2-(tetrametil- η^5 -ciclopentadienil)etanodiil titânio (IV), e 1,4-difenil-1,3-butadieno 1-(terciobutilamido)-2-(tetrametil- η^5 -ciclopentadienil)etanodiil titânio (II).

[0093] Outros complexos de ligação π deslocalizada, especialmente aqueles contendo outros metais de Grupo 4, certamente serão óbvios para aqueles treinados na técnica, e estão divulgados, entre outros lugares, em: WO 03/78480, WO 03/78483, WO 02/92610, WO 02/02577, U.S. 2003/0004286 e nas patentes U.S. nºs 6.515.155, 6.555.634, 6.150.297, 6.034.022, 6.268.444, 6.015.868, 5.866.704, e 5.470.993.

[0094] Exemplos adicionais de complexos metálicos que são utilmente empregados como catalisador (A) são complexos de bases de Lewis polivalentes, tais como compostos correspondendo às fórmulas:



preferivelmente



nas quais T^b é um grupo formador de ponte, contendo preferivelmente 2 ou mais átomos outros que não hidrogênio, cada X^b e cada Y^b são, independentemente, selecionados do grupo consistindo de nitrogênio, enxofre, oxigênio e fósforo; mais preferivelmente tanto X^b como Y^b são nitrogênio, cada ocorrência de R^b e de $R^{b'}$ são, independentemente, átomos de hidrogênio ou grupos hidrocarbila de C_{1-50} contendo opcionalmente um ou mais heteroátomos ou derivado inertemente substituído dos mesmos. Exemplos não limitativos de grupos R^b e $R^{b'}$ apropriados incluem alquila, alquenila, arila aralquila, grupos (poli)alquilarila e cicloalquila, bem como nitrogênio, fósforo, oxigênio e derivados substituídos por halogênio dos mesmos. Exemplos específicos de grupos R^b e $R^{b'}$ apropriados incluem metila, etila, isopropila, octila, fenila, 2,6-dimetil fenila, 2,6-di(isopropil)fenila, 2,4,6-trimetil fenila, pentafluorofenila, 3,5-trifluorometil-fenila, e benzila; g é 0 ou 1; M^b é um elemento metálico de Grupos 3 a 15, ou da série dos Lantanídeos da Tabela Periódica dos Elementos. Preferivelmente, M^b é um metal de Grupo 3-13, mais preferivelmente M^b é um metal de Grupo 4-10; L^b é um ligante aniônico monovalente, bivalente ou trivalente, contendo de 1 a 50 átomos, não contando hidrogênio. Exemplos de grupos L^b apropriados incluem haleto, hidreto, hidrocarbila, hidrocarbiloxi, di(hidrocarbíl)amido, hidrocarbílileno amido, di(hidrocarbíl)fosfito; hidrocarbíl sulfito, tri(hidrocarbíl silil)alquila, e carboxilatos. Os grupos L^b mais preferidos são alquila de C_{1-20} , aralquila de C_{7-20} , e cloreto; h é um número inteiro de 1 a 6, preferivelmente de 1 a 4, mais preferivelmente de 1 a 3, e j é 1 ou 2, com o valor $h \times j$ selecionado para prover o balanço

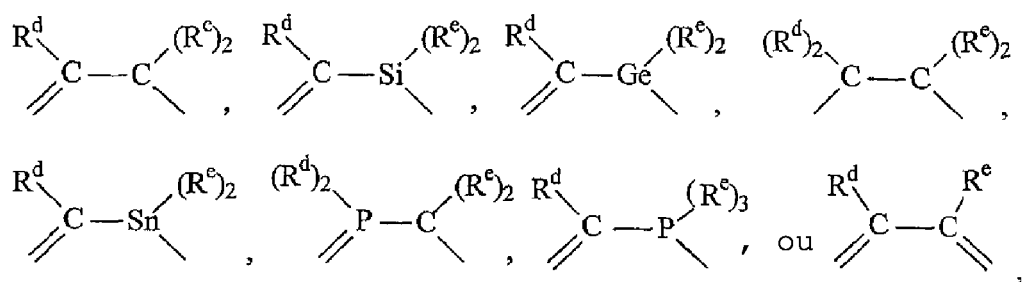
de carga; Z^b é um grupo ligante neutro coordenado com M^b , e contendo até 50 átomos não contando hidrogênio. Os grupos Z^b preferidos incluem aminas alifáticas e aromáticas, fosfinas, e éteres, alcenos, alcadienos, e derivados inertemente substituídos dos mesmos. Os substituintes inertes apropriados incluem grupos halogênio, alcoxi, ariloxi, alcoxi carbonila, ariloxi carbonila, di(hidrocarbíl)amina, tri(hidrocarbíl)silila, e nitrila. Os grupos Z^b preferidos incluem trifenil fosfina, tetraidrofurano, piridina, e 1,4-difenil-butadieno; f é um número inteiro de 1 a 3; dois ou três de T^b , R^b e $R^{b'}$ podem se unir entre si para formar uma estrutura de um ou múltiplos anéis; h é um número inteiro de 1 a 6, preferivelmente de 1 a 4, mais preferivelmente de 1 a 3; (***) indica qualquer forma de interação eletrônica, especialmente ligações covalentes ou coordenadas, incluindo ligações múltiplas, setas significam ligações coordenadas, e linhas tracejadas indicam duplas ligações opcionais.

[0095] Numa incorporação, prefere-se que R^b tenha impedimento estérico relativamente baixo com respeito a X^b . Nesta incorporação, grupos muitíssimo preferidos são grupos alquila de cadeia normal, grupos alquenila de cadeia normal, grupos alquila de cadeia ramificada sendo que o ponto de ramificação mais próximo é pelo menos 3 átomos afastado de X^b , e halogênio, di-hidrocarbíl-amino, alcoxi, ou derivados dos mesmos substituídos por triidrocarbíl silila. Grupos R^b muito preferidos nesta incorporação são grupos alquila de cadeia normal de C_{1-8} .

[0096] Ao mesmo tempo, nesta incorporação, $R^{b'}$ tem preferivelmente impedimento estérico relativamente alto com respeito a Y^b . Exemplos não limitativos de grupos $R^{b'}$ para

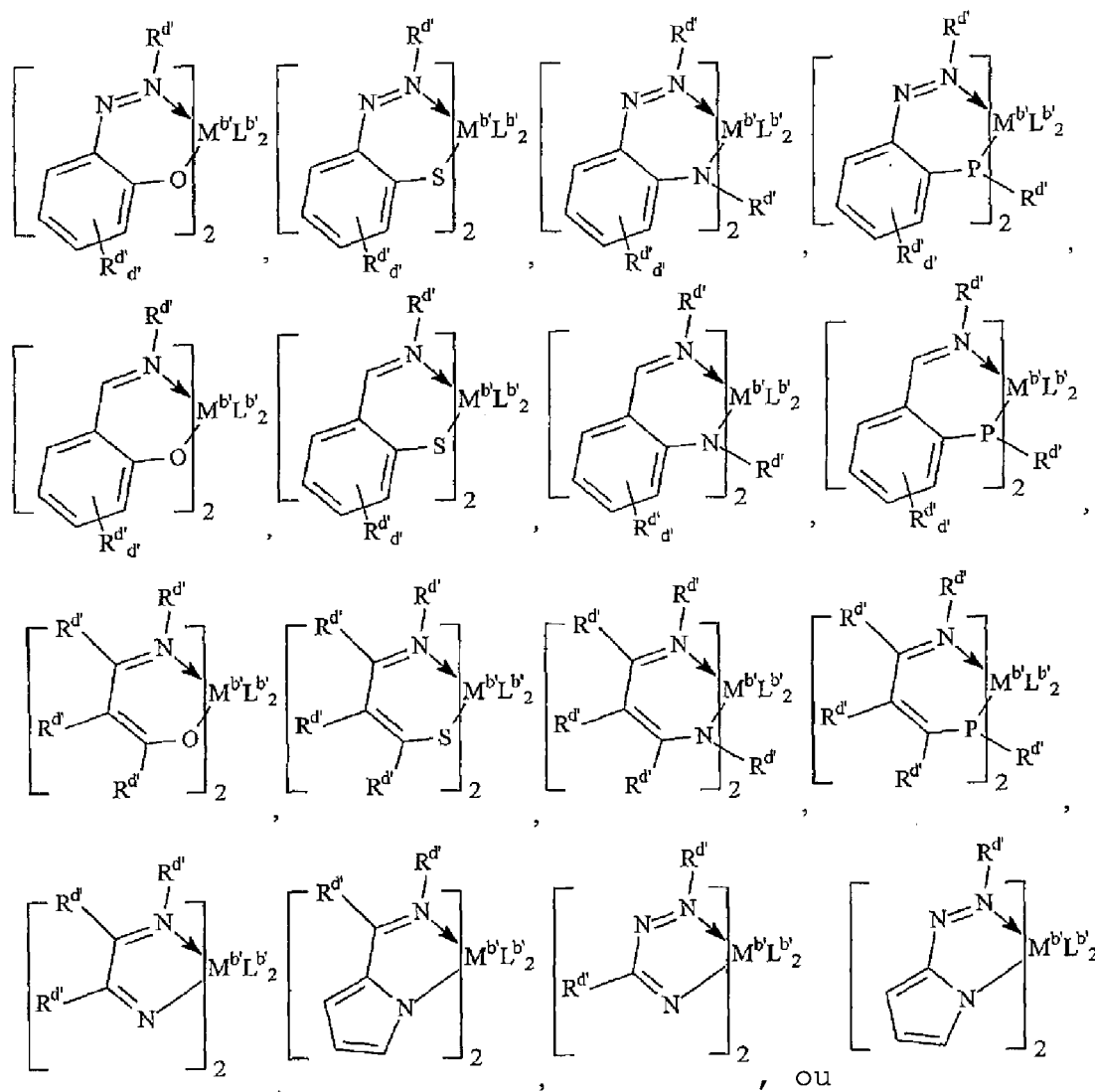
esta incorporação incluem grupos alquila ou alquenila contendo um ou mais centros de carbono secundário ou terciário, grupos cicloalquila, arila grupos heterocíclicos alifáticos e aromáticos, grupos oligoméricos, poliméricos ou cíclicos orgânicos ou inorgânicos, e derivados dos mesmos substituídos por halogênio, di-hidrocarbilamino alcoxi ou tri-hidrocarbilamino. Os grupos $R^{b'}$ preferidos nesta incorporação contêm de 3 a 40, mais preferivelmente de 3 a 30, e muitíssimo preferivelmente de 4 a 20 átomos não contando hidrogênio e são ramificados ou cíclicos.

[0097] Exemplos preferidos de grupos T^b são estruturas correspondendo às seguintes fórmulas:



nas quais cada R^d é um grupo hidrocarbila de C_{1-10} , preferivelmente metila, etila, n-propila, isopropila, terciobutila, fenila, 2,6-dimetil-fenila, benzila, ou tolila. Cada R^e é hidrocarbila de C_{1-10} , preferivelmente metila, etila, n-propila, isopropila, terciobutila, fenila, 2,6-dimetil-fenila, benzila, ou tolila. Além disso, dois ou mais grupos R^d ou R^e , ou mistura de grupos R^d e R^e podem juntos formar um derivado polivalente de um grupo hidrocarbila, tal como, 1,4-butileno, 1,5-pentileno, ou grupo hidrocarbila ou hetero-hidrocarbila polivalente de anel fundido multicíclico, tal como naftaleno-1,8-diila.

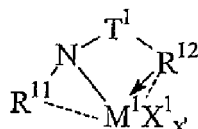
[0098] Exemplos preferidos dos complexos de bases de Lewis polivalentes anteriores incluem:



nas quais cada ocorrência de $R^{d'}$ é independentemente selecionada do grupo consistindo de hidrogênio e grupos hidrocarbila de C_{1-50} contendo opcionalmente um ou mais heteroátomos, ou derivado substituído inertemente dos mesmos, ou ainda opcionalmente, dois grupos $R^{d'}$ podem juntos formar um grupo formador de ponte bivalente; d' é 4; $M^{b'}$ é um metal de Grupo 4, preferivelmente titânio ou háfnio, ou um metal de grupo 10, preferivelmente Ni ou Pd; $L^{b'}$ é um ligante

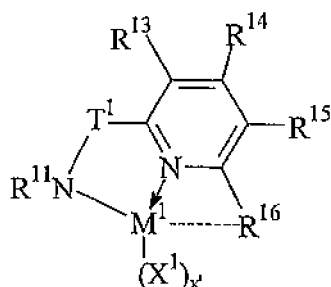
monovalente de até 50 átomos não contando hidrogênio, preferivelmente haleto ou hidrocarbila, ou dois grupos $L^{b'}$ juntos são um grupo ligante neutro ou bivalente, preferivelmente um grupo hidrocarbilenos, hidrocarbadiila ou dieno de C_{2-50} .

[0099] Os complexos de base de Lewis polivalente para usar na presente invenção incluem especialmente derivados de metal de Grupo 4, especialmente derivados de háfnio de compostos de heteroarila substituído por hidrocarbamilamina correspondendo à fórmula:



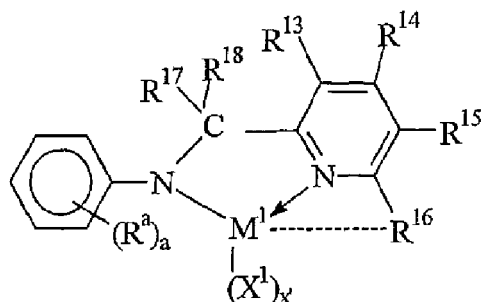
na qual: R^{11} é selecionado de alquila, cicloalquila, heteroalquila, ciclo heteroalquila, arila, e de derivados inertemente substituídos dos mesmos contendo de 1 a 30 átomos não contando hidrogênio ou um derivado bivalente dos mesmos; T^1 é um grupo formador de ponte bivalente de 1 a 41 átomos outros que não hidrogênio, preferivelmente de 1 a 20 átomos outros que não hidrogênio, e muitíssimo preferivelmente um grupo metileno ou silano mono ou di-substituído por hidrocarbila de C_{1-20} ; e R^{12} é um grupo heteroarila de C_{5-20} contendo funcionalidade base de Lewis, especialmente um grupo piridin-2-ila ou piridin-2-ila substituído ou um derivado bivalente do mesmo; M^1 é um metal de Grupo 4, preferivelmente háfnio; X^1 é um grupo ligante aniônico, neutro ou di-aniônico; x' é um número de 0 a 5 indicando o número de tais grupos X^1 ; e ligações, ligações opcionais e interações doadoras de elétrons são representadas por linhas, linhas tracejadas e setas, respectivamente.

[0100] Os complexos preferidos são aqueles nos quais a formação de ligante resulta de eliminação de hidrogênio do grupo amina e opcionalmente da perda de um ou mais grupos adicionais, especialmente de R^{12} . Além disso, doação de eletros da funcionalidade base de Lewis, preferivelmente um par de elétrons, provê estabilidade adicional para o centro metálico. Os complexos metálicos preferidos correspondem à fórmula:



na qual M^1 , X^1 , x' , R^{11} e T^1 são tais como anteriormente definidos, R^{13} , R^{14} , R^{15} e R^{16} são hidrogênio, halogênio, ou um grupo alquila, cicloalquila, heteroarila, hétero-cicloalquila, arila ou silila de até 20 átomos não contando hidrogênio, ou grupos R^{13} , R^{14} , R^{15} ou R^{16} podem se unir formando derivados de anéis fundidos, e ligações, ligações opcionais e interações doadoras de elétrons são representadas por linhas, linhas tracejadas e setas, respectivamente.

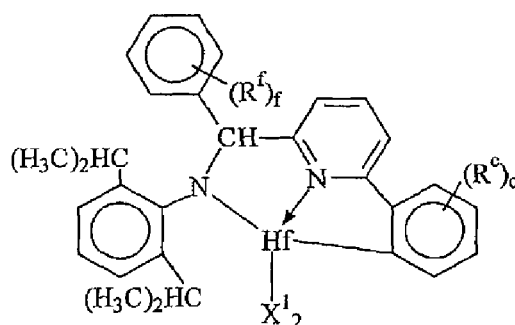
[0101] Exemplos mais preferidos dos complexos metálicos anteriores correspondem à fórmula:



na qual M^1 , X^1 , e x' são tais como definidos anteriormente;

R^{13} , R^{14} , R^{15} e R^{16} são tais como definidos anteriormente, preferivelmente R^{13} , R^{14} e R^{15} são hidrogênio ou alquila de C_{1-4} , e R^{16} é arila de C_{6-20} , muitíssimo preferivelmente naftalenila; cada ocorrência R^a é, independentemente, alquila de C_{1-4} , e a é 1-5, muitíssimo preferivelmente R^a em duas posições orto em relação ao nitrogênio é isopropila ou terciobutila; cada ocorrência de R^{17} e de R^{18} são, independentemente hidrogênio, halogênio ou grupo arila ou alquila de C_{1-20} , muitíssimo preferivelmente um de R^{17} e R^{18} é hidrogênio e o outro é um grupo arila de C_{6-20} , especialmente 2-isopropila, fenila ou grupo arila policíclico fundido, muitíssimo preferivelmente um grupo antracenila, e ligações, ligações opcionais e interações doadoras de elétrons são representadas por linhas, linhas tracejadas e setas, respectivamente.

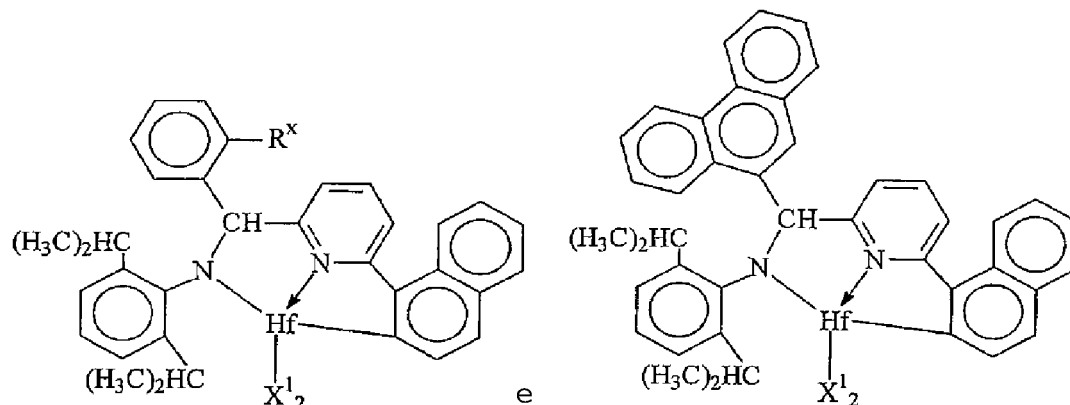
[0102] Os complexos metálicos muito preferidos para usar aqui como catalisador (A) correspondem à fórmula:



na qual cada ocorrência de X^I é haleto, N,N-dimetilamido, ou alquila de C_{1-4} , e preferivelmente cada ocorrência de X^I é metila; cada ocorrência de R^f é, independentemente, hidrogênio, halogênio, alquila de C_{1-20} , ou arila de C_{6-20} , ou dois grupos R^f adjacentes se unem formando assim um anel, e f é 1-5; e cada ocorrência de R^c é, independentemente, hidrogênio, halogênio, alquila de C_{1-20} , ou arila de C_{6-20} , ou

dois grupos R^c adjacentes se unem formando assim um anel, e c é 1-5.

[0103] Exemplos muitíssimo preferidos de complexos metálicos para usar de acordo com a presente invenção são complexos das seguintes fórmulas:



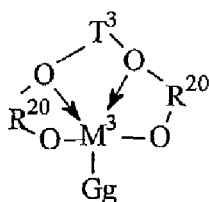
nas quais R^x é cicloalquila ou alquila de C_{1-4} , preferivelmente metila, isopropila, terciobutila ou ciclohexila; e cada ocorrência de X^1 é haleto, N,N-dimetilamido, ou alquila de C_{1-4} , preferivelmente metila.

[0104] Exemplos de complexos metálicos utilmente empregados de acordo com a presente invenção incluem: dimetil[N-(2,6-di(1-metil-etil)fenil)amido)(o-tolil)(α -naftalen-2-diil(6-piridin-2-diil)metano)]háfnio; di(N,N-dimetilamido) [N-(2,6-di(1-metil-etil)fenil)amido)(o-tolil)(α -naftalen-2-diil(6-piridin-2-diil)metano)]háfnio; dicloreto de [N-(2,6-di(1-metil-etil)fenil)amido)(o-tolil)(α -naftalen-2-diil(6-piridin-2-diil)metano)]háfnio; dimetil[N-(2,6-di(1-metil-etil)fenil)amido)(2-isopropil-fenil)(α -naftalen-2-diil(6-piridin-2-diil)metano)]háfnio, di(N,N-dimetilamido) [N-(2,6-di(1-metil-etil)fenil)amido)(2-isopropil-fenil)(α -naftalen-2-diil(6-piridin-2-diil)metano)]háfnio, dicloreto de [N-(2,6-di(1-metil-etil)fenil)amido)(2-isopropil-fenil)(α -naftalen-2-diil(6-

piridin-2-diil)metano)]háfnio, dimetil[N-(2,6-di(1-metil-etil)fenil)amido)(fenantren-5-il)(α -naftalen-2-diil(6-piridin-2-diil)metano)]háfnio, di(N,N-dimetilamido)[N-(2,6-di(1-metil-etil)fenil)amido)(fenantren-5-il)(α -naftalen-2-diil(6-piridin-2-diil)metano)]háfnio; e dicloreto de [N-(2,6-di(1-metil-etil)fenil)amido)(fenantren-5-il)(α -naftalen-2-diil(6-piridin-2-diil)metano)]háfnio.

[0105] Nas condições de reação usadas para preparar os complexos metálicos usados na presente invenção, o hidrogênio da posição 2 do grupo α -naftaleno substituído na posição 6 do grupo piridin-2-il é submetido à eliminação, formando unicamente assim complexos metálicos nos quais o metal está ligado covalentemente tanto ao grupo amida resultante como à posição 2 do grupo α -naftalenila, assim como estabilizado por coordenação ao átomo de nitrogênio de piridinila através do par de elétrons do átomo de nitrogênio.

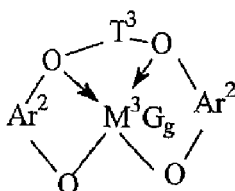
[0106] Complexos metálicos apropriados adicionais de bases de Lewis para usar aqui incluem compostos correspondentes à fórmula:



onde: R^{20} é um grupo aromático ou aromático substituído inertemente contendo de 5 a 20 átomos não contando hidrogênio, ou um derivado polivalente do mesmo; T^3 é um grupo hidrocarbilenos ou silano tendo de 1 a 20 átomos não contando hidrogênio, ou um derivado inertemente substituído do mesmo; M^3 é um metal de Grupo 4, preferivelmente zircônio ou háfnio; G é um grupo ligante aniônico, neutro ou di-

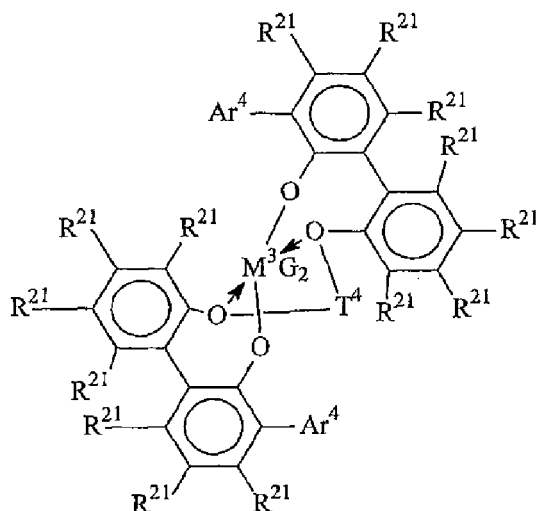
aniônico, preferivelmente um grupo haleto, hidrocarbila ou di-hidrocarbila tendo até 20 átomos não contando hidrogênio; g é um número de 1 a 5 indicando o número de tais grupos G; e ligações, ligações opcionais e interações doadoras de elétrons são representadas por linhas, linhas tracejadas e setas, respectivamente.

[0107] Preferivelmente, tais complexos correspondem à fórmula:



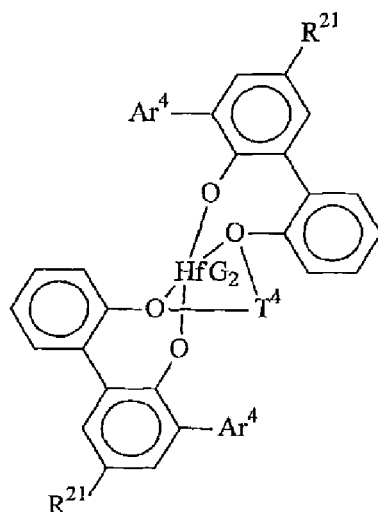
na qual: T^3 é um grupo formador de ponte bivalente de 2 a 20 átomos não contando hidrogênio, preferivelmente um grupo alquilenos de C_{3-6} , substituído ou não substituído; e cada ocorrência de Ar^2 é, independentemente um grupo arileno substituído por alquila ou arila de 6 a 20 átomos não contando hidrogênio; M^3 é um metal de Grupo 4, preferivelmente háfnio ou zircônio; cada ocorrência de G é, independentemente, um grupo ligante aniônico, neutro ou di-aniônico; g é um número de 1 a 5 indicando o número de tais grupos X; e ligações, ligações opcionais e interações doadoras de elétrons são representadas por linhas, linhas tracejadas e setas, respectivamente.

[0108] Exemplos preferidos de complexos metálicos de fórmula anterior incluem os seguintes compostos:



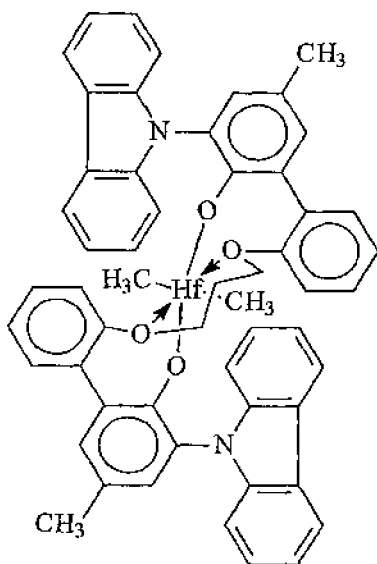
onde M^3 é Hf ou Zr; Ar^4 é arila de C_{6-20} ou derivados do mesmo substituídos inertemente, especialmente 3,5-di(isopropil)fenil, 3,5-di(isobutil)fenil, dibenzo-1H-pirrol-1-il, ou antrecen-5-il, e cada ocorrência de T^4 compreende, independentemente, um grupo alquileno de C_{3-6} , um grupo cicloalquileno de C_{3-6} , ou um derivado dos mesmos substituídos inertemente; cada ocorrência de R^{21} é independentemente, hidrogênio, halogênio, hidrocarbila, triidrocarbíl silila, ou triidrocarbíl silil hidrocarbila de até 50 átomos não contando hidrogênio; e cada ocorrência de G é, independentemente, halogênio ou um grupo hidrocarbila ou triidrocarbíl silila de até 20 átomos não contando hidrogênio, ou dois grupos G juntos são um derivado bivalente dos grupos hidrocarbila ou triidrocarbíl silila anteriores.

[0109] São especialmente preferidos os compostos da fórmula:



na qual Ar^4 é 3,5-di(isopropil)fenila, 3,5-di(isobutil)fenila, dibenzo-1H-pirrol-1-ila, ou antracen-5-ila; R^{21} é hidrogênio, halogênio, ou alquila de C_{1-4} , especialmente metila; T^4 é propano-1,3-diila ou butano-1,4-diila; e G é cloro, metila ou benzila.

[0110] Um complexo metálico muitíssimo preferido da fórmula anterior é:



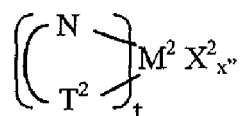
[0111] Os complexos de bases de Lewis polivalentes anteriores são convenientemente preparados por procedimentos de metalização e troca de ligante envolvendo uma fonte do metal de grupo 4 e a fonte de ligante polifuncional neutro.

Além disso, os complexos também podem ser preparados por meio de um processo de eliminação de amida e hidrocarbilação partindo da tetra-amida do metal de Grupo 4 correspondente e um agente de hidrocarbilação, tal como trimetil alumínio. Outras técnicas também podem ser usadas. Estes complexos são conhecidos das divulgações de, entre outras, patentes U.S. nºs 6.320.005 e 6.103.657, WO 02/38628, WO 03/40195, e U.S. 04/0220050.

[0112] Catalisadores tendo propriedades de incorporação de comonômero elevadas também são conhecidos por reincorporar olefinas de cadeia longa preparadas no sítio resultantes incidentalmente durante a polimerização através de eliminação de hidreto β e término de cadeia de polímero em crescimento, ou outro processo. A concentração de tais olefinas de cadeia longa é particularmente melhorada por uso de condições de polimerização em solução contínua em altas conversões, especialmente conversões de etileno de 95 por cento ou maiores, mais preferivelmente em conversões de etileno de 97 por cento ou maiores. Em tais condições uma pequena mas detectável quantidade de polímero terminado por olefina pode ser incorporada numa cadeia polimérica em crescimento, resultando na formação de ramificações de cadeia longa, isto é, ramificações de um comprimento de carbono maior que aquele que resultaria de outro comonômero deliberadamente adicionado. Além disso, tais cadeias refletem a presença de outros comonômeros presentes na mistura reagente. Isto é, as cadeias podem incluir ramificação de cadeia longa ou de cadeia curta também, dependendo da composição de comonômero da mistura reagente.

[0113] Complexos metálicos apropriados adicionais para

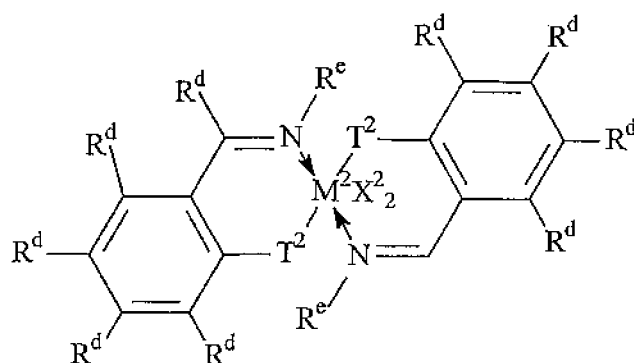
usar aqui incluem derivados de metal de Grupo 4-10 correspondentes à fórmula:



na qual M^2 é um metal de Grupos 4-10 da Tabela Periódica dos Elementos, preferivelmente metais de Grupo 4, Ni(II) ou Pd(II), muitíssimo preferivelmente zircônio; T^2 é um grupo contendo nitrogênio, oxigênio ou fósforo; X^2 é halogênio, hidrocarbila, ou hidrocarbiloxi; t é um ou dois; x'' é um número selecionado para prover balanço de carga; e T^2 e N se ligam por um ligante formador de ponte.

[0114] Tais catalisadores foram anteriormente divulgados em J. Am. Chem. Soc., 118, 267-268 (1996), J. Am. Chem. Soc., 117, 6414-6415 (1995), e em Organometallics, 16, 1514-1516 (1997), entre outras divulgações.

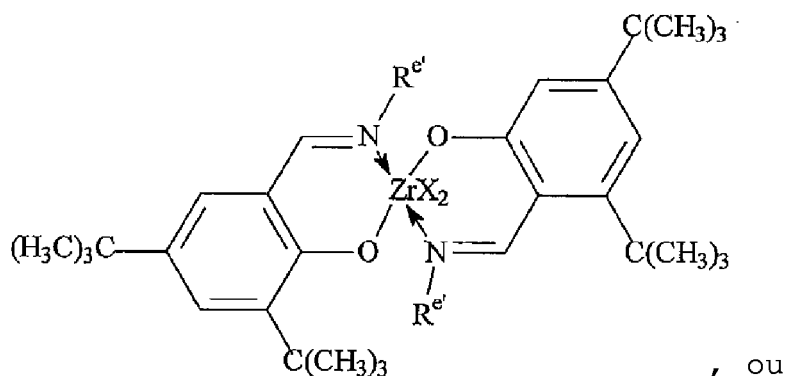
[0115] São exemplos preferidos dos complexos metálicos anteriores, complexos de diimina aromática ou de dioxiimina aromática de metais de Grupo 4, especialmente zircônio, correspondendo à fórmula:



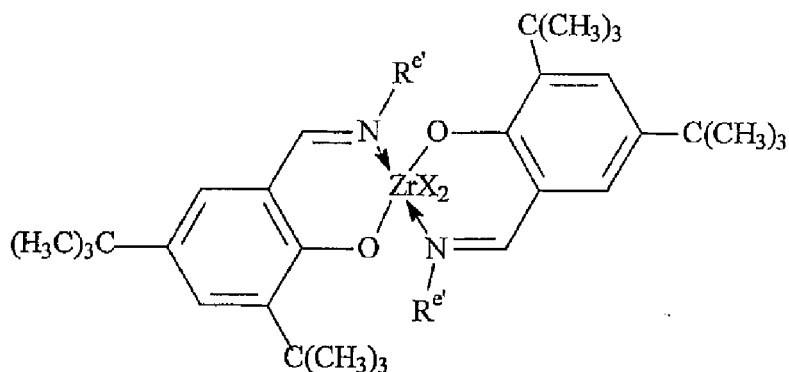
na qual M^2 , X^2 e T^2 são tais como definidos anteriormente; cada ocorrência de R^d é, independentemente, hidrogênio, halogênio, ou R^e ; e cada ocorrência de R^e é, independentemente, hidrocarbila de C_{1-20} ou derivado do mesmo

substituído por heteroátomo, especialmente F, N, S, ou P, mais preferivelmente hidrocarbila de C₁₋₁₀ ou derivado do mesmo substituído por F ou N, muitíssimo preferivelmente alquila, dialquilamino alquila, pirrolila, piperidinila, perfluorofenila, cicloalquila, (poli)alquilarila, ou aralquila.

[0116] São exemplos muitíssimo preferidos dos complexos metálicos anteriores os complexos de dioxiiminas aromáticas de zircônio correspondentes às fórmulas:



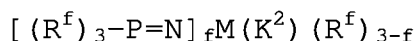
, ou



nas quais: X² é tal como definido anteriormente, preferivelmente hidrocarbila de C₁₋₁₀, muitíssimo preferivelmente metila ou benzila; e R^{e'} é metila, isopropila, terciobutila, ciclopentila, ciclo-hexila, 2-metil-ciclo-hexila, 2-pirrolila, N-metil-2-pirrolila, 2-piperidinila, N-metil-2-piperidenila, benzila, o-tolila, 2,6-dimetil-fenila, perfluorofenila, 2,6-di(isopropil)fenil, ou

2,4,6-trimetil-fenila.

[0117] Os complexos anteriores também incluem determinados complexos de fosfiniminas divulgados em EP-A-890581. Estes complexos correspondem à fórmula:



na qual R^f é um ligante monovalente ou dois grupos R^f juntos são um ligante bivalente, preferivelmente R^f é hidrogênio ou alquila de C_{1-4} ; M é um metal de Grupo 4, K^2 é i, grupo contendo elétrons π deslocalizados através dos quais K^2 se liga a M, o dito grupo K^2 contendo até 50 átomos não contando hidrogênio, e f é 1 ou 2.

Co-catalisadores

[0118] Cada um dos complexos metálicos (também referidos, de uma forma que permite troca ou substituição, como pró-catalisadores) pode ser ativado para formar a composição catalisadora ativa por combinação com um co-catalisador, preferivelmente um co-catalisador formador de cátion, um ácido de Lewis forte, ou uma combinação dos mesmos. Numa incorporação preferida, se emprega o agente de permuta tanto para os propósitos de permuta de cadeia como o de componente co-catalisador da composição de catalisador.

[0119] Desejavelmente, os complexos metálicos se tornam cataliticamente ativos por combinação com um co-catalisador formador de cátion, tais como aqueles anteriormente conhecidos na técnica para se usar com complexos de polimerização olefínica de metal de Grupo 4. Os co-catalisadores formadores de cátions apropriados para se usar aqui incluem ácidos de Lewis neutros, tais como compostos de Grupo 13 substituídos por hidrocarbila de C_{1-30} , especialmente compostos de tri(hidrocarbíl)alumínio ou de

tri(hidrocarbíl)boro e derivados halogenados (incluindo perhalogenados) dos mesmos, tendo de 1 a 10 átomos de carbono em cada grupo hidrocarbíl ou hidrocarbíl halogenado, mais especialmente compostos de tri(aril)boro perfluorados, e muitíssimo especialmente tris(pentafluoro-fenil)borano; compostos formadores de íons, não coordenadores, compatíveis, não poliméricos (incluindo o uso de tais compostos em condições oxidantes), especialmente o uso de sais de amônio, fosfônio, oxônio, carbônio, silílio ou sulfônio de ânions não coordenadores compatíveis, ou sais de ferrocênio, chumbo ou prata de ânions não coordenadores compatíveis; e combinações dos co-catalisadores formadores de cátions anteriores e técnicas. As técnicas ativadoras e os co-catalisadores ativadores anteriores foram anteriormente ensinadas com respeito a complexos metálicos diferentes para polimerizações olefínicas nas seguintes referências: EP-A-277.003, U.S.-A-5.153.157, U.S.-A-5.064.802, U.S.-A-5.321.106, U.S.-A-5.721.185, U.S.-A-5.350.723, U.S.-A-5.425.872, U.S.-A-5.625.087, U.S.-A-5.883.204, U.S.-A-5.919.983, U.S.-A-5.783.512, WO 99/15534, e WO 99/42467.

[0120] Combinações de ácidos de Lewis neutros, especialmente a combinação de um composto de trialquil alumínio tendo de 1 a 4 átomos de carbono em cada grupo alquila e um composto de tri(hidrocarbíl)boro halogenado tendo de 1 a 20 átomos de carbono em cada grupo hidrocarbíl, especialmente tris(pentafluoro fenil)borano, combinações adicionais de tais misturas de ácidos de Lewis neutros com um aluminoxano polimérico ou oligomérico, e combinações de uma só ácido de Lewis neutro, especialmente tris(pentafluoro fenil)borano com um aluminoxano polimérico ou oligomérico,

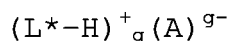
podem ser usadas como co-catalisadores ativadores. As razões molares preferidas de complexo metálico:tris(pentafluorofenil)borano:aluminoxano são de 1:1:1 a 1:5:20, mais preferivelmente de 1:1:1,5 a 1:5:10.

[0121] Compostos formadores de íons apropriados úteis como co-catalisadores numa incorporação da presente invenção compreendem um cátion que é um ácido de Brønsted capaz de doar um próton, e um ânion não coordenador compatível, A^- . Tal como usado aqui, o termo "não coordenador" significa um ânion ou substância que ou não coordena ao complexo de precursor contendo metal de Grupo 4 e o derivado catalítico derivado do mesmo, ou somente está fracamente coordenado a tais complexos permanecendo assim suficientemente instável para ser deslocado por uma base de Lewis neutra. Um ânion não coordenador refere-se especificamente a um ânion o qual quando funciona como um ânion de balanceamento de carga num complexo metálico catiônico não transfere um substituinte aniônico ou fragmento do mesmo para o dito cátion formando assim complexos neutros. "Ânions compatíveis" são ânions que não se degradam para neutralidade quando o complexo inicialmente formado se decompõe e são não interferentes com a polimerização subsequente desejada ou outros usos do complexo.

[0122] Os ânions preferidos são aqueles contendo um só complexo de coordenação compreendendo núcleo de metalóide ou metal carregando carga cujo ânion é capaz de balancear a carga da espécie catalisadora ativa (o cátion metálico) que pode se formar quando os dois componentes se combinam. Igualmente, o dito ânion deve ser suficientemente instável para ser deslocado por compostos olefínicos, diolefínicos e

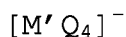
acetilenicamente insaturados ou por outras bases de Lewis neutras tais como éteres ou nitrilas. Os metais apropriados incluem, mas não se limitam ao alumínio, ouro e platina. Os metalóides apropriados incluem, mas não se limitam ao boro, fósforo, e silício. Compostos contendo ânions que compreendem complexos de coordenação contendo um único átomo de metal ou metalóide, certamente, bem e muito conhecidos, particularmente compostos contendo um único átomo de boro na porção ânion, são obteníveis comercialmente.

[0123] Preferivelmente, tais co-catalisadores podem ser representados pela seguinte fórmula geral:



na qual: L^* é uma base de Lewis neutra; $(L^*-H)^+$ é um ácido de Brönsted conjugado de L^* ; A^{g-} é um ânion compatível não coordenador de carga $g-$, e g é um número inteiro de 1 a 3.

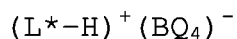
[0124] Mais preferivelmente, A^{g-} corresponde à fórmula:



na qual: M' é boro ou alumínio no estado de oxidação formal +3; e cada ocorrência de Q é, independentemente, selecionada de radicais hidreto, dialquil amido, haleto, hidrocarbila, hidrocarbiloóxido, hidrocarbila substituído por halogênio, hidrocarbiloxi substituído por halogênio, e silil hidrocarbila substituído por halogênio (incluindo radicais silil hidrocarbilo per-halogenados, de hidrocarbiloxi per-halogenados, e de hidrocarbila per-halogenados), o dito Q tendo até 20 átomos de carbono com a condição que não mais do que uma ocorrência de Q seja haleto. Exemplos de grupos Q de hidrocarbiloóxido são divulgados em US-A-5.296.433.

[0125] Numa incorporação mais preferida, d é um, isto é, o contra-íon tem uma só carga negativa e é A^- . Os co-

catalisadores ativadores compreendendo boro que são particularmente úteis na preparação de catalisadores desta invenção podem ser representados pela seguinte fórmula geral:



na qual: L^* é tal como anteriormente definido; B é boro no estado de oxidação formal 3; e Q é um grupo hidrocarbila, hidrocarbiloxi, hidrocarbila fluorado, hidrocarbiloxi fluorado ou silil hidrocarbila fluorado de até 20 átomos não de hidrogênio, com a condição que em não mais de uma ocasião Q seja hidrocarbila.

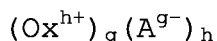
[0126] Os sais de bases de Lewis preferidos são sais de amônio, mais preferivelmente sais de trialquil amônio contendo um ou mais grupos alquila de C_{12-40} . Muitíssimo preferivelmente, cada ocorrência de Q é um grupo arila fluorado, especialmente, um grupo pentafluorofenila.

[0127] Exemplos ilustrativos, mas não limitativos de compostos de boro que podem ser usados como um co-catalisador ativador na preparação de catalisadores melhorados desta invenção são sais de amônio tri-substituídos tais como: tetraquis(pentafluoro-fenil)borato de trimetil amônio, tetraquis(pentafluoro-fenil)borato de trietil amônio, tetraquis(pentafluoro-fenil)borato de tripropil amônio, tetraquis(pentafluoro-fenil)borato de tri(n-butil) amônio, tetraquis(pentafluoro-fenil)borato de tri(sec-butil) amônio, tetraquis(pentafluoro-fenil)borato de N,N-dimetil-anilínio, n-butil tris(pentafluoro-fenil)borato de N,N-dimetil-anilínio, benzil tris(pentafluoro-fenil)borato de N,N-dimetil-anilínio, tetraquis(4-(terciobutil dimetil silil)-2,3,5,6-tetrafluoro-fenil)borato de N,N-dimetil-anilínio, tetraquis(4-(triisopropil silil)-2,3,5,6-tetrafluoro-

fenil)borato de N,N-dimetil-anilínio, pentafluorofenoxi tris(pentafluoro-fenil)borato de N,N-dietil-anilínio, tetraquis(pentafluoro-fenil)borato de N,N-dimetil-2,4,6-trimetil-anilínio, tetraquis(penta-fluorofenil)borato de dimetil octadecil amônio, tetraquis(penta-fluorofenil)borato de metil di-octadecil amônio; sais de dialquil amônio tais como: tetraquis(penta-fluorofenil)borato de di-(isopropil) amônio, tetraquis(penta-fluorofenil)borato de metil octadecil amônio, tetraquis(penta-fluorofenil)borato de dimetil octadodecil amônio, e tetraquis(penta-fluorofenil)borato de di-octadecil amônio; sais de fosfônio tri-substituídos tais como: tetraquis(penta-fluorofenil)borato de trifenil fosfônio, tetraquis(penta-fluorofenil)borato de metil di-octadecil fosfônio, e tetraquis(penta-fluorofenil)borato de tri(2,6-dimetil fenil) fosfônio; sais de oxônio di-substituídos tais como: tetraquis(penta-fluorofenil)borato de difenil oxônio, tetraquis(penta-fluorofenil)borato de di(o-tolil)oxônio, e tetraquis(penta-fluorofenil)borato de di(octadecil) oxônio; sais de sulfônio di-substituídos tais como: tetraquis(penta-fluorofenil)borato de di(o-tolil)sulfônio, e tetraquis(penta-fluorofenil)borato de metil octadecil sulfônio.

[0128] Os cátions $(L^*-H)^+$ preferidos são cátions metil octadecil amônio, cátions dimetil octadecil amônio, e cátions amônio derivados de misturas de trialquilaminas contendo um ou 2 grupos alquila de C_{14-18} .

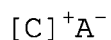
[0129] Outro co-catalisador ativador, formador de íon apropriado compreende um sal de um agente oxidante catiônico e um ânion compatível, não coordenador representado pela fórmula:



na qual: Ox^{h+} é um agente oxidante catiônico tendo uma carga de $h+$; h é um número inteiro de 1 a 3; e A^{g-} e g são tais como definidos anteriormente.

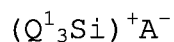
[0130] Exemplos de agentes oxidantes catiônicos incluem: ferrocênio, ferrocênio substituído por hidrocarbila, Ag^+ ou Pb^{+2} . Incorporações preferidas de A^{g-} são aqueles ânions anteriormente definidos com respeito aos co-catalisadores ativadores contendo ácido de Brönsted, especialmente tetraquis(penta-fluorofenil)borato.

[0131] Outro co-catalisador ativador, formador de íon apropriado compreende um composto que é um sal de um íon carbênio e um ânion não coordenador compatível representado pela fórmula:



na qual: $[\text{C}]^+$ é um íon carbênio de C_{1-20} ; e A^- é um ânion não coordenador compatível tendo uma carga de -1 . Um íon carbênio preferido é o cátion tritila, isto é trifenil metílico.

[0132] Um co-catalisador ativador, formador de íon apropriado adicional compreende um composto que é um sal de um íon silílio e um ânion não coordenador compatível representado pela fórmula:



na qual: Q^1 é hidrocarbila de C_{1-10} , e A^- é tal definido anteriormente.

[0133] Co-catalisadores ativadores de sal de silílio preferidos são tetraquis(penta-fluorofenil)borato de trimetil silílio, tetraquis(penta-fluorofenil)borato de trietil silílio e adutos substituídos por éter dos mesmos. Anteriormente divulgaram-se genericamente sais de silílio em

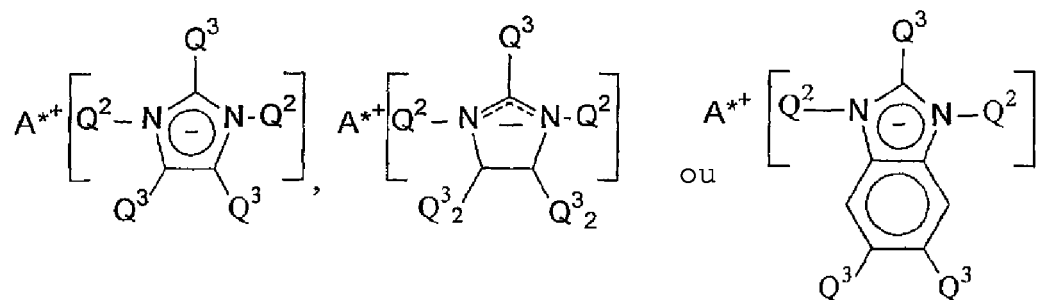
J. Chem. Soc. Chem. Comm., 1993, 383-384, assim como em Lambert, J.B., et al., Organometallics, 1994, 13, 2430-2443. Divulga-se o uso dos sais de silílio acima como co-catalisadores ativadores para catalisadores de polimerização por adição em U.S.-A-5.625.087.

[0134] Determinados complexos de álcoois, mercaptanas, silanóis, e oximas com tris(penta-fluorofenil)borano também são ativadores de catalisadores e podem ser usados de acordo com a presente invenção. Tais co-catalisadores estão divulgados em U.S.-A-5.296.433.

[0135] Co-catalisadores ativadores apropriados para se usar aqui incluem aluminoxanos poliméricos ou oligoméricos, especialmente metilaluminoxano (MAO), metilaluminoxano modificado com triisobutil alumínio (MMAO), ou isobutilaluminoxano; aluminoxanos modificados por ácido de Lewis, especialmente aluminoxanos modificados por tri(hidrocarbíl)alumínio ou por tri(hidrocarbíl)boro perhalogenado, tendo de 1 a 10 átomos de carbono em cada grupo hidrocarbíl ou hidrocarbíl halogenado, e muitíssimo especialmente aluminoxanos modificados por tri(penta-fluorofenil)borano. Tais co-catalisadores estão anteriormente divulgados nas patentes U.S. nºs 6.214.760, 6.160.146, 6.140.521, e 6.696.379.

[0136] Uma classe de co-catalisadores compreendendo ânions não coordenadores genericamente referidos como ânions expandidos, divulgados ainda na patente U.S. nº 6.395.671, podem ser apropriadamente empregados para ativar os complexos metálicos da presente invenção para polimerização olefínica. Geralmente, estes co-catalisadores (ilustrados por aqueles tendo ânions imidazoletos, imidazoletos substituídos,

imidazolineto, imidazolineto substituído, benzimidazoleto, ou benzimidazoleto substituído) podem ser representados da seguinte maneira:



nas quais: A^{*+} é um cátion especialmente cátion contendo próton, e preferivelmente é um cátion triidrocarbíl amônio contendo um ou dois grupos alquila de C_{10-40} , especialmente um cátion metil-di(alquila de C_{14-20})amônio; cada ocorrência de Q^3 é, independentemente, hidrogênio ou halogênio, grupo hidrocarbíl, hidrocarbíl halogenado, silil hidrocarbíl, ou silila (incluindo mono, di e tri(hidrocarbíl)silila) de até 30 átomos não contando hidrogênio, preferivelmente alquila de C_{1-20} ; e Q^2 é tris(penta-fluorofenil)borano ou tris(penta-fluorofenil)aluminano.

[0137] Exemplos destes ativadores de catalisador incluem sais de triidrocarbíl amônio, especialmente sais de metil-di(alquila de C_{14-20})amônio: bis(tris(penta-fluorofenil)borano)imidazoleto, bis(tris(penta-fluorofenil)borano)-2-undecil-imidazoleto, bis(tris(penta-fluorofenil)borano)-2-heptadecil-imidazoleto, bis(tris(penta-fluorofenil)borano)-4,5-bis(undecil)-imidazoleto, bis(tris(penta-fluorofenil)borano)-4,5-bis(heptadecil)-imidazoleto, bis(tris(penta-fluorofenil)borano)imidazolineto, bis(tris(penta-fluorofenil)borano)-2-undecil-imidazolineto, bis(tris(penta-fluorofenil)borano)-2-heptadecil-imidazolineto, bis(tris(penta-fluorofenil)borano)-4,5-

bis(undecil)-imidazolineto, bis(tris(penta-
 fluorofenil)borano)-4,5-bis(heptadecil)-imidazoletto,
 bis(tris(penta-fluorofenil)borano)-5,6-dimetil-
 benzimidazoletto, bis(tris(penta-fluorofenil)borano)-5,6-
 bis(undecil)-benzimidazoletto, bis(tris(penta-
 fluorofenil)aluminano)imidazoletto, bis(tris(penta-
 fluorofenil)aluminano)-2-undecil-imidazoletto, bis(tris(penta-
 fluorofenil)aluminano)-2-heptadecil-imidazoletto,
 bis(tris(penta-fluorofenil)aluminano)-4,5-bis(undecil)-
 imidazoletto, bis(tris(penta-fluorofenil)aluminano)-4,5-
 bis(heptadecil)-imidazoletto, bis(tris(penta-
 fluorofenil)aluminano)imidazolineto, bis(tris(penta-
 fluorofenil)aluminano)-2-undecil-imidazolineto,
 bis(tris(penta-fluorofenil)aluminano)-2-heptadecil-
 imidazolineto, bis(tris(penta-fluorofenil)borano)-2-
 heptadecil-imidazolineto, bis(tris(penta-fluorofenil)borano)-
 4,5-bis(undecil)-imidazolineto, bis(tris(penta-
 fluorofenil)borano)-4,5-bis(heptadecil)-imidazoletto,
 bis(tris(penta-fluorofenil)borano)-5,6-dimetil-
 benzimidazoletto, bis(tris(penta-fluorofenil)borano)-5,6-
 bis(undecil)-benzimidazoletto.

[0138] Outros ativadores incluem aqueles descritos na
 publicação PCT WO 98/07515 tal como tris(2,2',2''-
 nonafluorobifenil) fluoroaluminato. Combinações de ativadores
 também são consideradas pela invenção, por exemplo,
 aluminoxanos e ativadores ionizantes em combinações, vide por
 exemplo, EP-A-0573120, publicações PCT WO 94/07928 e WO
 95/14044 e patentes U.S. nºs 5.173.157 e 5.453.410. A WO
 98/09996 descreve compostos catalisadores ativadores com
 percloratos, periodatos e iodatos, incluído seus hidratos. A

WO 99/18135 descreve o uso de ativadores orgânicos de boro alumínio. A WO 03/10171 divulga ativadores de catalisadores que são adutos de ácidos de Brönsted com ácidos de Lewis. Outros ativadores ou métodos para ativar um catalisador estão descritos, por exemplo, nas patentes U.S. nºs 5.849.852, 5.859.653, e 5.869.723, em EP-A-615981, e na publicação PCT WO 98/32775. Todos os ativadores de catalisadores anteriores assim como qualquer outro ativador conhecido para catalisadores de complexos de metais de transição podem ser empregados sozinhos ou em combinação de acordo com a presente invenção, entretanto, para melhores resultados evitam-se co-catalisadores contendo aluminoxano.

[0139] A razão molar de catalisador/co-catalisador empregada varia, preferivelmente, de 1:10.000 a 100:1, mais preferivelmente de 1:5000 a 10:1, muitíssimo preferivelmente de 1:1000 a 1:1. Quando se usa o próprio aluminoxano como um co-catalisador ativador, emprega-se em grande quantidade, geralmente de 100 vezes a quantidade de complexo metálico numa base molar. O tris(penta-fluorofenil)borano, onde usado como um co-catalisador ativador, se emprega numa razão molar para o complexo metálico de 0,5:1 a 10:1, mais preferivelmente de 1:1 a 6:1, muitíssimo preferivelmente de 1:1 a 5:1. Os co-catalisadores ativadores restantes são geralmente empregados em quantidade aproximadamente equimolar com o complexo metálico.

[0140] O processo da invenção empregando um catalisador, um ou mais co-catalisadores, e agente de permuta de cadeia pode ser ainda mais elucidado por referência à Figura 1, onde se ilustra o catalisador ativado, 10, que em condições de polimerização forma uma cadeia polimérica, 13, fixada no

sítio de catalisador ativo, 12. Um agente de permuta de cadeia, 14, se fixa numa cadeia polimérica produzida por um sítio de catalisador ativo, e subsequente causa inserção do segmento de cadeia no sítio de catalisador ativo para preparar uma segunda geração de polímero, 16, que sofre crescimento de cadeia adicional em condições de polimerização diferentes daquelas durante as quais o segmento de polímero inicial se forma, constituindo assim um copolímero em pseudobloco, 18, fixado ao catalisador ativo. Os respectivos segmentos poliméricos formados no processo são distinguíveis porque as condições de polimerização existentes no momento de formação dos respectivos blocos ou segmentos são diferentes e o agente de permuta de cadeia é capaz de prolongar a vida média do polímero (isto é o intervalo de tempo durante o qual pode ocorrer crescimento polimérico adicional) até dois ou mais ambientes de polimerização diferentes serem vivenciados. Pode haver permutas repetidas entre o catalisador ativo e o agente de permuta ocorrendo em várias condições de polimerização diferentes. O copolímero resultante compreende blocos ou segmentos de propriedades diferentes quando ocorrer permuta numa área do reator operando em condições de reação diferentes. Efetuando ciclos da permuta anterior várias vezes, preferivelmente muitas vezes, a distribuição de comonomero ou outra propriedade distinguível nos blocos resultantes torna-se mais aleatória e se aproxima da distribuição muitíssimo provável.

[0141] As cadeias poliméricas em crescimento podem ser recuperadas enquanto estiverem fixadas a um agente de permuta de cadeia e funcionalizadas se desejado. Alternativamente, o polímero resultante pode ser recuperado por cisões do sítio

de catalisador ativo ou do agente de permuta, através do uso de uma fonte de prótons ou outro agente inibidor.

[0142] Durante a polimerização, a mistura reagente é contatada com a composição catalisadora ativada de acordo com quaisquer condições de polimerização apropriadas. Desejavelmente, o processo se caracteriza por uso de elevadas temperaturas e pressões. O hidrogênio pode, se desejado, ser empregado como um agente de transferência de cadeia separado para controlar o peso molecular de acordo com técnicas conhecidas. Todas as condições de processo anteriores podem variar contínua ou descontinuamente em regiões separadas do reator ou entre reatores diferentes de acordo com a invenção. Como em outras polimerizações semelhantes, é muito desejável que os monômeros e solventes empregados sejam de pureza suficientemente elevada de modo que não ocorra desativação de catalisador. Pode ser empregada qualquer técnica apropriada para purificação de monômero tais como desvolatilização em pressão reduzida, contato com peneiras moleculares ou alumina de elevada área superficial, ou uma combinação dos processos anteriores.

[0143] Na presente invenção podem ser empregados suportes, especialmente em polimerizações em fase gasosa e em pasta semifluida (em lama). Os suportes apropriados incluem óxidos de metalóides, óxidos metálicos de grande área superficial, particulados, sólidos, ou misturas dos mesmos (referido de modo permutável aqui como óxidos inorgânicos). Exemplos incluem: talco, sílica, alumina, magnésia, titânia, zircônia, Sn_2O_3 , aluminossilicatos, borossilicatos, argilas, e misturas dos mesmos. Preferivelmente, os suportes apropriados têm uma área superficial determinada por porosimetria de nitrogênio

usando método B.E.T. de 10 a 1000 m²/g, e mais preferivelmente de 100 a 600 m²/g. O tamanho médio de partícula é, tipicamente, de 0,1 a 500 µm, preferivelmente de 1 a 200 µm, mais preferivelmente de 10 a 100 µm.

[0144] Numa incorporação da invenção a presente composição catalisadora e suporte opcional podem ser secos por aspersão ou de outro modo recuperados em forma particulada sólida a fim de prover uma composição que seja rapidamente transportada e manuseada. Métodos apropriados para secar por aspersão uma pasta semifluida contendo líquido são bem conhecidos na técnica e usados utilmente aqui. As técnicas preferidas para secar por aspersão composições catalisadoras para se usar aqui estão descritas em US-A-5.648.310 e US-A-5.672.669.

[0145] Desejavelmente executa-se a polimerização como uma polimerização contínua, preferivelmente, uma polimerização em solução contínua, na qual os componentes catalisadores, agentes de permuta, monômeros, e opcionalmente solvente, adjuvantes, purificadores e auxiliares de polimerização são fornecidos continuamente para a zona de reação e o produto polimérico continuamente removido da mesma. Dentro dos limites da abrangência dos termos "contínuo" e "continuamente", usados neste contexto estão aqueles processos nos quais há intermitentes adições de reagentes e remoções de produtos em pequenos intervalos regulares ou irregulares, de modo que, durante o tempo, o processo global é substancialmente contínuo. Além disso, como explicado anteriormente, um gradiente de monômero, gradiente de temperatura, gradiente de pressão, ou outra diferença nas condições de polimerização é mantida entre pelo menos duas

regiões do reator que está sofrendo polimerização ou em diferentes reatores conectados numa alça ou ciclo fechado, a fim de que se formem segmentos de diferente composição tais como conteúdo de comonômero, cristalinidade, densidade, taticidade, regio-regularidade, ou outra diferença química ou física em tempos diferentes durante a formação da cadeia polimérica em crescimento.

[0146] O processo pode funcionar num processo de polimerização em alta pressão, solução, pasta semifluida ou em fase gasosa. Para um processo de polimerização em solução é desejável empregar dispersões homogêneas dos componentes catalisadores num diluente líquido no qual o polímero seja solúvel nas condições de polimerização empregadas. Tal processo utilizando um agente dispersante de sílica extremamente fina ou semelhante para produzir tal dispersão de catalisador homogênea onde ou o complexo metálico ou o co-catalisador é apenas insuficientemente solúvel está divulgado em US-A-5.783.512. Usualmente, um processo em alta pressão é executado em temperaturas de 100°C a 400°C e em pressões acima de 50 MPa (500 bar). Um processo em pasta semifluida (lama) usa tipicamente um diluente de hidrocarboneto inerte e temperaturas de 0°C até uma temperatura exatamente abaixo da temperatura na qual o polímero resultante se torna substancialmente solúvel no meio de polimerização inerte. Temperaturas preferidas numa polimerização em pasta semifluida são de 30°C, preferivelmente de 60°C até 115°C, preferivelmente até 100°C. Tipicamente, as pressões variam da pressão atmosférica (100 kPa) até 3,4 MPa (500 psi).

[0147] Preferivelmente, em todos os processos anteriores, se empregam condições de polimerização contínua ou

substancialmente contínua. O uso de tais condições de polimerização, especialmente em processos de polimerização em solução contínuos, permite o uso de elevadas temperaturas de reator o que resulta na produção econômica de copolímeros em pseudoblocos em altos rendimentos e eficiências. Podem ser empregadas tanto condições de reação homogênea como as condições de reação de tipo fluxo tampado com a condição de que se atinja com o passar do tempo um gradiente de pelo menos uma condição de processo com respeito à formação de cadeia polimérica. Desejavelmente, pelo menos um pouco de polímero está presente no ponto de adição de catalisador ou monômero. Isto pode ser executado numa incorporação por uso de quantidades variáveis de reciclagem (incluindo nenhuma reciclagem). Um reator muito preferido para usar aqui é um reator de alça ou tubular. Também é apropriado o uso de múltiplos reatores, especialmente reatores de contra-mistura ou agitados contínuos (CSTR), desejavelmente ligados em série, ou múltiplas zonas num reator.

[0148] O complexo metálico pode ser preparado como uma composição homogênea por adição dos complexos metálicos indispensável ou múltiplos complexos num solvente no qual a polimerização será executada ou num diluente compatível com a mistura reagente final. O co-catalisador ou ativador desejado e o agente de permuta podem ser combinados com a composição catalisadora antes, simultaneamente ou após combinação com os monômeros a serem polimerizados e qualquer diluente de reação adicional.

[0149] Sempre, os ingredientes individuais, assim como quaisquer composições de catalisador ativo, devem ser protegidas de oxigênio e umidade. Portanto, os componentes de

catalisador, agente de permuta e catalisadores ativados devem ser preparados e armazenados numa atmosfera livre de oxigênio e umidade, preferivelmente numa atmosfera de gás inerte seco, tal como nitrogênio.

[0150] Sem querer limitar de qualquer modo a abrangência da invenção, um meio para executar tal processo de polimerização é o seguinte. Num reator de tanque agitado, os monômeros a serem polimerizados são introduzidos continuamente junto com qualquer solvente ou diluente. O reator contém uma fase líquida composta substancialmente de monômeros juntamente com qualquer solvente ou diluente e com o polímero dissolvido. Os solventes preferidos incluem hidrocarbonetos de C₄₋₁₀ ou misturas dos mesmos, especialmente alcanos tal como hexano ou misturas de alcanos, assim como um ou mais dos monômeros empregados na polimerização. Exemplos de reatores de alça apropriados e uma variedade de condições operacionais apropriadas para uso com os mesmos, incluindo o uso de múltiplos reatores de alça, operando em série, se encontram nas patentes U.S. nºs 5.977.251, 6.319.989 e 6.683.149.

[0151] Introduz-se, continuamente ou intermitentemente, o catalisador juntamente com co-catalisador e agente de permuta de cadeia, na fase líquida de reator ou em qualquer porção reciclada da mesma num mínimo de um local. A pressão e a temperatura de reator podem ser controladas ajustando a razão solvente/monômero, a taxa de adição de catalisador, assim como resfriando ou aquecendo bobinas, camisas, ou ambos. Controla-se a taxa de polimerização através da taxa de adição de catalisador. Determina-se o conteúdo de etileno do produto polimérico pela razão de etileno para comonômero no reator, a

qual é controlada manipulando as respectivas taxas de alimentação destes componentes para o reator. Controla-se, opcionalmente, o peso molecular do produto polimérico controlando outras variáveis de polimerização tais como a temperatura, concentração de monômero, ou pelo agente de transferência de cadeia anteriormente mencionado, como é bem conhecido na técnica. Entre pelo menos duas regiões do reator, se estabelece um diferencial em pelo menos uma condição de processo. Preferivelmente para uso em formação de um copolímero de dois ou mais monômeros, o diferencial é uma diferença em conteúdo de comonômero. Após sair do reator, o efluente é contatado com agente inibidor de catalisador tal como água, vapor d'água ou um álcool. Opcionalmente, aquece-se a solução polimérica e recupera-se o produto polimérico eliminando repentinamente monômeros gasosos assim como solvente ou diluente em pressão reduzida, e se necessário, executando ainda desvolatilização em equipamento tal como uma extrusora desvolatilizadora. Num processo contínuo o tempo de permanência médio do catalisador e do polímero no reator é, geralmente, de 5 minutos a 8 horas, e preferivelmente de 10 minutos a 6 horas.

[0152] Alternativamente, a polimerização anterior pode ser executada num reator de fluxo tampado com um gradiente de monômero, catalisador ou agente de permuta estabelecido entre regiões diferentes do mesmo, acompanhado por adição separada de catalisadores e/ou agente de transferência de cadeia, e operando em condições de polimerização adiabáticas ou não adiabáticas.

[0153] A composição catalisadora também pode ser preparada e empregada como um catalisador heterogêneo adsorvendo os

componentes essenciais num sólido particulado inorgânico ou orgânico inerte, tal como divulgado anteriormente. Numa incorporação preferida, prepara-se um catalisador heterogêneo co-precipitando o complexo metálico e o produto de reação de um composto inorgânico inerte e um ativador contendo hidrogênio ativo, especialmente o produto de reação de um composto de tri(alquila de C_{1-4})alumínio e um sal de amônio de um hidroxiaril-tris(penta-fluorofenil)borato, tal como um sal de amônio de (4-hidroxi-3,5-di(terciobutil)fenil)tris(penta-fluorofenil)borato. Quando preparada em forma heterogênea ou suportada, a composição catalisadora pode ser empregada numa polimerização em pasta semifluida ou em fase gasosa. Como uma limitação prática, a polimerização em pasta semifluida ocorre em diluentes líquidos nos quais o produto polimérico seja substancialmente insolúvel. Preferivelmente, o diluente para polimerização em pasta semifluida é um ou mais hidrocarbonetos com menos de 5 átomos de carbono. Se desejado, hidrocarbonetos saturados, tais como etano, propano ou butano, podem ser usados em parte ou totalmente como o diluente. Quando com uma polimerização em solução, o comonômero de α -olefina ou uma mistura de α -olefinas diferentes pode ser usada em parte ou totalmente como o diluente. Muitíssimo preferivelmente pelo menos a maior parte do diluente compreende o monômero ou monômeros de α -olefina a serem polimerizados.

[0154] Preferivelmente para uso em processos de polimerização em fase gasosa, o material suporte e o catalisador resultante têm um diâmetro médio de partícula de 20 a 200 μm , mais preferivelmente de 30 μm a 150 μm , e muitíssimo preferivelmente de 50 μm a 100 μm . Preferivelmente,

para uso em processos de polimerização em pasta semifluida, o suporte tem um diâmetro médio de partícula de 1 μm a 200 μm , mais preferivelmente de 5 μm a 100 μm , e muitíssimo preferivelmente de 10 μm a 80 μm .

[0155] Os processos de polimerização em fase gasosa, apropriados para se usar aqui são substancialmente semelhantes aos processos conhecidos usados comercialmente em larga escala para manufatura de polipropileno, copolímeros de etileno/ α -olefina, e outros polímeros olefínicos. O processo em fase gasosa empregado pode ser, por exemplo, do tipo que emprega um leito mecanicamente agitado ou um leito fluidizado gasoso como zona de reação de polimerização. Prefere-se o processo no qual a reação de polimerização ocorre num reator de polimerização de cilíndrico vertical contendo um leito fluidizado de partículas poliméricas suportado ou suspenso acima de uma placa perfurada ou grade de fluidização, por um fluxo de gás de fluidização.

[0156] O gás empregado para fluidizar o leito compreende o monômero ou monômeros a serem polimerizados, e serve também como um meio de troca de calor para remover o calor de reação do leito. Os gases quentes emergem do topo do reator, normalmente via uma zona de tranqüilidade, também conhecida como uma zona de redução de velocidade, tendo um diâmetro maior que o do leito fluidizado e na qual partículas finas arrastadas na corrente gasosa têm uma oportunidade de por gravidade retornarem ao leito. Também pode ser vantajoso usar um ciclone para remover partículas ultrafinas da corrente gasosa quente. O gás é então normalmente reciclado para o leito por meio de um soprador ou compressor e um ou mais trocadores de calor para retirar o calor de polimerização do

gás.

[0157] Um método preferido para resfriar o leite, além do resfriamento provido pelo gás de reciclo resfriado, é alimentar um leite volátil no leite para prover um efeito de resfriamento evaporativo, freqüentemente referido como uma operação no modo de condensação. O líquido volátil empregado neste caso pode ser, por exemplo, um líquido inerte volátil, por exemplo, um hidrocarboneto saturado tendo 3 a 8, preferivelmente 4 a 6 átomos de carbono. No caso em que o próprio monômero ou comonômero é um líquido volátil, ou pode ser condensado para prover tal líquido, este pode ser apropriadamente alimentado no leite para prover um efeito de resfriamento evaporativo. O líquido volátil evapora no leite fluidizado quente formando um gás que se mistura com o gás fluidizante. Se o líquido volátil for um monômero ou comonômero, ele sofrerá alguma polimerização no leite. O líquido evaporado então emerge do reator como parte do gás de reciclo quente, e entra na parte de compressão/troca de calor da alça de reciclagem. O gás de reciclagem é resfriado no trocador de calor e, se a temperatura na qual se resfria o gás estiver abaixo do ponto de orvalho o líquido precipitará do gás. Este líquido é desejavelmente reciclado continuamente para o leite fluidizado. É possível reciclar o líquido precipitado para o leite como gotículas líquidas transportadas na corrente gasosa de reciclagem. Este tipo de processo está descrito, por exemplo, em EO-89691, U.S. 4.543.399, WO 94/25495 e U.S. 5.352.749. Um método particularmente preferido de reciclar o líquido para o leite é separar o líquido da corrente gasosa de reciclagem e re-injetar este líquido diretamente no leite, usando

preferivelmente um método que gere gotículas finas do líquido no interior do leito. Este tipo de processo está descrito em WO 94/28032.

[0158] As reações de polimerização que ocorre no leito fluidizado gasoso são catalisadas pela adição contínua ou semicontínua de composição catalisadora de acordo com a invenção. A composição catalisadora pode ser submetida a uma etapa de pré-polimerização, por exemplo, polimerizando uma pequena quantidade de monômero olefínico num diluente inerte líquido, para prover um compósito de catalisador compreendendo também partículas de catalisador suportadas embebidas em partículas poliméricas olefínicas.

[0159] O polímero é produzido diretamente no leito fluidizado por polimerização do monômero ou mistura de monômeros nas partículas fluidizadas de composição catalisadora, composição de catalisador suportado ou composição catalisadora pré-polimerizada dentro do leito. A partida da reação de polimerização é conseguida usando um leito de partículas poliméricas pré-formadas, que preferivelmente são semelhantes às do polímero desejado, e acondicionando o leito secando com gás inerte ou nitrogênio antes de introduzir a composição catalisadora, os monômeros e quaisquer outros gases que se deseja ter na corrente gasosa de reciclagem, tais como um gás diluente, agente de transferência de cadeia de hidrogênio, ou um gás condensável inerte quando se opera em modo de condensação dm fase gasosa. Descarrega-se continuamente ou semicontinualmente o polímero produzido do leito fluidizado quando desejado.

[0160] Os processos em fase gasosa muitíssimo apropriados para a prática desta invenção são processos contínuos que

provêm o fornecimento contínuo de reagentes para a zona de reação do reator e a remoção de produtos da zona de reação do reator, provendo assim um ambiente de estado estacionário em macro-escala na zona de reação do reator. Os produtos são rapidamente recuperados por exposição à pressão reduzida e opcionalmente temperaturas elevadas (desvolatilização) de acordo com técnicas conhecidas. Tipicamente, o leito fluidizado do processo em fase gasosa é operado em temperaturas maiores que 50°C, preferivelmente de 60°C a 110°C, mais preferivelmente de 70°C a 110°C.

[0161] Exemplos de processos em fase gasosa que são adaptáveis para uso no processo desta invenção estão divulgados nas patentes U.S. n.ºs 4.588.790, 4.543.399, 5.352.749, 5.436.304, 5.405.922, 5.462.999, 5.461.123, 5.453.471, 5.032.562, 5.028.670, 5.473.028, 5.106.804, 5.556.238, 5.541.270, 5.608.019, e 5.616.661.

[0162] Tal como mencionado anteriormente, derivados funcionalizados de copolímeros em pseudoblocos também se incluem dentro dos limites da presente invenção. Exemplos incluem polímeros metalizados nos quais o metal é o resíduo do catalisador ou agente de permuta de cadeia empregado, assim como derivados adicionais do mesmo, por exemplo, o produto de reação de um polímero metalizado com uma fonte de oxigênio e depois com água para formar um polímero terminado por hidroxila. Exemplos adicionais incluem polímeros terminados por olefina formados por eliminação de hidreto β .

[0163] Pelo fato de uma fração substancial do produto polimérico que sai do reator terminar com o agente de permuta de cadeia, a funcionalização adicional é relativamente fácil. As espécies poliméricas metalizadas podem ser utilizadas em

reações químicas bem conhecidas, tais como aquelas apropriadas para outros compostos de alquil alumínio, alquil gálio, alquil zinco, ou alquil Grupo 1 para formar produtos poliméricos terminados por amina, hidroxí, epóxi, cetona, éster, nitrila e outras funcionalidades. Exemplos de técnicas de reação apropriadas que são adaptáveis pra se usar aqui estão descritas em Negishi, "Organometallics in Organic Synthesis", Volumes 1 e 2, (1980), e outros textos padrões em síntese orgânica e organometálica.

Produtos poliméricos

[0164] Utilizando o presente processo, preparam-se rapidamente novos polímeros, especialmente copolímeros em pseudoblocos de um ou mais monômeros olefínicos. Os polímeros preferidos compreendem em forma polimerizada pelo menos um monômero selecionado do grupo consistindo de etileno, propileno e 4-metil-1-penteno. Muito desejavelmente, os polímeros são interpolímeros compreendendo em forma polimerizada etileno, propileno ou 4-metil-1-penteno e pelo menos um comonômero de α -olefina de C_{2-20} diferente, e opcionalmente um ou mais comonômeros copolimerizáveis adicionais. Os comonômeros apropriados são selecionados de diolefinas, olefinas cíclicas, e diolefinas cíclicas, compostos vinílicos halogenados, e compostos aromáticos de vinilideno.

[0165] Os polímeros da invenção podem ter um índice de fusão, I_2 , de 0,01 a 2000 g/10 minutos, preferivelmente de 0,01 a 1000 g/10 minutos, mais preferivelmente de 0,01 a 500 g/10 minutos, e especialmente de 0,01 a 100 g/10 minutos. Desejavelmente, os polímeros inventados podem ter pesos moleculares, M_w , de 1.000 g/mol a 5.000.000 g/mol,

preferivelmente de 1000 g/mol a 1.000.000 g/mol, mais preferivelmente de 1000 g/mol a 500.000 g/mol, e especialmente de 1.000 g/mol a 300.000 g/mol. A densidade dos polímeros inventados pode ser de 0,80 g/cm³ a 0,99 g/cm³ e preferivelmente de 0,85 g/cm³ a 0,97 g/cm³.

[0166] Os polímeros da invenção podem ser diferenciados de copolímeros aleatórios convencionais, misturas físicas de polímeros, e copolímeros em bloco convencionais preparados via adição seqüencial de monômero, catalisadores fluxionários, técnicas de polimerização viva catiônica ou aniônica. Os blocos ou regiões separadas dentro de cada polímero contêm mudanças graduais em composição (estreitamento) em vez de pontos de pontos finais ou iniciais distintos. Além disso, vários ciclos entre extremos de composição polimérica, tais como múltiplas mudanças graduais em distribuição de comonômero podem estar presentes em cada polímero. Por exemplo, a distribuição de comonômero, taticidade, ou outra propriedade de segmentos dentro do polímero podem executar ciclos várias vezes entre um máximo e um mínimo dentro do mesmo polímero porque o polímero experimentou diferentes condições de processo durante o curso de sua produção e os segmentos formados em várias condições embora fixados no catalisador ativo estão todos presentes no polímero. Os vários máximos e mínimos se caracterizam por aumento de cristalinidade, taticidade, ou outra propriedade física, dependendo da condição de processo que estiver variando. Preferivelmente, o polímero se forma em regiões do reator nas quais a razão de monômero/comonômero ou o conteúdo de comonômero varia. Uma vez que os produtos poliméricos têm múltiplos blocos ou segmentos, mas poucos ou nenhum dos

blocos são idênticos em tamanho ou composição, referimo-nos a eles como copolímeros em pseudoblocos. Os polímeros resultantes têm propriedades aproximadas em muitos aspectos, àquelas de copolímeros em blocos puros, e em alguns aspectos excedendo as propriedades de copolímeros em blocos puros. Numa característica distintiva final, os blocos ou segmentos dos copolímeros em pseudoblocos numa incorporação da invenção mostram mudar gradualmente em uma ou mais propriedades físicas ou medidas em relação aos conjuntos de blocos adjacentes em vez de mudanças abruptas entre blocos. Os polímeros preferidos têm pelo menos 4, mais preferivelmente pelo menos 5 segmentos formados de acordo com a presente invenção.

[0167] Comparados a um copolímero aleatório dos mesmos monômeros e conteúdos monoméricos em módulo ou cristalinidade equivalente, os polímeros da invenção têm uma ou mais características distintivas, incluindo melhor (maior) resistência térmica medida por ponto de fusão, maior temperatura de penetração TMA, maior limite de resistência à tração em alta temperatura, e/ou maior módulo de torção em alta temperatura, determinados por análise dinâmico-mecânica. Comparado a um copolímero aleatório compreendendo os mesmos monômeros e mesmo conteúdo monomérico, os polímeros inventivos têm uma ou mais das seguintes características: menor deformação por compressão, particularmente em temperaturas elevadas, menor relaxação do esforço, maior resistência à fluência, maior resistência à ruptura, maior resistência ao bloqueio, arranjo mais rápido devido à maior temperatura de cristalização (solidificação), maior recuperação (particularmente em temperaturas elevadas),

melhor resistência à abrasão, e melhor aceitação de óleo e carga.

[0168] Desejavelmente, os polímeros compreendem distribuições em número, tamanho de bloco, e/ou composição de blocos poliméricos, que são distribuições de Schultz-Flory ou muitíssimo prováveis.

[0169] Outras composições muito desejáveis de acordo com a presente invenção são interpolímeros elastoméricos de etileno, uma α -olefina de C_{3-20} , especialmente propileno, e opcionalmente um ou mais monômeros de dienos. As α -olefinas preferidas para uso nesta incorporação da presente invenção são identificadas pela fórmula $CH_2=CHR^*$, onde R^* é um grupo alquila linear ou ramificado de 1 a 12 átomos de carbono. Exemplos de α -olefinas apropriadas incluem, mas não se limitam a, propileno, isobutileno, 1-butenos, 1-penteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, e 1-octeno. Uma α -olefina particularmente preferida é propileno. Geralmente, refere-se na técnica a polímeros baseados em propileno como polímeros EP ou EPDM dependendo se um dieno copolimerizado estiver presente. Os dienos apropriados para usar na preparação de polímeros em pseudoblocos tipo EPDM incluem dienos conjugados ou não conjugados, lineares ou ramificados, cíclicos ou policíclicos contendo de 4 a 20 átomos de carbono. Os dienos preferidos incluem 1,4-pentadieno, 1,4-hexadieno, 5-etilideno-2-norborneno, di-ciclopentadieno, ciclo-hexadieno, e 5-butilideno-2-norborneno. Um dieno particularmente preferido é 5-etilideno-2-norborneno.

[0170] Como os polímeros contendo dienos contêm blocos ou segmentos alternados contendo quantidades maiores ou menores do dieno (incluindo nenhuma) e de α -olefina (incluindo

nenhuma), a quantidade total de dieno e α -olefina pode ser reduzida sem perda de propriedades poliméricas subseqüentes. Isto é, como o dieno e a α -olefina se incorporam preferencialmente num tipo de bloco do polímero em vez de uniformemente ou aleatoriamente em todo o polímero, eles são utilizados mais eficientemente e subseqüentemente a densidade de reticulação do polímero pode ser controlada melhor. Tais elastômeros reticuláveis e os produtos curados têm propriedades vantajosas, incluindo maior limite de resistência à tração e melhor recuperação elástica.

[0171] Preferivelmente ainda, os polímeros em pseudoblocos da invenção têm um conteúdo de etileno de 1 a 99 por cento, um conteúdo de dieno de 0 a 10 por cento, e um conteúdo de estireno e/ou α -olefina de C_{3-8} de 99 a 1 por cento, baseado no peso total do polímero. Os polímeros preferidos dão interpolímeros de etileno, propileno e opcionalmente um dieno. Desejavelmente, os polímeros da invenção têm um peso molecular médio ponderal (Mw) de 10.000 a 2.500.000, uma polidispersividade menor que 3,5, mais preferivelmente menor que 3,0, e uma viscosidade de Mooney (ML(1+4)125°C) de 1 a 250.

[0172] Mais preferivelmente, tais polímeros têm um conteúdo de etileno de 10 a 98 por cento, um conteúdo de dieno de 0 a 6 por cento, um conteúdo de α -olefina de 2 a 90 por cento, um Mw de 20.000 a 250.000, uma polidispersividade de 1,5 a 3,0, e uma viscosidade de Mooney de 10 a 100. Os interpolímeros preferidos são copolímeros de propileno/etileno contendo mais que 10 por cento de etileno, preferivelmente mais que 15 por cento de etileno, e tendo uma resistência ao bloqueio de pelota menor ou igual a 3 kPa e/ou

uma deformação por compressão menor ou igual a 50 por cento a 23°C.

[0173] O polímero pode ser estendido por óleo com de 5 a 75 por cento, preferivelmente de 10 a 60 por cento, mais preferivelmente de 20 a 50 por cento, baseado no peso total de composição de um óleo de processamento. Exemplos incluem tanto óleos naftênicos como parafínicos, preferindo-se os óleos parafínicos.

[0174] Muito desejavelmente, prepara-se uma formulação de borracha de EPDM curável por incorporação de um ou mais agentes de cura juntamente com aceleradores convencionais ou outros adjuvantes. Os agentes de cura apropriados baseiam-se em enxofre. Exemplos de agentes de cura baseados em enxofre apropriados incluem, mas não se limitam a, enxofre, dissulfeto de tetrametil-tiurama (TMTD), tetrassulfeto de di-pentametileno-tiurama (DPTT), 2-mercapto-benzotiazol (MBT), dissulfeto de 2-mercapto-benzotiazolato (MBTS), 2-mercapto-benzotiazolato de zinco (ZMBT), dietil-ditiocarbamato de zinco (ZDEC), dibutil-ditiocarbamato de zinco (ZDBC), tetrassulfeto de di-pentametileno-tiurama (DPTT), N-terciobutil-benzotiazol-2-sulfonamida (TBBS) e misturas dos mesmos. Um sistema de cura preferido inclui uma combinação de enxofre, MBT e TMTD. Desejavelmente, se empregam os componentes anteriores em quantidades de 0,1 a 5 por cento, baseada no peso total da composição.

[0175] Uma composição de elastômero preferida de acordo com esta incorporação da invenção inclui negro de fumo. Preferivelmente, o negro de fumo está presente na quantidade de 10 a 80 por cento, mais preferivelmente de 20 a 60 por cento, baseada no peso total da composição.

[0176] Componentes adicionais das presentes formulações utilmente empregados de acordo com a presente invenção incluem vários outros ingredientes em quantidades que não diminuem as propriedades da composição resultante. Estes ingredientes incluem, mas não se limitam aos ativadores tais como o óxido de cálcio ou de magnésio; ácidos graxos tal como ácido esteárico e sais dos mesmos; cargas e reforçadores tais como carbonato de cálcio ou magnésio, sílica, e silicatos de alumínio; plastificantes tais como dialquil ésteres de ácidos dicarboxílicos; antidegradantes; amolecedores; ceras; e pigmentos.

Aplicações e usos finais

[0177] Os polímeros da invenção podem ser utilmente empregados numa variedade de processos de fabricação de termoplásticos convencionais para produzir artigos úteis, incluindo objetos compreendendo pelo menos uma camada de película, tal como uma película de uma só camada, ou pelo menos uma camada numa película de multicamadas preparada por processos de revestimento por vazamento, sopro, calandragem ou extrusão; artigos moldados tais como artigos moldados por sopro, moldados por injeção, ou rotomoldados; extrusões; fibras; e panos tecidos e não tecidos. As composições termoplásticas compreendendo os presentes polímeros incluem misturas com outros polímeros naturais ou sintéticos, aditivos, agentes de reforço, aditivos resistentes à ignição, estabilizadores, corantes, extensores, reticuladores, agentes de expansão, e plastificantes. São de particular utilidade fibras de multicomponentes tais como fibras de núcleo/revestimento, tendo uma camada superficial externa, compreendendo pelo menos em parte, um ou mais polímeros da

invenção.

[0178] As fibras que podem ser preparadas a partir dos presentes polímeros ou misturas incluem fibras curtas, estopa, de multicomponentes, revestimento/núcleo, torcidas, e monofilamento. Os processos formadores de fibras apropriados incluem técnicas de termossoldagem e expansão sob fusão, divulgadas nas patentes U.S. nºs 4.430.563, 4.663.220, 4.668.566, e 4.322.027, fibras termossoldadas em gel divulgadas em USP 4.413.110, panos tecidos e não tecidos, divulgados em USP 3.485.706, ou estruturas feitas com tais fibras, incluindo misturas com outras fibras, tais como poliéster, náilon ou algodão, artigos termoformados, formas extrudadas, incluindo extrusões e co-extrusões de perfis, artigos calandrados, e fios ou fibras estiradas, torcidas, ou dobradas. Os novos polímeros aqui descritos também são úteis para operações de revestimento de fios e cabos, assim como em extrusão de folhas para operações de formação a vácuo, e artigos moldados por formação, incluindo o uso de moldagem por injeção, processo de moldagem por sopro, ou processos de rotomoldagem. Composições compreendendo os polímeros inventados também podem ser formadas em artigos fabricados tais como aqueles anteriormente mencionados usando técnicas de processamento de poliolefinas convencionais que são bem conhecidas daqueles treinados na técnica de processamento de poliolefinas.

[0179] Dispersões (tanto aquosas como não aquosas) também podem ser formadas usando os presentes polímeros ou formulações compreendendo os mesmos. Espumas não curadas compreendendo os polímeros inventados também podem ser formadas, tal como divulgado em pedido PCT Nº 2004/027593,

depositado em 25 de agosto de 2004. Os polímeros também podem ser reticulados por quaisquer meios, tal como o uso de peróxido, feixe eletrônico, silano, azida, ou outra técnica de reticulação. Os polímeros também podem ser quimicamente modificados, tais como por enxerto (por exemplo, pelo uso de anidrido maleico (MAH), silanos, ou outro agente de enxerto), halogenação, aminação, sulfonação, ou outra modificação química.

[0180] Aditivos e adjuvantes podem ser incluídos em qualquer formulação compreendendo os presentes polímeros. Os aditivos apropriados incluem cargas, tais como partículas orgânicas ou inorgânicas, incluindo argilas, talco, dióxido de titânio, zeólitos, metais pulverizados, fibras orgânicas ou inorgânicas, incluindo fibras de carbono, fibras de nitreto de silício, malha ou fio de aço, encordoamento de náilon e poliéster, nano partículas, argilas, e assim por diante; agentes de pegajosidade, incluindo óleos parafínicos e naftênicos, e outros polímeros naturais ou sintéticos, incluindo outros polímeros de acordo com a invenção.

[0181] Os polímeros apropriados para misturar com os polímeros da invenção incluem polímeros termoplásticos e não termoplásticos incluindo polímeros naturais e sintéticos. Polímeros exemplares para misturar incluem polipropileno (tanto polipropileno modificado para impacto, polipropileno isotático, polipropileno atático, como copolímeros de etileno/propileno), poli(4-metil-1-penteno) convencional, vários tipos de polietileno, incluindo LDPE via radicais livres, alta pressão, LLDPE Ziegler-Natta, PE de metaloceno, incluindo PE de reator múltiplo (misturas "no reator" de PE Ziegler-Natta e PE de metaloceno), tais como produtos

divulgados nas patentes U.S. nºs 6.545.088, 6.538.070, 6.566.466, 5.844.045, 5.869.575, e 6.448.341), copolímeros de etileno/acetato de vinila (EVA) e de etileno/álcool vinílico, poliestireno, poliestireno modificado para impacto, ABS, copolímeros em blocos de estireno/butadieno e derivados hidrogenados dos mesmos (SBS e SEBS), e poliuretanos termoplásticos. Polímeros homogêneos tais como elastômeros e plastômeros olefínico, copolímeros baseados em propileno e etileno (por exemplo, polímeros obteníveis sob a denominação comercial VERSIFY™ obtenível de The Dow Chemical Company e VISTAMAXX™ obtenível de ExxonMobil) também podem ser úteis como componentes em misturas compreendendo os presentes polímeros.

[0182] Usos finais apropriados para os produtos anteriores incluem fibras e películas, artigos moldados, tais como cabos de escovas de dente e partes de aparelhos; perfis e gaxetas; adesivos (incluindo adesivos de matéria fundida quente e adesivos sensíveis à pressão); calçados (incluindo solas de sapatos e forros de sapatos); perfis e partes interiores de automóveis; produtos de espuma (tanto de célula aberta como de célula fechada); modificadores de impacto para outros polímeros termoplásticos tais como EPDM, polipropileno isotático, ou outros polímeros olefínicos; panos revestidos; mangueiras; tubulação; tiras de vedação; forros de tampas; assoalho; e modificadores de índice de viscosidade, também conhecidos como modificadores de ponto de fluidez, para lubrificantes.

[0183] Numa incorporação muito desejada da invenção, composições termoplásticas compreendendo um polímero-matriz termoplástico, especialmente polipropileno isotático, e um

copolímero me pseudobloco elastomérico, são unicamente capazes de formar partículas tipo núcleo/película tendo blocos semicristalinos ou cristalinos duros na forma de um núcleo envolvido por blocos elastoméricos ou moles formando uma "película" em torno das regiões ocluídas de polímero duro. Estas partículas são formadas e dispersadas dentro do polímero-matriz por forças incorridas durante misturação ou composição de matéria fundida. Acredita-se que esta morfologia muito desejável resulta devido às propriedades físicas únicas dos copolímeros em multiblocos que permitem regiões poliméricas compatíveis tais como a matriz e regiões elastoméricas de conteúdo de comonômero maior do copolímero em pseudobloco formar módulos na fusão devido às forças termodinâmicas. Acredita-se que forças de cisalhamento durante a composição produzam regiões separadas de polímero-matriz envolvidas por elastômero. Em resposta à solidificação, estas regiões se tornam partículas poliméricas ocluídas encerradas na matriz polimérica.

[0184] Misturas particularmente desejáveis são misturas poliolefínicas termoplásticas (TPO), misturas elastoméricas termoplásticas (TPE), vulcanisitos termoplásticos (TPV) e misturas de polímero estirênico. As misturas TPE e TPV podem ser preparadas combinando os polímeros em pseudoblocos inventados, incluindo derivados funcionalizados ou insaturados dos mesmos com uma borracha opcional, incluindo copolímeros em blocos convencionais, especialmente copolímero em bloco de SBS, e opcionalmente um agente reticulador ou de vulcanização. Misturas TPO são geralmente preparadas misturando os copolímeros em pseudoblocos inventados com uma poliolefina, e opcionalmente um agente reticulador ou de

vulcanização. As misturas anteriores podem ser usadas na formação de um objeto moldado, e opcionalmente reticulando o artigo moldado resultante. Um procedimento semelhante usando componentes diferentes foi divulgado anteriormente em USP 6.797.779.

[0185] Copolímeros em bloco convencionais apropriados para esta aplicação possuem, desejavelmente, uma viscosidade de Mooney (ML 1+4 @ 100°C) na faixa de 10 a 135, mais preferivelmente de 25 a 100, e muitíssimo preferivelmente de 30 a 80. Poliolefinas apropriadas incluem, especialmente, polietileno linear ou de baixa densidade, polipropileno (incluindo atático, isotático, sindiotático e versões modificadas para impacto do mesmo) e poli(4-metil-1-penteno). Os polímeros estirênicos apropriados incluem poliestireno, poliestireno modificado com borracha (HIPS), copolímeros de estireno/acrilonitrila (SAN), SAN modificado com borracha (ABS ou AES) e copolímeros de estireno/anidrido maleico.

[0186] As misturas podem ser preparadas misturando ou amassando os respectivos componentes numa temperatura em torno ou acima da temperatura de ponto de fusão de um ou de ambos os componentes. Para a maioria dos copolímeros em multiblocos, esta temperatura pode estar acima de 130°C, muitíssimo geralmente acima de 145°C, e muitíssimo preferivelmente acima de 150°C. Pode ser empregado o equipamento típico de amassamento ou misturação de polímero que seja capaz de atingir as temperaturas desejadas e plastificando por fusão a mistura. Estes incluem moinhos, amassadores, extrusoras (tanto de uma como de duas hélices), misturadores Banbury, e calandras. A seqüência de misturação e o método podem depender da composição final. Também pode se

empregar uma combinação de misturadores contínuos e misturadores de batelada Banbury, tal como um misturador Banbury seguido por um misturador de moinho seguido por uma extrusora. Tipicamente, uma composição de TPE ou TPV terá um carregamento maior de polímero reticulável (tipicamente o copolímero em bloco convencional contendo insaturação) comparada com composições de TPO. Geralmente, para composições de TPE e TPV, a razão ponderal de copolímero em bloco para copolímero em pseudoblocos deve ser de 90:10 a 10:90, mais preferivelmente de 80:20 a 20:80, e muitíssimo preferivelmente de 75:25 a 25:50. Para aplicações em TPO, a razão ponderal de copolímero em bloco para copolímero em pseudoblocos deve ser de 49:51 a 5:95, mais preferivelmente de 35:65 a 10:90. Para aplicações de polímero estirênico modificado, a razão ponderal de copolímero em pseudoblocos para poliolefina pode ser de 49:51 a 5:95, mais preferivelmente de 35:65 a 10:90. As razões podem ser mudadas trocando as razões de viscosidade dos vários componentes. Há consideráveis técnicas ilustrativas na literatura para mudar a continuidade de fase trocando as razões de viscosidade dos constituintes de uma mistura e uma pessoa treinada na técnica pode consultá-las se necessário.

[0187] As composições de mistura podem conter óleos de processamento, plastificantes, e auxiliares de processamento. Óleos de processamento de borracha têm determinadas designações de ASTM e óleos de processo parafínicos, naftênicos e aromáticos são todos apropriados para uso. Geralmente se empregam de 0 a 150 partes, mais preferivelmente de 0 a 100 partes, e muitíssimo preferivelmente de 0 a 50 partes de óleo por 100 partes de

polímero total. Quantidades maiores de óleo podem tender a melhorar o processamento do produto resultante com o sacrifício de algumas propriedades físicas. Os auxiliares de processamento adicionais incluem ceras convencionais, sais de ácidos graxos, tais como estearato de cálcio ou estearato de zinco, poliálcoois incluindo glicóis, poliálcool éteres, incluindo glicol éteres, poliésteres, incluindo poliésteres glicóis, e derivados de sais de metais, especialmente de metais de Grupo 1 ou 2, ou de zinco, dos mesmos.

[0188] Sabe-se que borrachas não hidrogenadas tais como aquelas compreendendo formas polimerizadas de butadieno ou isopreno, incluindo copolímeros em bloco (doravante borrachas de dienos), têm menor resistência à UV, ao ozônio e à oxidação, comparadas com borrachas muito ou muitíssimo saturadas. Em aplicações tais como em pneus confeccionados com composições contendo concentrações maiores de borrachas baseadas em dienos, sabe-se que incorporar negro de fumo melhora a estabilidade de borracha, juntamente com aditivos antiozônio e antioxidantes. Copolímeros em pseudoblocos de acordo com a presente invenção possuem níveis extremamente baixos de insaturação, e encontram aplicação particular como uma camada superficial protetora (revestida,, co-extrudada ou laminada) ou película resistente à intempérie aderida aos artigos formados a partir de composições poliméricas modificadas por elastômero de dieno.

[0189] Para determinadas aplicações presentes de TPO, TPV, e TPE, o negro de fumo é o aditivo de escolha para propriedades de estabilização e absorção de UV. Exemplos representativos de negros de fumo incluem ASTM N110, N121, N220, N231, N234, N242, N293, N299, S315, N326, N330, M332,

N339, N343, N347, N351, N358, N375, N539, N550, N582, N630, N642, N650, N683, N754, N762, N765, N774, N787, N907, N908, N990 e N991. Estes negros de fumo têm absorções de iodo variando de 9 a 145 g/kg e volumes médios de poros variando de 10 a 150 cm³/100 g. Geralmente, se empregam negros de fumo com tamanhos menores de partículas, quando os custos permitem. Para muitas de tais aplicações os presentes copolímeros em pseudoblocos e misturas dos mesmos requerem pouco ou nenhum negro de fumo, permitindo assim liberdade de design considerável para incluir pigmentos alternativos ou nenhum pigmento em todas.

[0190] Composições, incluindo misturas termoplásticas de acordo com a invenção também podem conter antiozonizantes ou antioxidantes que são conhecidos do químico de treino habitual. Os antiozonizantes podem ser protetores físicos tais como materiais de cera que cobrem a superfície e a protege de oxigênio ou ozônio, ou podem ser protetores químicos que reagem com o oxigênio ou ozônio. Os protetores químicos apropriados incluem fenóis estirenados, fenol octilado butilado, di(dimetil-benzil)fenol butilado, p-fenilenodiaminas, produtos de reação butilados de p-cresol e di-ciclopentadieno (DCPD), antioxidantes polifenólicos, derivados de hidroquinona, quinolina, antioxidantes de difenileno, antioxidantes de tioéster, e misturas dos mesmos. Alguns nomes comerciais de tais produtos são antioxidante WingstayTM S, antioxidante PolystayTM 100, antioxidante PolystayTM 100 AZ, antioxidante PolystayTM 200, antioxidante WingstayTM L, antioxidante WingstayTM LHLS, antioxidante WingstayTM K, antioxidante WingstayTM 29, antioxidante WingstayTM SN-1, antioxidantes IrganoxTM. Em algumas

aplicações, os antiozonizantes e antioxidantes usados serão preferivelmente não migratórios e não mordentes.

[0191] Para prover estabilidade adicional contra radiação UV, podem ser usados estabilizadores de luz de amina impedida (HALS) e absorvedores de UV. Exemplos apropriados incluem TinuvinTM 123, TinuvinTM 144, TinuvinTM 622, TinuvinTM 765, TinuvinTM 770, e TinuvinTM 780, obteníveis de Ciba Specialty Chemicals, e ChemisorbTM T944, obtenível de Cytex Plastics, Houston TX, USA. Adicionalmente se pode incluir um ácido de Lewis incluído com um composto de HALS de modo a atingir uma qualidade de superfície maior, tal como divulgado em USP 6.051.681.

[0192] Para algumas composições, pode ser empregado um processo de mistura adicional para pré-dispersar os antioxidantes, antiozonizantes, negro de fumo, absorvedores de UV, e/ou estabilizadores de luz para formar uma mistura-padrão, e subsequente formar misturas poliméricas da mesma.

[0193] Os agentes reticuladores apropriados (também referidos como agentes de cura ou de vulcanização) para uso aqui incluem compostos baseados em enxofre, baseados em peróxido, ou baseados em fenólico. Exemplos dos materiais anteriores se encontram na técnica, incluindo nas patentes U.S. nºs 3.758.643, 3.806.558, 5.051.478, 4.104.210, 4.130.535, 4.202.801, 4.271.049, 4.340.684, 4.250.273, 4.927.882, 4.311.628 e 5.248.729.

[0194] Quando se empregam agentes de cura baseados em enxofre, também podem ser usados aceleradores e ativadores de cura. Os aceleradores são usados para controlar o tempo e/ou temperatura requerida para vulcanização dinâmica e para

melhorar as propriedades do artigo reticulado resultante. Numa incorporação se usa um único acelerador ou acelerador primário. Os aceleradores primários podem ser usados em quantidades totais variando de 0,5 a 4, preferivelmente de 0,8 a 1,5 phr, baseado no peso total de composição. Noutra incorporação, combinações de um acelerador primário e de um acelerador secundário podem ser usados com o acelerador secundário sendo usado em quantidades menores, tais como de 0,05 a 3 phr, de modo a ativar e melhorar as propriedades do artigo curado. Combinações de aceleradores produzem, geralmente, artigos tendo propriedades que são um pouco melhores que as daqueles produzidos por uso de um único acelerador. Além disso, podem ser usados aceleradores de ação retardada que não são afetados por temperaturas de processamento normais produzindo ainda uma cura satisfatória em temperaturas de vulcanização habituais. Retardadores de vulcanização também podem ser usados. São tipos apropriados de aceleradores que podem ser usados na presente invenção, aminas, dissulfetos, guanidinas, tiouréias, tiazóis, tiuramas, sulfonamidas, ditiocarbamatos e xantatos. Preferivelmente, o acelerador primário é uma sulfonamida. Se for usado um segundo acelerador, o acelerador secundário é preferivelmente um composto de guanidina, ditiocarbamato ou tiurama. Determinados auxiliares de processamento e ativadores de cura tais como ácido esteárico e ZnO também podem ser usados. Quando se usam agentes de cura baseados em peróxido, podem ser usados co-ativadores ou co-agentes em combinação com os mesmos. Os co-agentes apropriados incluem triacrilato de trimetilolpropano (TMPTA), trimetacrilato de trimetilolpropano (TMPTMA), cianurato de triálila (TAC),

isocianurato de triálila (TAIC) entre outros. O uso de reticuladores de peróxido e co-agentes opcionais para vulcanização dinâmica completa ou parcial são conhecidos na técnica e divulgados, por exemplo, na publicação, "Peroxide Vulcanization of Elastomers", volume 74, Nº 3, julho/agosto de 2001.

[0195] Quando a composição contendo copolímero em pseudobloco está pelo menos parcialmente reticulada, o grau de reticulação pode ser medido dissolvendo a composição num solvente de duração específica, e calculando a porcentagem de gel ou de borracha não extraível. Normalmente, a porcentagem de gel aumenta com o aumento dos níveis de reticulação. Para artigos curados de acordo com a invenção, a porcentagem de conteúdo de gel está desejavelmente na faixa de 5 a 100 por cento.

[0196] Os copolímeros em pseudoblocos da invenção bem como misturas dos mesmos possuem processabilidade melhorada comparada com a de composições da técnica anterior, acredita-se, devido à viscosidade de matéria fundida menor. Assim, a composição ou mistura demonstra uma aparência superficial melhorada, especialmente quando formada num artigo moldado ou extrudado. Ao mesmo tempo, as presentes composições e misturas das mesmas possuem unicamente propriedades de resistência à fusão melhoradas, permitindo assim que os presentes copolímeros em pseudoblocos e misturas dos mesmos, especialmente misturas de TPO, sejam utilmente empregadas em aplicações de espuma e termoformação onde a resistência à fusão é correntemente inadequada.

[0197] Composições termoplásticas de acordo com a invenção também podem conter cargas orgânicas ou inorgânicas ou outros

aditivos tais como amido, talco, carbonato de cálcio, fibras de vidro, fibras poliméricas (incluindo náilon, raion, algodão, poliéster, e poliamida), fibras metálicas, flocos ou partículas, silicatos em camadas expansíveis, fosfatos ou carbonatos, tais como argilas, mica, sílica, alumina, aluminossilicatos ou aluminofosfatos, coque de carvão, fibras de carbono, nanopartículas incluindo nanotubos, volastonita, grafite, zeólitos, e cerâmicas, tais como carбето de silício, nitreto de silício, ou titânias. Agentes de acoplamento baseados em silano e outros agentes de acoplamento também podem ser empregados para melhora aglomeração de fibra.

[0198] As composições termoplásticas desta invenção, incluindo as misturas anteriores, podem ser processadas por técnicas de moldagem convencionais tais como moldagem por injeção, moldagem por extrusão, termoformação, moldagem de lama mole, sobremoldagem, moldagem por inserção, moldagem por sopro, e outras técnicas. Películas, incluindo películas de multicamadas, podem ser produzidas por processos de vazamento ou estiramento, incluindo processos de película expandida.

Métodos de teste

[0199] Na divulgação caracterizadora anterior e nos exemplos a seguir, podem ser empregadas as seguintes técnicas analíticas:

Método CRYSTAF padronizado

[0200] As distribuições de ramificação são determinadas por fracionamento por análise de cristalização (CRYSTAF) usando uma unidade de CRYSTAF 200 obtenível comercialmente de PolymerChar, Valência, Espanha. As amostras são dissolvidas em 1,2,4-triclorobenzeno a 160°C (0,66 mg/mL) por 1 hora e estabilizadas a 95°C por 45 minutos. As temperaturas de

amostra variam de 95 a 30°C numa taxa de resfriamento de 0,2°C/min. Usa-se um detector infravermelho para mediar as concentrações de solução polimérica. Mede-se a concentração solúvel cumulativa quando o polímero cristaliza embora a temperatura diminua. A derivada analítica do perfil cumulativo reflete a distribuição de ramificação de cadeia curta do polímero.

[0201] A temperatura de pico de CRYSTAF e a área são identificadas pelo módulo de análise de pico incluindo no software CRYSTAF (versão 2001.b de PolymerChar, Valência, Espanha). A rotina de descobrimento de pico de CRYSTAF identifica uma temperatura de pico como um máximo na dW/dT e a área entre as inflexões positivas mais largas num dos dois lados do pico identificado na curva de derivada.

Método-padrão de DSC

[0202] Os resultados de calorimetria diferencial de varredura são determinados usando um DSC TAI modelo Q1000 equipado com assessorio de resfriamento RSC e um coletor de amostras automático. Usa-se um fluxo de gás purificador nitrogênio de 50 mL/min. Prensa-se a amostra numa película fina e funde-se na prensa a 175°C e então se resfria com ar na temperatura ambiente (25°C). Depois, corta-se 3-10 mg de material num disco de 6 mm de diâmetro, acuradamente pesado, colocado numa panela de alumínio leve (ca 50 mg), e depois cravada. Investiga-se o comportamento térmico da amostra com o seguinte perfil de temperatura. A amostra é rapidamente aquecida a 180°C e mantida isotermicamente por 3 minutos de modo a remover qualquer histórico térmico anterior. A amostra é então resfriada a -40°C numa taxa de resfriamento de 10°C/min e mantida a -40°C por 3 minutos. A amostra é então

aquecida a 150°C numa taxa de aquecimento de 10°C/min. As curvas de segundo aquecimento e resfriamento são registradas.

[0203] Mede-se o pico de fusão de DSC como o máximo em taxa de fluxo de calor (W/g) com respeito à linha-base linear desenhada entre -30°C e o término de fusão. Mede-se o calor de fusão como a área sob a curva de fusão entre -30°C e o término de fusão usando uma linha-base linear.

Resistência à abrasão

[0204] Mede-se a resistência à abrasão em placas moldadas por compressão de acordo com ISO 4649. Registra-se o valor médio de 3 medições. As placas para o teste são moldadas por compressão usando um prensa térmica (Carver Modelo #4095-4PR1001R) e têm 6,4 mm de espessura. As pelotas são colocadas entre folhas de poli(tetrafluoroetileno), aquecidas a 190°C e 380 kPa (55 psi) por 3 minutos, seguido por 1,3 MPa por 3 minutos, e depois 2,6 MPa por 3 minutos. A seguir, a película é resfriada na prensa, com água fria corrente a 1,3 MPa por 1 minuto.

Método GPC

[0205] O sistema cromatográfico de permeação em gel consiste ou de um instrumento de Polymer Laboratories Modelo PL-210 ou de instrumento de Polymer Laboratories Modelo PL-220. Os compartimentos de coluna e carrossel são operados a 140°C. Usam-se três colunas de 10 microns Mixed-B de Polymer Laboratories. O solvente é 1,2,4-triclorobenzeno. Preparam-se as amostras numa concentração de 0,1 grama em 50 mililitros de solvente contendo 200 ppm de hidroxitolueno butilado (BHT). Preparam-se as amostras agitando-as levemente por 2 horas a 160°C. O volume de injeção usado é de 100 microlitros e a taxa de fluxo é de 1,0 mL/minuto.

[0206] A calibração do conjunto de coluna de GPC é executada com 21 padrões de poliestireno de distribuição estreita de peso molecular com pesos moleculares variando de 580 a 8.400.000, arrançados em 6 misturas "coquetel" com pelo menos uma dezena de separação entre pesos moleculares individuais. Os padrões são adquiridos de Polymer Laboratories (Shropshire, UK). Os padrões de poliestireno são preparados a 0,025 grama em 50 mililitros de solvente para pesos moleculares maiores ou iguais a 1.000.000, e 0,05 grama em 50 mililitros de solvente para pesos moleculares menores que 1.000.000. Os padrões de poliestireno são dissolvidos a 80°C com agitação suave por 30 minutos. As misturas de padrões estreitos são usadas primeiro e em ordem decrescente a partir do componente de peso molecular mais elevado para minimizar degradação. Os pesos moleculares de pico de padrão de poliestireno são convertidos em pesos moleculares de polietileno usando a seguinte equação (descrita em Williams e Ward, J. Polym. Sci., Polym. Let., 6, 621 (1968)): $M_{\text{polietileno}} = 0,431(M_{\text{poliestireno}})$.

[0207] Executam-se os cálculos de peso molecular equivalente de polietileno usando o software Viscotek de TriSEC versão 3.0.

Deformação por compressão

[0208] Mede-se a deformação por compressão de acordo com ASTM D 395. Prepara-se a amostra empilhando discos redondos de 25,4 mm de diâmetro de espessuras 3,2 mm, 2,0 mm, e 0,25 mm até se atingir uma espessura total de 12,7 mm. Os discos são cortado a partir de placas moldadas por compressão de 12,7 cm x 12,5 cm moldadas com uma prensa térmica nas seguintes condições: pressão zero por 3 min a 190°C, seguido

por 86 MPa por 2 min a 190°C, seguido por resfriamento interno da prensa com água fria corrente a 86 MPa.

Densidade

[0209] Preparam-se amostras para medida de densidade de acordo com ASTM D 1928. As medidas são feitas dentro do intervalo de 1 hora de prensagem de amostra usando ASTM D 792, método B.

Módulo de flexão/elasticidade

[0210] As amostras são moldadas por compressão usando ASTM D 1928. O módulo de flexão e o módulo de elasticidade a 2 por cento são medidos de acordo com ASTM D-790. Propriedades ópticas, relativas à tração, histerese e dilaceramento.

[0211] Películas de 0,4 mm de espessura são moldadas por compressão usando um prensa térmica (Carver Modelo #4095-4PR1001R). As pelotas são colocadas entre folhas de poli(tetrafluoroetileno), aquecidas a 190°C e 380 kPa (55 psi) por 3 minutos, seguido por 1,3 MPa por 3 minutos, e depois 2,6 MPa por 3 minutos. A seguir, as películas são resfriadas na prensa, com água fria corrente a 1,3 MPa por 1 minuto. Usam-se as películas moldadas por compressão para medidas ópticas, comportamento relativo à tração, recuperação, e relaxação do esforço.

[0212] A claridade é medida usando um medidor de intensidade de névoa seca BYK Gardner especificado em ASTM D 1746.

[0213] O brilho a 45° é medido usando um medidor de brilho BYK Gardner micro brilho de 45° especificado em ASTM D-2457.

[0214] A névoa interna é medida usando um medidor de intensidade de névoa seca BYK Gardner baseado em ASTM D 1003, procedimento A. Aplica-se óleo mineral na superfície da

película para remover riscos superficiais.

[0215] O comportamento de tensão-deformação em tensão uniaxial é medido usando amostras de micro-tração de ASTM D 1708. As amostras são esticadas com um Instron a $500\% \text{ min}^{-1}$ a 21°C . O módulo de resistência à tração e alongação na ruptura são informados a partir de uma média de 5 amostras.

[0216] A histerese de 100% e de 300% é determinada de carregamento cíclico para solicitações de 100% e 300% de acordo com ASTM D 1708 com um instrumento InstronTM. A amostra é carregada e descarregada a $267\% \text{ min}^{-1}$ por 3 ciclos a 21°C . Experimentos cíclicos a 300% e 80°C são executados usando uma câmara ambiental. No experimento de 80°C , permite-se que a amostra entre em equilíbrio térmico por 45 minutos na temperatura de teste antes de executar o teste. No experimento cíclico de 300% a 21°C , registra-se a tensão de retração em solicitação de 150% do primeiro ciclo descarregado usando a solicitação na qual a carga retornou à linha de base. A porcentagem de recuperação é definida como:

$$\% \text{ de recuperação} = \frac{\epsilon_f - \epsilon_s}{\epsilon_f} \times 100$$

onde ϵ_f é a solicitação considerada para carregamento cíclico e ϵ_s onde a carga retorna à linha-base durante o primeiro ciclo descarregado.

[0217] Mede-se a relaxação de esforço a 50% de solicitação e 37°C por 12 horas usando um instrumento InstronTM equipado com uma câmara ambiental. A geometria de bitola foi 76 mm x 25 mm x 0,4 mm. Após equilibrar a 37°C por 45 minutos na câmara ambiental, a amostra foi esticada em 50% de solicitação a $333\% \text{ min}^{-1}$. Registrou-se a tensão como uma função de tempo por 12 horas. A porcentagem de relaxação do

esforço após 12 horas foi calculada usando a fórmula:

$$\% \text{ de relaxação do esforço} = \frac{L_0 - L_{12}}{L_0} \times 100$$

onde L_0 é a carga em 50% de sollicitação no instante 0 e L_{12} é a carga em sollicitação de 50% após 12 horas.

[0218] Os experimentos de ruptura de entalhe por tração forma executado em amostras tendo uma densidade de 0,88 g/cm³ ou menor usando um instrumento InstronTM. A geometria consiste de uma seção de calibre de 76 mm x 13 mm x 0,4 mm com um corte de calibre de 2 mm na amostra na metade do comprimento do corpo de prova. Estica-se a amostra a 508 mm min⁻¹ a 21°C até ela romper. A energia de ruptura é calculada como a área sob a curva de tensão-elongação até deformação em carga máxima. São relatados uma média de pelo menos 3 corpos de prova.

TMA

[0219] A análise termomecânica (TMA) é executada em discos moldados por compressão de 30 mm de diâmetro x 3,3 mm de espessura, formados a 180°C e pressão de moldagem de 10 MPa por 5 minutos e depois temperados em ar. O instrumento usado é de marca TMA 7 obtenível de Perkin-Elmer. No teste, aplica-se uma sonda com ponta de raio 1,5 mm (P/N N519-0416) na superfície do disco-amostra com força de 1 N. A partir ed 25°C, eleva-se a temperatura em 5°C/min. A distância de penetração de sonda é medida como uma função de temperatura. O experimento termina quando a sonda tiver penetrado 1 mm na amostra.

DMA

[0220] A análise dinâmico-mecânica (DMA) é medida em discos moldados por compressão formados presa térmica a 180°C

e pressão de 10 MPa por 5 minutos e depois resfriados na prensa a 90°C/min. O teste é executado usando um reômetro de deformação controlada ARES (TA Instruments) equipado com acessório fixo de cantiléver duplo para teste de torção.

[0221] Uma placa de 1,5 mm é prensada e cortada numa barra de dimensões 32x12 mm. A amostra é fixada em ambas as extremidade entre os acessórios fixos separados por 10 mm (ΔL de separação de grampos) e submetida a etapas de temperaturas sucessivas de -100°C a 200°C (5°C por etapa). Em cada temperatura mede-se o módulo de torção G' numa frequência angular de 10 rad/s, a amplitude de deformação sendo mantida entre 0,1 por cento e 4 por cento para garantir que o torque seja suficiente e a medida permaneça no regime linear.

[0222] Mantém-se uma força estática inicial de 10 g (modo de auto-tensão) para impedir afrouxamento quando ocorrer a expansão térmica. Como uma consequência o ΔL de separação de grampos aumenta com a temperatura, particularmente acima do ponto de fusão ou do ponto de amolecimento da amostra de polímero. O teste para na temperatura máxima ou quando a abertura entre os acessórios fixos atinge 65 mm.

Comportamento de bloqueio de pelota

[0223] Pelotas (150 g) são carregadas num cilindro oco de diâmetro 5 cm (2") que é feito de duas metades mantidas juntas por uma abraçadeira de mangueira. Aplica-se uma carga de 1,25 kg (2,75 libras) às pelotas do cilindro a 45°C por 3 dias. Após 3 dias, as pelotas consolidadas folgadoamente num plugue de forma cilíndrica. Remove-se o plugue da forma e mede-se a força de bloqueio de pelota carregando o cilindro de pelotas bloqueadas em compressão usando um instrumento

Instron TM para medir a força de compressão necessária para quebrar o cilindro em pelotas.

Propriedades de fusão

[0224] A taxa de fluxo de matéria fundida (MFR) e o índice de fusão, ou I_2 , são medidos de acordo com ASTM D 1238, condição 190°C/2,16 kg.

ATREF

[0225] A análise por fracionamento analítico por eluição com elevação de temperatura (ATREF) é executada de acordo com o método descrito em USP 4.798.081. A composição a ser analisada é dissolvida em triclorobenzeno e permitida cristalizar numa coluna contendo um suporte inerte (carga de aço inoxidável) reduzindo lentamente a temperatura para 20°C numa taxa de resfriamento de 0,1°C/min. A coluna é equipada com um detector de infravermelho. Gera-se então uma curva de cromatograma ATREF eluindo a amostra de polímero cristalizado da coluna aumentando lentamente a temperatura do solvente de eluição (triclorobenzeno) de 20 para 120°C numa taxa de 1,5°C/min.

Incorporações específicas

[0226] As incorporações específicas seguintes da invenção e combinações das mesmas são especialmente desejáveis e delineadas por meio deste de modo a prover divulgação detalhada para as reivindicações anexas.

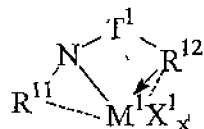
1. Processo para a polimerização de um ou mais monômeros polimerizáveis por adição, preferivelmente dois ou mais monômeros polimerizáveis por adição, especialmente etileno e pelo menos um comonômero copolimerizável, propileno e pelo menos um comonômero copolimerizável, ou 4-metil-1-penteno e pelo menos um comonômero copolimerizável, para formar um

copolímero compreendendo múltiplos segmentos ou regiões de diferentes propriedades ou composição polimérica, especialmente regiões compreendendo diferente índice de incorporação de comonômero, o dito processo compreendendo contatar um monômero polimerizável por adição ou mistura de monômeros em condições de polimerização por adição com uma composição compreendendo pelo menos um catalisador de polimerização de olefina, um co-catalisador e um agente de permuta de cadeia, o dito processo se caracterizando por formação de pelo menos parte das cadeias poliméricas em crescimento em diferentes condições de processo tal que dois ou mais blocos ou segmentos formados dentro de pelo menos parte do polímero resultante sejam quimicamente ou fisicamente distinguíveis.

2. Copolímero de alto peso molecular, especialmente um tal copolímero compreendendo em forma polimerizada etileno e um comonômero copolimerizável, e propileno e pelo menos um comonômero copolimerizável, ou 4-metil-1-penteno e pelo menos um comonômero copolimerizável, o dito copolímero compreendendo dois ou mais segmentos ou regiões intramoleculares de incorporação de comonômero diferente. Muito preferivelmente o copolímero possui uma distribuição de peso molecular, M_w/M_n , menor que 3,0, preferivelmente menor que 2,8.

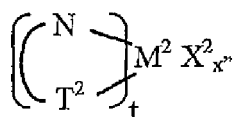
3. Mistura polimérica compreendendo: (1) um polímero orgânico ou inorgânico, preferivelmente um homopolímero de etileno e/ou um copolímero de etileno e um comonômero copolimerizável, e (2) um copolímero de acordo com a presente invenção e preparado de acordo com o processo da presente invenção.

4. Processo, de acordo com a incorporação 1, no qual o catalisador compreende um complexo metálico correspondendo à fórmula:



na qual: R^{11} é selecionado de alquila, cicloalquila, heterolquila, ciclo-heterolquila, arila e derivados substituídos inertemente dos mesmos contendo de 1 a 30 átomos não contando hidrogênio ou um derivado bivalente do mesmo; T^1 é um grupo formador de ponte bivalente de 1 a 41 átomos outros que não hidrogênio, preferivelmente 1 a 20 átomos outros que não hidrogênio, e muitíssimo preferivelmente um grupo silano ou metileno substituído por mono- ou di-hidrocarbila de C_{1-20} ; e R^{12} é um grupo heteroarila de C_{5-20} contendo funcionalidade base de Lewis, especialmente um grupo piridin-2-ila ou grupo piridin-2-ila substituído ou um derivado bivalente do mesmo; M^1 é um metal de Grupo 4, preferivelmente háfnio; X^1 é um grupo ligante aniônico, neutro ou di-aniônico; x' é um número de 0 a 5 indicando o número de tais grupos X^1 ; e ligações, ligações opcionais e interações doadoras de elétrons representada por linhas, linhas tracejadas e setas respectivamente.

5. Processo, de acordo com a incorporação 1, no qual o catalisador compreende um complexo metálico correspondendo à fórmula:



na qual: M^2 é um metal de Grupos 4-10 da Tabela Periódica dos Elementos; T^2 é um grupo contendo nitrogênio, oxigênio ou

fósforo; X^2 é halogênio, hidrocarbila, ou hidrocarbiloxi; t é um ou dois; x'' é um número selecionado para prover balanço de carga; e T^2 e N se ligam por um ligante formador de ponte.

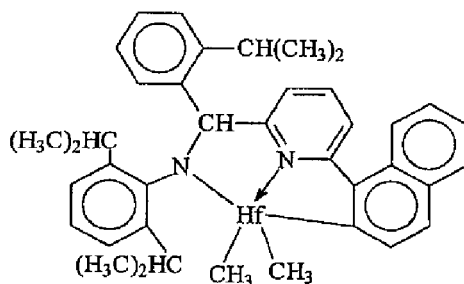
O técnico treinado compreenderá que a invenção aqui divulgada pode ser praticada na ausência de qualquer componente, etapa ou ingrediente que não tenha sido divulgado especificamente.

Exemplos

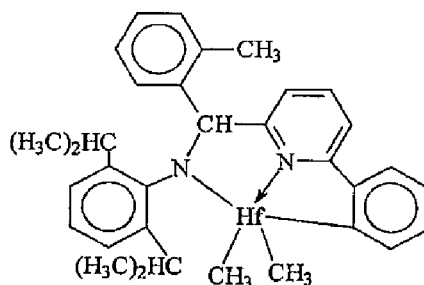
[0227] Provêm-se os exemplos seguintes como ilustração adicional da invenção e não são construídos para limitá-la. O termo "de um dia para outro", se usado, refere-se a um tempo de aproximadamente 16-18 horas, o termo "temperatura ambiente", refere-se a uma temperatura de 20-25°C, e o termo "alcanos misturados" refere-se a uma mistura de hidrocarbonetos alifáticos de C_{6-9} obtida comercialmente sob a denominação comercial Isopar E[®], de Exxon Mobil Chemicals Inc. Na eventualidade do nome de um composto aqui não estar de acordo com a representação estrutural do mesmo, a representação estrutural dominará. A síntese de todos os complexos metálicos e a preparação de todos os experimentos exibidos foi realizada numa atmosfera de nitrogênio seco suando técnicas de caixa seca. Todos os solventes usados foram de grau HPLC e foram secos antes de seu uso.

[0228] MMAO refere-se a metilaluminoxano modificado, um metilaluminoxano modificado por triisobutil alumínio obtenível comercialmente de Akzo-Nobel Corporation.

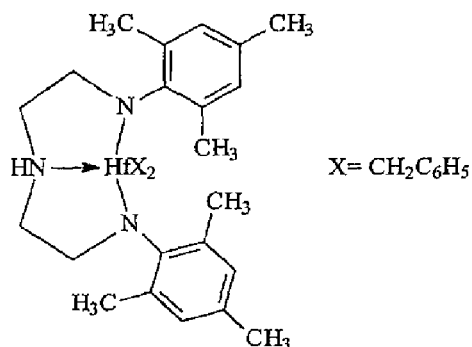
[0229] O Catalisador (A1) é o dimetil[N-(2,6-di(1-metil-etil)fenil)amido)(2-isopropil-fenil)(α -naftalen-2-diil(6-piridin-2-diil)metano)]háfnio, preparado de acordo com os ensinamentos de WO 03/40195, US2003/0204017, USSN 10/429.024, depositado em 2 de maio de 2003, e WO 04/24740.



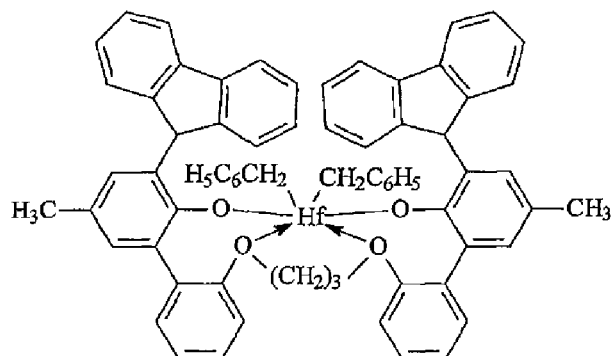
[0230] O Catalisador (A2) é dimetil[N-(2,6-di(1-metil-etil)fenil)amido) (2-metil-fenil) (1,2-fenileno-(6-piridin-2-diil)metano)]háfnio, preparado de acordo com os ensinamentos de WO 03/40195, US2003/0204017, USSN 10/429.024, depositado em 2 de maio de 2003, e WO 04/24470.



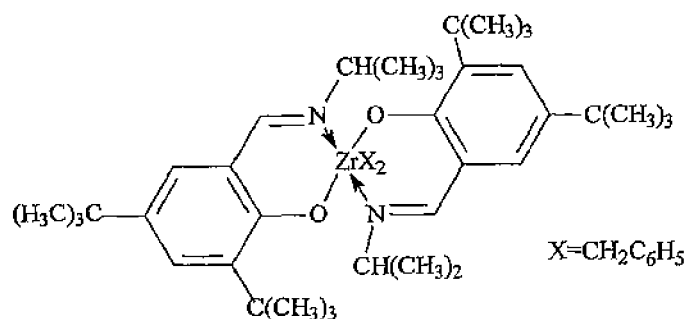
[0231] O Catalisador (A3) é dibenzil bis[N,N'-(2,4,6-tri(metil-fenil)amido)etilenodiamina]háfnio.



[0232] O Catalisador (A4) é dibenzil bis((2-oxo-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoxi-metil)ciclo-hexano-1,2-diil zircônio (IV), preparado substancialmente de acordo com os ensinamentos de US-A-2004/0010103.



[0233] O Catalisador (A5) é dibenzil(bis-(1-metil-etil) (2-oxoil-3,5-di(terciobutil)fenil)imino) zircônio.



[0234] A preparação do Catalisador (A5) é executada como segue.

(a) Preparação de (1-metil-etil) (2-hidroxi-3,5-di(terciobutil)fenil)imina.

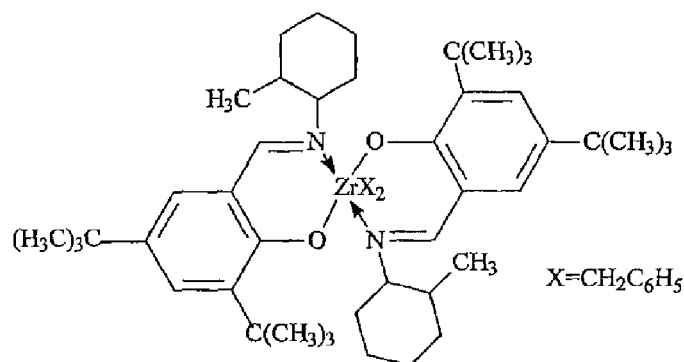
Adiciona-se 3,5-di-terciobutil-salicilaldeído (3,00 g) em 10 mL de isopropilamina. A solução torna-se rapidamente amarelo brilhante. Após agitação em temperatura ambiente por 3 horas, removem-se a vácuo os voláteis para produzir um sólido cristalino amarelo brilhante (rendimento de 97 por cento).

(b) dibenzil(bis-(1-metil-etil) (2-oxoil-3,5-di(terciobutil)fenil)imino) zircônio.

Adicionou-se lentamente uma solução de (1-metil-etil) (2-hidroxi-3,5-di(terciobutil)fenil)imina (605 mg, 2,2 mmol) em 5 mL de tolueno numa solução de $Zr(CH_2Ph)_4$ (500 mg, 1,1 mmol) em 50 mL de tolueno. Agita-se a solução amarelo escuro

resultante por 30 minutos. Remove-se o solvente sob pressão reduzida para obter o produto desejado como um sólido marrom-avermelhado.

[0235] O Catalisador (A6) é dibenzil bis-(1-(2-metil-ciclo-hexil)etil) (2-oxoil-3,5-di(terciobutil)fenil)imino) zircônio



(a) Preparação de (1-(2-metil-ciclo-hexil)etil) (2-oxoil-3,5-di(terciobutil)fenil)imina.

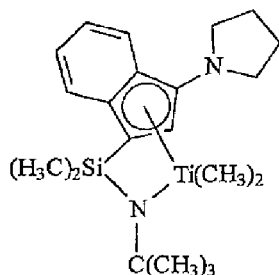
[0236] Dissolve-se 2-metil-ciclo-hexilamina (8,44 mL, 64,0 mmol) em metanol (90 mL), e adiciona-se di-terciobutil-salicilaldeído (10,00 g, 42,67 mmol). Agita-se a mistura reagente por três horas e depois se resfria a -25°C por 12 horas. Coleta-se o precipitado sólido amarelo resultante por filtração e lava-se com metanol frio (2 x 15 mL), e depois se seca sob pressão reduzida. O produto é 11,17 g de um sólido amarelo. A NMR de ^1H é consistente com o produto desejado como uma mistura de isômeros.

(b) Preparação de dibenzil bis-(1-(2-metil-ciclo-hexil)etil) (2-oxoil-3,5-di(terciobutil)fenil)imino) zircônio.

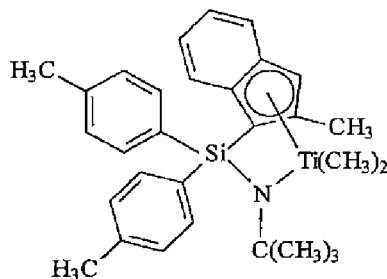
[0237] Adiciona-se lentamente uma solução de (1-(2-metil-ciclo-hexil)etil) (2-oxoil-3,5-di(terciobutil)fenil)imina (7,63 g, 23,2 mmol) em 200 mL de tolueno numa solução de $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_4$ (5,28 g, 11,6 mmol) em 600 mL de tolueno. Agita-

se a solução amarelo escuro por 1 hora a 25°C. Dilui-se ainda a solução com 680 mL de tolueno para dar uma solução tendo uma concentração de 0,00783 M.

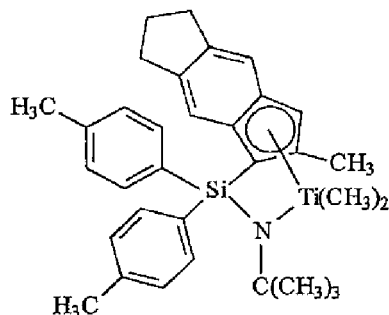
[0238] O Catalisador (A7) é dimetil(terciobutilamido)dimetil(3-N-pirrolil-1,2,3,3a,7a-η-inden-1-il)silano titânio preparado substancialmente de acordo com as técnicas da patente U.S. nº 6.268.444:



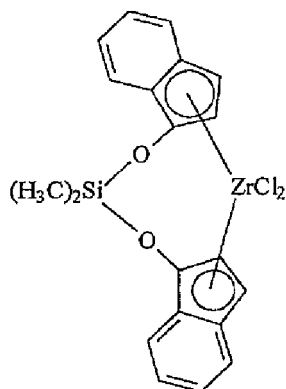
[0239] O Catalisador (A8) é dimetil(terciobutilamido)di(4-metil-fenil)(2-metil-1,2,3,3a,7a-η-inden-1-il)silano titânio preparado substancialmente de acordo com os ensinamentos de US-A-2003/004286:



[0240] O Catalisador (A9) é dimetil(terciobutilamido)di(4-metil-fenil)(2-metil-1,2,3,3a,8a-η-indacen-1-il)silano titânio preparado substancialmente de acordo com os ensinamentos de US-A-2003/004286:



[0241] O catalisador (A10) é o dicloreto de bis(dimetil-di-siloxano) (inden-1-il)zircônio obtenível de Sigma-Aldrich:



[0242] Co-catalisador 1. Uma mistura de sais de metil-di(alquila de C_{14-18})amônio de tetraquis(penta-fluorofenil)borato (daqui por diante, borato de armênio), preparado por reação de uma trialquilamina de cadeia longa (ArmeenTM M2HT, obtenível de Akzo-Nobel, Inc.), HCl e $Li[B(C_6F_5)_4]$, tal como substancialmente divulgado em patente U.S. nº 5.919.983, Exemplo 2.

[0243] Co-catalisador 2. Sal misto de (alquila de C_{14-18})dimetil amônio de bis(tris(penta-fluorofenil)-aluminano)-2-undecil-imidazoletto, preparado de acordo com a patente U.S. nº 6.395.671, Exemplo 16.

[0244] Agentes de permuta. Os agentes de permuta empregados incluem dietil zinco (DEZ, SA1), di(isobutil)zinco (SA2), di(n-hexil)zinco (SA3), trietil alumínio (TEA, SA4), trioctil alumínio (SA5), trimetil gálio (SA6),

bis(terciobutil dimetil siloxi)isobutil alumínio (SA7), bis(di(trimetil-silil)amido)isobutil alumínio (SA8), di(2-pirridil metoxi)n-octil alumínio (SA9), bis(n-octadecil)isobutil alumínio (SA10), bis(di(n-pentil)amido)isobutil alumínio (SA11), bis(2,6-di-terciobutil fenoxi)n-octil alumínio (SA12), di(1-naftil)etilamido)-n-octil alumínio (SA13), bis(terciobutil dimetil siloxi)etil alumínio (SA14), bis(di(trimetil-silil)amido)etil alumínio (SA15), bis(2,3,6,7-dibenzo azaciclo-hexan-1-il)etil alumínio (SA16), bis(2,3,6,7-dibenzo azaciclo-hexan-1-il)n-octil alumínio (SA17), bis(dimetil(terciobutil)siloxil)n-octil alumínio (SA18), etil(2,6-difenil fenoxi)zinco (SA19), e etil(terciobutoxi)zinco (SA20).

Condições gerais de polimerização em paralelo de elevada produtividade operacional

[0245] As polimerizações são executadas usando um reator de polimerização em paralelo, de alta produtividade operacional (PPR) obtenível de Symyx Technologies, Inc. e operado substancialmente de acordo com as patentes U.S. nºs 6.248.540, 6.030.917, 6.362.309, 6.306.658, e 6.316.663. As co-polimerizações de etileno são executadas a 130°C e 550 kPa (80 psi) com etileno quando for pedido usando 1,2 equivalentes de co-catalisador 2 baseado no catalisador total usado. Executa-se uma série de polimerizações num reator pressurizado paralelo (PPR) compreendendo 48 células de reator individuais num arranjo 6x8 preparado com um tubo de vidro pré-pesado. O volume de trabalho em cada célula de reator é de 6000 µL. Controla-se a temperatura e a pressão de cada célula com agitação provida por pás de agitação

individuais. O gás de monômero e o gás de têmpera são injetados diretamente na unidade de PPR e controlados por válvulas automáticas. Os reagentes líquidos são adicionados automaticamente adicionados em cada célula de reator por seringas e o solvente de reservatório   de alcanos misturados. A ordem de adição  : solvente de alcanos misturados (4 ml), etileno, comonômero de 1-octeno (0,143 mg), 0,419 μmol de co-catalisador, agente de permuta nas quantidades indicadas, e finalmente, 0,3495 μmol de catalisador A3. Após têmpera, os reatores são resfriados e os tubos de vidro são descarregados. Os tubos são transferidos para uma unidade de centrífuga/secagem a vácuo, e secos por 12 horas a 60 C. Os tubos contendo polímero seco são pesados e a diferença entre este peso e o peso tara d  o rendimento final de polímero. Os resultados estão contidos na Tabela 1.

Método 1 de seleção de catalisador/agente de permuta

[0246] Executam-se séries de polimerizações de etileno/1-octeno usando diferentes conversões de monômero e um de dois agentes de permuta de cadeia potenciais, terciobutil dimetil siloxi di(isopropil)alumínio (TSA, séries A-F) e dietil zinco (DEZ, Séries 1-6), usando a técnica de polimerização de alta produtividade operacional anterior. Os polímeros resultantes são medidos para peso molecular (M_w e M_n) usando GPC. Calcula-se o  ndice de polidispersividade ($PDI = M_w/M_n$) para cada polímero. Os resultados são mostrados na Tabela 1.

Tabela 1

Série	Conversão (%)	Rendimento	Mw (g/mol)	Mn (g/mol)	Mw/Mn
A	25	0,052	495.202	159.079	3,11
B	51	0,086	455.178	103.781	4,39
C	75	0,102	490.448	210.174	2,33
D	100	0,131	510.722	260.894	1,96
E	150	0,194	871.458	194.801	4,47
F	184	0,235	605.453	137.957	4,39
1	26	0,0589	8.908	6.477	1,38
2	52	0,0852	12.393	9.592	1,29
3	77	0,1173	16.570	13.176	1,26
4	101	0,1416	21.387	17.397	1,23
5	151	0,1923	29.187	23.715	1,23
6	200	0,2752	41.043	32.203	1,27

[0247] Observa-se que os polímeros produzidos nas séries 1-6 têm uma polidispersividade (Mw/Mn) relativamente estreita comparada com dos polímeros das série A-F. Isto indica que DEZ é um agente de permuta de cadeia eficaz nas condições da polimerização, ao passo que TSA não é. Polímeros preparados num reator, especialmente um reator do tipo alça, semibatelada ou de fluxo tampado, de uma maneira exposta a um sítio catalisador ativo em pelo menos dois conjuntos diferentes de condições de reação, especialmente incluindo diferenças em razão de monômero/comonômero, geraria portanto produtos poliméricos tendo múltiplos blocos ou segmentos (copolímeros em pseudoblocos). Se esperaria que estes polímeros possuísem propriedades assemelhando-se às dos copolímeros em bloco puros e distinguíveis daquelas de copolímeros aleatórios de conteúdo de comonômero total semelhante.

Método 2 de seleção de catalisador/agente de permuta

[0248] As condições de polimerização de alta produtividade operacional anteriormente divulgadas são substancialmente repetidas usando vários catalisadores, co-catalisador 1, e

agentes de permuta de cadeia potenciais. A pressão de etileno é aumentada para 1,4 MPa (200 psi). Executam-se cerca de 500 reações. Os copolímeros de etileno/1-octeno são testados para Mn e PDI e taxa de produção de polímero comparada com taxas obtidas de um controle usando MMAO e lugar do agente de permuta. As melhores composições são então selecionadas baseado numa combinação de máxima redução de peso molecular (Mn), máxima redução em PDI, e menor redução (ou aumento real) em taxa de polimerização. As combinações selecionadas mostrando os melhores resultados (classificadas por redução de Mn) são apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2

Série	Catalisador	Agente de permuta	Mw relativo	Mn relativo	Taxa relativa
I	A1	SA7	0,07	0,88	1,33
II	A1	SA5	0,18	0,85	0,57
III	A1	SA15	0,19	0,93	6,29
IV	A2	SA19	0,27	0,73	0,18
V	A3	SA2	0,29	0,80	9,74
VI	A3	SA8	0,38	1,01	1,15
VII	A3	SA7	0,60	1,06	1,38
VIII	A3	SA11	0,65	1,04	1,43
IX	A3	SA3	0,65	0,86	4,61
X	A3	SA17	0,66	0,95	6,36
XI	A3	SA20	0,68	0,82	4,37
XII	A4	SA9	0,52	1,12	2,32
XIII	A4	SA7	0,53	1,07	0,91
XIV	A4	SA11	0,59	1,11	2,47
XV	A4	SA14	0,69	1,07	2,12
XVI	A4	SA18	0,69	1,10	3,16
XVII	A4	SA12	0,70	1,07	0,97
XVIII	A5	SA5	0,93	0,95	0,81
XIX	A5	SA2	0,29	0,92	0,71
XX	A5	SA13	0,59	0,97	0,93
XXI	A5	SA3	0,63	0,95	0,93
XXII	A5	SA5	0,79	1,10	1,19
XXIII	A6	SA13	0,83	0,92	0,67
XXIV	A7	SA6	0,63	0,96	0,66
XXV	A7	SA7	0,74	1,15	0,96
XXVI	D1	SA14	0,54	1,10	1,14
XXVII	D1	SA10	0,59	1,10	0,77
XXVIII	D1	SA5	0,74	1,01	0,72
XXIX	D1	SA16	0,82	1,05	2,62

[0249] Por referência à Tabela 2 pode ser selecionada uma combinação apropriada de catalisador e agente de permuta. Enfatiza-se que combinações preferidas de catalisador/agente de permuta podem, em diferentes incorporações, ser selecionadas com base num objetivo desejado, tal como redução máxima em Mn ou melhoramento me taxa de produção acoplado com redução de Mn mais modesta. Adicionalmente, os resultados acima se baseiam num reator de batelada, ao passo que na

prática, o efeito, se houver, de usar condições de polimerização contínua deve também ser considerado na seleção da combinação final de catalisadores e agentes de permuta.

Reações de polimerização em solução contínuas

[0250] Preparam-se amostras de polímeros de acordo com a invenção e exemplos de polímeros comparativos num reator de alça em solução usando solvente de alcanos misturados. Propileno, etileno, hidrogênio, pacote catalisador, e polímero são dissolvidos no solvente durante o processo de polimerização. Após a polimerização, o sistema catalisador é desativado com água. O polímero resultante é separado do solvente por flasheamento, ou desvolatilização, do solvente. A mistura de solvente/propileno recuperada é condensada, purificada, e reciclada para o reator, operando substancialmente de acordo com os ensinamentos das patentes U.S. nºs 6.355.741, 5.977.251 ou 5.684.097.

[0251] Referindo-se à Figura 2, o reator 30, compreende uma alça fechada de tubulação de alta pressão, por exemplo tubo de aço-carbono catálogo 80 de 7,5 cm (3") de diâmetro, equipado com uma bomba de circulação, 32, que circula os conteúdos de reator (solvente, monômeros, catalisador, e polímero) através da tubulação e trocadores de calor associados, 34a e 34b, fluxômetro, 36, e elementos de mistura estática, 38a, 38b e 38c. Em comunicação operativa com o reator estão entradas 52, para injeção de monômeros e opcionalmente hidrogênio, 54, para injeção de catalisador, 56, para injeção de co-catalisador e opcionalmente agente de transferência de cadeia, e 58, para injeção de monômeros, solvente de processo reciclado (compreendendo monômero ou comonômero não reagido), e opcionalmente hidrogênio. Saída de

reator, 50, serve como um orifício para remoção dos conteúdos de reator e está em comunicação operativa com uma zona de recuperação de polímero (não mostrada). Após sair do reator, o polímero é separado de solvente de processos e monômeros que não reagiram na zona de recuperação. O solvente de processo recuperado e monômero não reagido é re-injetado reator em entradas 52 ou 58, ou opcionalmente em quantidades variáveis em ambas para prover razões de monômero reciclado nas duas entradas de 1:99 a 99:1.

[0252] Durante a operação, as concentrações de etileno e propileno em diferentes seções do reator variam para criar gradientes ou concentrações não homogêneas de monômero e comonômero dentro do reator. Este gradiente se estabelece por ajustes na taxa de bombeamento, fendas de alimentação de reator, troca de pontos de injeção de monômero e comonômero, e conversões de monômero. Por exemplo, adiciona-se etileno num ponto de injeção separado do ponto de adição de comonômero novo de modo a criar regiões separadas de diferentes concentrações dos dois monômeros. A quantidade de solvente de processo reciclado injetada com o etileno pode também ser minimizada de modo a maximizar a razão molar de monômero/comonômero próxima do ponto de injeção do reator. Em determinados experimentos, taxas de bombeamento reduzidas também são empregadas para diminuir misturação de reator e maximizar a não homogeneidade de etileno dentro do reator de alça.

[0253] Nos exemplos comparativos não se empregou nenhum agente de permuta de cadeia em combinação com um reator mal misturado para criar misturas de polímeros tendo conteúdos de cristalinidade maior e menor. Nos exemplos de acordo com a

invenção, se adicionou um agente de permuta. O agente de permuta de cadeia cria uma fração de moléculas de polímero contendo segmentos de polímero produzidos tanto na região rica em etileno como na região pobre em etileno do reator. Numa incorporação da invenção, injeta-se o agente de permuta de cadeia próximo do ponto de concentração mínima de etileno, resultando assim na geração de uma concentração maior de polímero na qual as extremidades de cadeia compreendem polímero de cristalinidade maior (baixo conteúdo de etileno). Provêm-se os resultados nas Tabelas 3, 4 e 5.

Exemplos 1-6, e Exemplos Comparativos A-B

[0254] Os Exemplos 1-6 e os Exemplos Comparativos A-B foram realizados com os seguintes reagentes e condições: catalisador A1, co-catalisador 1, agente de permuta de cadeia, SA1 (DEZ), temperatura de polimerização, 105°C, pressão de reator, 3,7 MPa (540 psig), fluxo de solvente total, 455 kg/h (1003 libras/hora), conversão de propileno, 64 por cento, densidade de solução 656 kg/m³ (41 lb/ft³), e porcentagem de sólidos no reator, 19 por cento. Os detalhes de processo adicionais são os seguintes:

[0255] Comparativo A. O reator é configurado com todo o etileno entrando no reator num só ponto. Não se emprega nenhum agente de permuta de cadeia. Prepara-se um copolímero de propileno/etileno com um conteúdo de etileno de 8 por cento tendo uma taxa de fluxo de fusão de aproximadamente 8 dg/min.

Exemplo 1. Introduz-se o agente de permuta de cadeia SA1 no reator mantendo ao mesmo tempo o reator num log(viscosidade) constante o mesmo que para a resina 8MFR produzida em Comparativo A e adição de hidrogênio descontínua. A resina

resultante, na hidrólise da corrente de alimentação, exibe uma MFR de aproximadamente 14. A discrepância entre viscosidade de reator medida ou peso molecular e peso molecular de produto final indica a presença de alguma fração de espécie (polímero)₂Zn no reator, indicando assim que está ocorrendo permuta de cadeia no reator.

Exemplo 2. Alteram-se as condições de reação do Exemplo 1 reduzindo o fluxo de agente de permuta de cadeia até se obter um produto tendo uma taxa de fluxo de matéria fundida de 8 dg/min.

Exemplo 3. Alteram-se as condições de reação do Exemplo 2 reduzindo a taxa de bombeamento para maximizar o gradiente de etileno no reator garantindo simultaneamente ainda que os conteúdos de reator permanecessem solúveis no diluente. Mantém-se os outros fluxos tais como no Exemplo 2. O polímero resultante tem uma MFR medida de aproximadamente 5.

Exemplo 4. Alteram-se as condições de reação do Exemplo 3 aumentando o fluxo de agente de permuta de cadeia até se obter novamente um produto tendo uma taxa de fluxo de matéria fundida de 8 dg/min.

Exemplo 5. Alteram-se as condições de reação do Exemplo 4 aumentando o fluxo de etileno para produzir um polímero-alvo compreendendo aproximadamente 15 por cento de etileno polimerizado. Mantém-se o fluxo de agente de permuta de cadeia no mesmo nível, mas se aumenta o fluxo de hidrogênio para o reator a fim de manter um produto tendo MFR de aproximadamente 8.

Exemplo 6. Alteram-se as condições de reação do Exemplo 5 aumentando o fluxo de etileno produzindo assim um conteúdo de etileno de aproximadamente 20 por cento.

Comparativo B. Alteram-se as condições de reação do Exemplo 6 interrompendo o fluxo de agente de permuta de cadeia e aumentando o fluxo de hidrogênio de modo a produzir um copolímero tendo uma MFR de aproximadamente 8 dg/min mantendo ainda um conteúdo de etileno de 20 por cento.

Tabela 3. Condições de processo

Ex	Carga de Propileno novo (pph)	Carga de Etileno novo (pph)	Carga de propileno total (pph)	Carga dividida (topo/fundo)	Fluxo de H ₂ novo (pph)	Log de Viscosidade (logCp)	Concentração de catalisador (ppm de Hf)	Fluxo de Catalisador (pph)	Concentração de co-catalisador (ppm)	Fluxo de Co-catalisador (pph)	Conc. SA (ppm de Zn)	Fluxo de SA (pph)	Razão De Reciclo
A*	201	16,59	285	85/25	2061	2,79	521	1,40	8598	0,63	0	0	9,90
1	201	17,47	286	85/25	0	2,82	521	2,49	8598	1,11	5500	2,00	9,75
2	201	17,50	283	85/25	0	3,02	521	2,52	8598	1,13	5500	1,77	9,80
3	201	17,49	284	85/25	0	3,27	521	2,24	8598	1,00	5500	1,57	7,80
4	201	17,49	283	85/25	0	3,02	490	2,34	8598	0,98	5500	1,92	7,80
5	178	30,18	260	72/28	1002	3,01	490	1,61	8598	0,68	5500	1,33	7,70
6	162	40,29	244	62/38	2212	2,90	490	1,32	7659	0,62	5500	1,09	7,70
B*	162	40,21	240	62/38	4458	2,85	490	0,94	7659	0,45	0	0	7,60

Carga dividida de topo/fundo refere-se à porcentagem de propileno injetado na forma de mistura de solvente reciclado/propileno (número de fundo).

Tabela 4. Propriedades físicas de polímero

Ex.	Conteúdo De etileno (%)	Densidade (g/cm ³)	MFR (dg/min)	Tc (°C)	Tm (°C)	ΔH (J/g)	Crist (%)	Mw (x10 ³)	Mw/Mn	Módulo de flexão (MPa)	Módulo de elast a 2% (MPa)	Carga na ruptura (MPa)	Elon-gação na rup-tura (%)	Recu-peração 300% 1 ciclo 23°C (%)	Defor-mação Por compre-ssão 23°C (%)	Resis-tência ao bloqueio (Kpa)
A*	8	0,8792	9,5	68	212	55	33	209	2,4	175	152	30	830	-	-	-
1	8	0,8791	14,9	62	120	54	33	179	2,5	178	155	28	850	-	-	-
2	8	0,8795	9,3	61	118	53	32	201	2,5	166	141	24	721	-	-	-
3	8	0,9793	5,5	67	127	54	22	227	2,4	179	155	27	802	-	-	-
4	8	0,8806	9,0	67	130	55	33	202	2,5	189	158	27	842	-	-	-
5	15	0,8692	7,9	47	110	32	20	193	2,5	41	30	17	1069	67	34	0
6	20	0,8625	8,8	28	93	20	12	175	2,4	19	11	7	1187	70	41	3
B*	20	0,8623	9,4	22	95	20	12	190	1,9	29	15	5	900	56	60	6

Tabela 5. Propriedades ópticas de polímero

Exemplo	Claridade (%)	Brilho 45° (%)	Névoa interna (%)	Claridade	Brilho	Névoa
A*	75	57	23	0,5167	0,3911	1,2
1	75	63	12	0,3742	0,1414	0,1923
2	75	62	12	0,6148	0,3209	0,2588
3	75	63	12	0,7266	0,1516	0,2345
4	75	60	15	0,5495	0,3033	0,2588
5	76	61	15	0,2915	0,4615	0,614
6	80	63	12	0,3781	1,215	0,2168
B*	68	54	33	0,3701	0,9899	0,3781

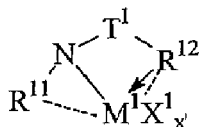
REIVINDICAÇÕES

1. Processo contínuo para polimerização de um ou mais monômeros polimerizáveis por adição, para formar um copolímero compreendendo múltiplas regiões ou segmentos tendo composições ou propriedades de polímero diferentes, dito processo compreendendo:

contatar um monômero polimerizável por adição ou uma mistura de monômeros em condições de polimerização por adição com uma composição compreendendo um catalisador de polimerização de olefina único, um cocatalisador e um agente de permuta de cadeia, dito processo sendo caracterizado pelo fato de formar pelo menos parte das cadeias poliméricas em crescimento em condições de processo diferentes tal que dois ou mais blocos ou segmentos formados dentro de pelo menos parte do polímero resultante sejam quimicamente ou fisicamente distinguíveis.

2. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de ser realizado em um reator de alça.

3. Processo, de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de o catalisador compreender um complexo metálico correspondendo à fórmula:



na qual:

R^{11} é selecionado de alquila, cicloalquila, heterolquila, ciclo-heteroalquila, arila e derivados substituídos inertemente dos mesmos contendo de 1 a 30 átomos não contando hidrogênio ou um derivado bivalente do mesmo;

T^1 é um grupo formador de ponte bivalente de 1 a 41 átomos outros que não hidrogênio, preferivelmente 1 a 20 átomos

outros que não hidrogênio, e muitíssimo preferivelmente um grupo silano ou metileno substituído por mono- ou di-hidrocarbila de C₁₋₂₀; e

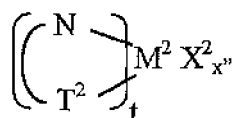
R¹² é um grupo heteroarila de C₅₋₂₀ contendo funcionalidade base de Lewis, especialmente um grupo piridin-2-ila ou grupo piridin-2-ila substituído ou um derivado bivalente do mesmo;

M¹ é um metal de Grupo 4, preferivelmente háfnio;

X¹ é um grupo ligante aniônico, neutro ou di-aniônico;

x' é um número de 0 a 5 indicando o número de tais grupos X¹; e ligações, ligações opcionais e interações doadoras de elétrons representadas por linhas, linhas tracejadas e setas respectivamente.

4. Processo, de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de o catalisador compreender um complexo metálico correspondendo à fórmula:



na qual:

M² é um metal de Grupos 4-10 da Tabela Periódica dos Elementos;

T² é um grupo contendo nitrogênio, oxigênio ou fósforo;

X² é halogênio, hidrocarbila, ou hidrocarbiloxi;

t é um ou dois;

x'' é um número selecionado para prover balanço de carga; e

T² e N se ligam por um ligante formador de ponte.

