



**(11) PI 0618384-0 B1**



\* B R P I 0 6 1 8 3 8 4 B 1 \*

**(22) Data do Depósito: 31/10/2006**

**(45) Data de Concessão: 26/02/2019**

República Federativa do Brasil

Ministério da Economia

Instituto Nacional da Propriedade Industrial

**(54) Título:** COMPLEXO METALOCENO BOROIDRETO DE UM LANTANÍDEO, PROCESSOS DE PREPARAÇÃO DE UM COMPLEXO E DE COPOLIMERIZAÇÃO DE OLEFINAS, E SISTEMA CATALÍTICO

**(51) Int.Cl.:** C07F 17/00; C08F 4/52; C08F 210/12.

**(30) Prioridade Unionista:** 09/11/2005 FR 05/11393.

**(73) Titular(es):** TOTAL PETROCHEMICALS FRANCE; CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE; ECOLE SUPERIEURE DE CHIMIE-PHYSIQUE-ELECTRONIQUE DE LYON; COMPAGNIE GENERALE DES ETABLISSEMENTS MICHELIN.

**(72) Inventor(es):** JULIEN THUILLIEZ; CHRISTOPHE BOISSON; ROGER SPITZ.

**(86) Pedido PCT:** PCT EP2006010453 de 31/10/2006

**(87) Publicação PCT:** WO 2007/054224 de 18/05/2007

**(85) Data do Início da Fase Nacional:** 09/05/2008

**(57) Resumo:** COMPLEXO METALOCENO BOROIDRETO DE UM LANTANÍDEO, PROCESSOS DE PREPARAÇÃO DE UM COMPLEXO E DE COPOLIMERIZAÇÃO DE OLEFINAS, SISTEMA CATALÍTICO, E, COPOLÍMERO DE ETILENO E DE BUTADIENO. A presente invenção se refere a um complexo metaloceno boroidreto de um lantanídeo, seu processo de preparação, um sistema catalítico que o incorpora, um processo de copolimerização de olefinas através deste sistema catalítico e um copolímero etileno/butadieno obtido por este processo, cujas unidades butadieno compreendem encadeamentos 1,2- ciclo-hexano ou 1,2 e 1 ,4-ciclo-hexano. Um complexo de acordo com a invenção responde a uma ou outra das seguintes fórmulas A e B onde, na fórmula A , estão ligados ao lantanídeo Ln, tal como Nd, duas moléculas de ligantes Cp~1~ e Cp~2~, constituídas cada uma de um grupo fluorenila e onde, na fórmula B estão ligados ao lantanídeo Ln uma molécula de ligante, constituída de dois grupos fluorenila Cp~1~ e Cp~2~ que estão ligados entre si por uma ponte P de fórmula MR~1~R~2~, onde M é um elemento da coluna IVA tal como Si, onde R~1~ e R~2~, idênticos ou diferentes, representam um grupo alquila que compreende de 1 a 20 átomos de carbono, onde L representa um metal (...).

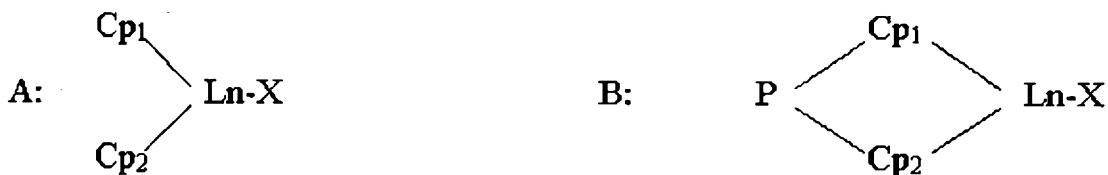
"COMPLEXO METALOCENO BOROIDRETO DE UM LANTANÍDEO, PROCESSOS DE PREPARAÇÃO DE UM COMPLEXO E DE COPOLIMERIZAÇÃO DE OLEFINAS, E SISTEMA CATALÍTICO"

[001] A presente invenção se refere a um complexo metaloceno boroidreto de um lantanídeo, seu processo de preparação, um sistema catalítico que incorpora este complexo, um processo de copolimerização de pelo menos dois monômeros olefinicos através deste sistema catalítico e um copolímero de etileno e de butadieno obtido por este processo, cujas unidades provenientes do butadieno compreendem encadeamentos 1,4-ciclo-hexano ou 1,2-ciclo-hexano.

[002] Para a copolimerização do etileno e um dieno conjugado, é sabido utilizar sistemas catalíticos à base de complexos metalocenos halogênicos de lantanídeos.

[003] O documento de patente EP-A-1 092.731 ensina utilizar, para a obtenção de copolímeros de etileno e de um dieno conjugado, um sistema catalítico que compreende:

- por um lado, um complexo organometálico representado por uma das fórmulas genéricas seguintes A ou B:



onde  $\text{Ln}$  representa um metal de um lantanídeo cujo número atômico pode ir de 57 a 71,

onde  $\text{X}$  representa um halogênio que pode ser o cloro, o flúor, o bromo ou o iodo,

onde  $CP_1$  e  $CP_2$  compreendem cada um, um grupo ciclopentadienila ou fluorenila que é substituído ou não e onde P é uma ponte que responde à fórmula  $MR_1MR_2$ , onde M é um elemento da coluna IVA da classificação periódica de Mendeleev, e onde  $R_1$  e  $R_2$  representam um grupo alquila que compreende de 1 a 20 átomos de carbono, e

por outro lado, um co-catalisador que é escolhido dentre um grupo que compreende um alquil magnésio, um alquil lítio, um alquil alumínio, ou um reagente de Grignard, ou que é constituído de uma mistura destes constituintes.

[004] O documento de patente WO-A-2004/035639 em nome dos requerentes ensina utilizar, para a obtenção de copolímeros de etileno e de butadieno, um sistema catalítico que compreende:

(I) um complexo metaloceno de lantanídeo representado por uma ou outra das seguintes fórmulas:



onde  $Ln$  representa um metal de um lantanídeo cujo número atômico pode ir de 57 a 71,

onde  $X$  representa um halogênio que pode ser o cloro, o flúor, o bromo ou o iodo,

onde, na primeira fórmula, são ligados ao dito metal  $Ln$  duas moléculas de ligantes  $Cp_1$  e  $Cp_2$  idênticas ou diferentes, constituídas cada uma de um grupo fluorenila que é substituído ou não, e

onde, na segunda fórmula, está ligado ao dito metal  $Ln$ , uma molécula de ligante constituída de dois grupos fluorenila  $Cp_1$  e  $Cp_2$  idênticos ou diferentes que são substituídos ou não e estão ligados entre si por uma ponte  $P$  que responde à

fórmula  $MR_1R_2$ , onde M é um elemento da coluna IVA da classificação periódica de Mendeleev, e onde  $R_1$  e  $R_2$  representam um grupo alquila que compreende de 1 a 20 átomos de carbono, e

(ii) um co-catalisador que pertence ao grupo constituído por um alquil magnésio, um alquil lítio, um alquil alumínio, um reagente de Grignard, ou que é constituído de uma mistura destes constituintes.

[005] Outros sistemas catalíticos à base de complexos monociclopentadienila de tipo boroidreto de lantanídeo são, notadamente, conhecidos na literatura para homopolimerização de diolefinas.

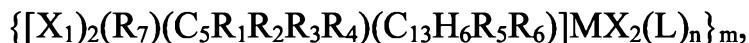
[006] Pode-se, por exemplo, citar o artigo de D. Barbier-Baudry, O. Blacque, A. Hafid, A. Niassi, H. Sitzmann, M. Visseaux, European Jornal of Inorganic Chemistry 2000, 2333-2336, que menciona um complexo de fórmula  $(C_5H(iPr)_4)Ln(BH_4)THF$  que inclui um ligante mono ciclopentadienila substituído por um grupo isopropílico (*i*Pr), onde THF é o tetraidrofurano, para homopolimerização do isopreno ou do estireno após alquilação por um co-catalisador de tipo organolítio.

[007] Mais recentemente, o artigo de F. Bonnet, M. Visseaux, A. Pereira, D. Barbier-Baudry, Macromoléculas 2005, 38, 3162-3169 divulgaram a utilização de um complexo similar de fórmula  $(C_5Me_4(nPr))Nd(BH_4)_2(THF)_2$  incluindo um ligante mono ciclopentadienila penta-substituído, onde *n*Pr é um grupo n-propila, para a polimerização estereoespecífica 1,4-trans do isopreno após alquilação por um co-catalisador de tipo dialquilmagnésio.

[008] Notar-se-á que estes complexos mono-ciclopentadienila boroidreto de lantanídeo não têm sido utilizados até agora para a copolimerização mono-olefinas e de dienos conjugados.

[009] O documento de patente CN 1.286.256 divulga, a título de catalisador de polimerização para a síntese de polimetacrilatos, um complexo metaloceno

boroidreto de um lantanídeo que comporta uma molécula de ligante constituída de um grupo fluorenila que responde à fórmula seguinte:



onde:

$X_1$  representa um grupo alquila que possui de 1 a 4 C ou um grupo fenila,

$X_2$  = representa Cl,  $BH_4$ , H, um grupo alquila que possui de 1 a 4 átomos de carbono  $N[Si(CH_3)_3]_2$ ,  $CH_2[Si(CH_3)_3]$  ou o tetraidrofurano,

$R_1, R_3, R_4$  representam H ou o radical  $CH_3$ ,

$R_2$  representa H,

$R_5, R_6$  representa H, um grupo alquila que possui de 1 a 4 átomos de carbono ou  $Si(CH_3)_3$ ,

$R_7$  representa Si, C, Ge ou Sn,

M representa um lantanídeo, o ítrio ou o escândio,

L representa  $Si(CH_3)_3$ ,  $Li(THF)_4$ , [éter coroa Y] ou [éter coroa Y]-2,4-epóxi hexaciclo,

n representa 0 ou 1 e  $m= 1$  ou 2 (se  $m = 2$ ,  $n = 0$ )

Y é um metal monovalente.

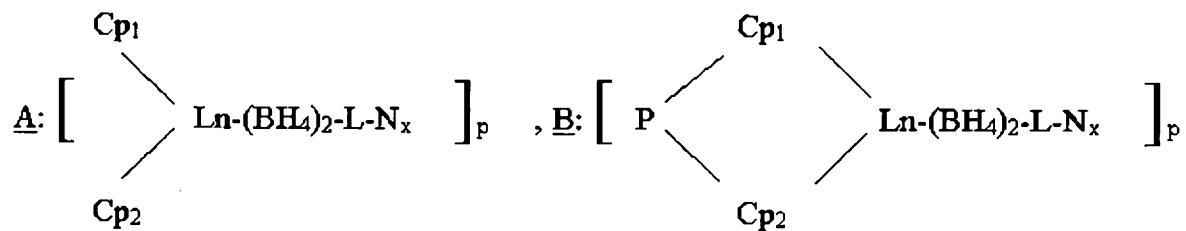
[010] Uma outra via de investigação recente se referiu a complexos metalocenos boroidretos lantanídeos que incluem um ligante à base de dois 15 grupos ciclopentadienila. Pode-se por exemplo, citar os trabalhos de S. M. Cendrowski-Guillaume et al., *Organometallics* 2000, 19,5654-5660 e *Macromolecules* 2003, 36, 54-60, que divulgaram a utilização de tal complexo metaloceno, de fórmula  $(C_5Me_5)_2Sm(BH_4)(THF)$ , onde Me é um grupo metila e ou Sm é o samário, para catalisar especificamente a 20 polimerização do E-caprolactona por abertura de ciclos.

[011] Pode-se igualmente citar os trabalhos de M. Visseaux et ale, *Jurnal of Organometallic Chemistry*, 691, (2006), páginas 86-92, que divulgaram que o

metalloceno  $Cp^*_2Nd(BH_4)(THF)$ , quando é utilizado em associação com o butiletilmagnésio, mesmo na presença de um importante excesso de THF, constitui um catalisador muito ativo do etileno e na presença de uma quantidade estequiométrico de butiletilmagnésio que permite a polimerização estereoespecífica 1,4-trans do isopreno.

[012] Até a presente data, a copolimerização de olefinas e de dienos conjugados com ajuda de complexos metallocenos boroidretos lantanídeos não foi descrita e permanece um objetivo a se atingir.

[013] Um objetivo da presente invenção é remediar este inconveniente, e este objetivo é atingido pelo fato de que os requerentes acabam de descobrir de maneira inesperada que um novo complexo metalloceno boroidreto de um lantanídeo que responde a uma ou outra das duas seguintes fórmulas e B:



onde  $Ln$  é um lantanídeo cujo número atômico está compreendido entre 57 e 71, inclusive,

onde, na fórmula A, estão ligados à  $Ln$  duas moléculas deligantes  $Cp_1$  e  $Cp_2$  idênticos ou diferentes, constituídas cada uma de um grupo fluorenila que é substituído ou não, onde,

na fórmula B, estão ligados à  $Ln$  uma molécula de ligante, constituída de dois grupos fluorenila  $Cp_1$  e  $Cp_2$  idênticos ou diferentes que são substituídos ou não e estão ligados entre si por uma ponte  $P$  que responde à fórmula  $MR_1R_2$ , onde  $M$  é um elemento da coluna IVA da classificação de Mendeleev, e onde  $R_1$  e  $R_2$ , idênticos ou diferentes, representam um grupo alquila que compreende de 1 a 20 átomos de carbono,

onde L representa um metal alcalino escolhido no grupo constituído pelo lítio, o sódio e o potássio, onde N representa uma molécula de um solvente complexante, tal como um éter, onde x é um número inteiro ou não, que é superior a 0 e onde p é um número inteiro que é igual a 1 ou 2, é utilizável para a copolimerização de olefinas e, em particular, para a copolimerização mono-olefinas e de dienos conjugados e ainda mais especificamente para a obtenção, com uma atividade catalítica elevada, de copolímeros de etileno e de butadieno cujas unidades provenientes do butadieno compreendem encadeamentos 1,2-ciclo-hexano.

[014] Em conhecimento dos requerentes, notar-se-á que este complexo metaloceno boroidreto de um lantanídeo, de acordo com a invenção, permitiu pela primeira vez a síntese de um copolímero de pelo menos um olefina e de pelo menos um dieno conjugado que comporta encadeamentos 1,2-ciclo-hexano, quando é utilizado em associação com um co-catalisador de alquilação escolhido no grupo constituído por um alquil magnésio, um alquil lítio, um reagente de Grignard e uma mistura de um alquil lítio e de um alquil alumínio.

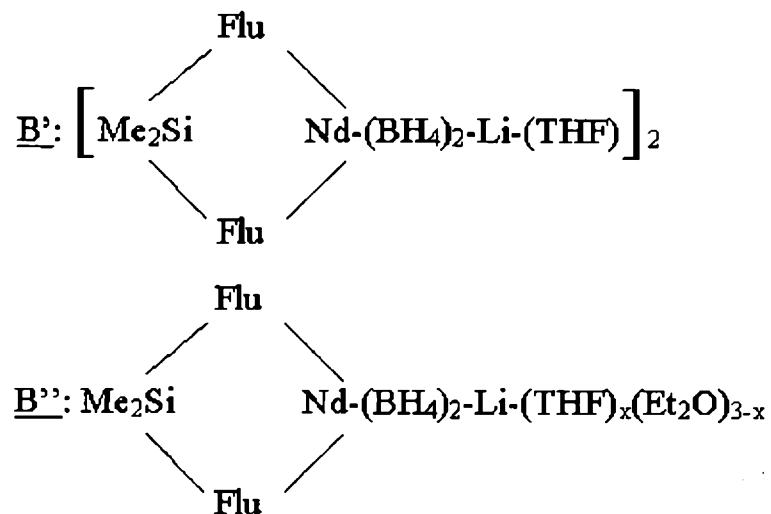
[015] Como isso surgem fórmulas A e B acima, notar-se-á que este complexo metaloceno de lantanídeo de acordo com a invenção (igualmente denominado "lantanidoceno" pelo especialista) inclui especificamente, por um lado, dois grupos fluorenila e boroidreto ligados ao lantanídeos e, por outro lado, o metal alcalino L, de preferência o lítio, associado à molécula de solvente complexante N que é, de preferência, constituída de tetraidrofurano (THF).

[016] De preferência, Cp<sub>1</sub> e Cp<sub>2</sub> são cada um constituído de um mesmo grupo fluorenila não substituído que responde à fórmula C<sub>13</sub>H<sub>9</sub> ou C<sub>13</sub>H<sub>8</sub> para as fórmulas A ou B, respectivamente.

[017] Igualmente a título preferencial, estas fórmulas A e B são tais que x é igual a 1 e p é igual a 2, o complexo de acordo com a invenção sendo então um dímero nos dois casos.

[018] De acordo com um modo de realização particularmente vantajoso da invenção, o referido complexo responde especificamente à fórmula B, sendo neste caso de tipo com ponte via a ponte de fórmula  $MR_1R_2$ , na qual o elemento M é de preferência o silício e  $R_1$  e  $R_2$  são vantajosamente um grupo metila.

[019] Ainda mais vantajosamente, o referido complexo de acordo com a invenção responde a uma das fórmulas:



onde Flu representa um grupo fluorenila não substituído de fórmula  $C_{13}H_8$  no complexo  $B'$ , ou substituído por um grupo alquila que compreende de 1 a 20 átomos de carbono no grupo  $B''$ , onde Me representa um grupo metila, onde Si é o silício, Nd o neodímio, Li o lítio,  $\text{Et}_2\text{O}$  é um éter e x um número inteiro que vai de 0 a 3.

[020] De acordo com outra característica vantajosa da invenção, o referido complexo é isolável ao estado de monocristais, o que permite notadamente analisá-lo pela técnica de difração dos raios X (ver o anexo 1 . anexo) para a obtenção de dados cristalográficos. Mais precisamente, os requerentes puderam estabelecer que estes monocristais do complexo  $B'$  de acordo com a invenção são arranjados de acordo com um sistema de rede monoclinico.

[021] O referido complexo de acordo com a invenção é obtido vantajosamente por um processo de preparação que compreende a reação de um sal de ligante de fórmula  $P\text{-Cp}_1\text{Cp}_2\text{-L}_2$  e de um tris(boroidreto) de lantanídeo  $\text{Ln}$  dissolvido no referido solvente complexante e de fórmula  $\text{Ln}(\text{BH}_4)_3\text{N}_3$ .

[022] De preferência, em relação com a fórmula  $B'$  de acordo com a invenção, o referido sal de ligante responde à fórmula  $\text{Me}_2\text{SiFlu}_2\text{-Li}_2$  e o referido tris(boroidreto) de lantanídeo responde à fórmula  $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$ .

[023] De acordo com um modo de realização da invenção, este processo de preparação compreende o escoamento à temperatura ambiente do referido sal de ligante dissolvido em um outro solvente, tal como o éter dietílico, sobre a referida solução de tris(boroidreto) de lantanídeo no estado dissolvido neste outro solvente, a agitação à temperatura ambiente da solução, a filtração da solução agitada, a concentração da filtração e/ou secagem do complexo, a eventual adição de um mal solvente ao concentrado a fim de fazer precipitar o complexo.

[024] Um sistema catalítico, de acordo com a invenção, compreende, por um lado, o referido complexo metalloceno boroidreto de um lantanídeo tal como foi definido acima e, por outro lado, o referido co-catalisador escolhido no grupo constituído por um alquil magnésio, um alquil lítio, um reagente de Grignard e uma mistura de um alquil lítio e de um alquil alumínio.

[025] Vantajosamente, o referido co-catalisador é o butiloctil magnésio.

[026] Como indicado acima, este sistema catalítico de acordo com a invenção permite vantajosamente copolimerizar várias olefinas, tais como mono-olefinas e diolefinas, o que não permitia nenhum sistema catalítico

da arte anterior à base de um complexo metalloceno de tipo boroidreto de lantanídeo.

[027] Notar-se-á igualmente que o referido complexo metalloceno boroidreto de lantanídeo confere ao sistema catalítico de acordo com a invenção uma atividade catalítica ainda mais elevada para a copolimerização de uma mono-olefina, tal como o etileno, e de um dieno conjugado, tal como o butadieno, que aquela procurada pelo complexo metalloceno halogenado do documento pré-citado WO-A-2004/035639 para a mesma reação de copolimerização.

[028] Um processo de copolimerização de acordo com a invenção, de pelo menos dois monômeros olefinico, tal como uma mono-olefina e/ou uma diolefina, compreende uma reação do referido sistema catalítico na presença dos referidos monômeros e, de preferência, esta reação é colocada em suspensão ou em solução, em um solvente hidrocarboneto, tal como o tolueno, e a uma temperatura compreendida entre -20<sup>0</sup>C e 120<sup>0</sup>C.

[029] Esta reação pode ser realizada sob uma pressão variável, de preferência que vai de 1 bar a 50 bars e, igualmente a título preferencial, a uma temperatura de preferência compreendida entre 20<sup>0</sup>C e 90<sup>0</sup>C.

[030] A título preferencial, o processo de copolimerização compreende:

(I) a preparação prévia do sistema catalítico fora do meio de polimerização fazendo reagir o referido complexo com o referido cocatalisador, e depois

(ii) a reação do sistema catalítico obtido em (I) na presença dos monômeros a polimerizar.

[031] Em variante, notar-se-á, contudo, que o sistema catalítico poderia ser formado *in situ* no meio de polimerização. De acordo com um exemplo

particularmente vantajoso de realização da invenção, este processo compreende a copolimerização do etileno e do butadieno para a obtenção de um copolímero etileno/butadieno no qual:

- a razão molar de unidades provenientes do butadieno é vantajosamente superior a 10% e, ainda mais vantajosamente, igual ou superior a 25%, e na qual
- as unidades provenientes do butadieno compreendem encadeamentos cílicos sob a forma de 1,2-ciclo-hexano, para além dos encadeamentos usuais trans-1,4 e 1,2 (vinílicos).

[032] Vantajosamente, a razão molar dos encadeamentos 1,2-ciclohexano nas unidades do referido copolímero que são provenientes do butadieno é igual ou superior a 20% e, ainda mais vantajosamente, igual ou superior a 25%. Notar-se-á que em certos casos, esta taxa de encadeamentos 1,2-ciclo-hexano pode mesmo ser superiores a 35%.

[033] De acordo com outra característica da invenção, utiliza-se uma relação molar (co-catalisador/complexo) inferior ou igual a 10, e vantajosamente inferior ou igual a 5, para a obtenção de uma massa molecular média em número Mn do referido copolímero que é igual ou superior a 50.000 g/mol.

[034] Ainda mais vantajosamente, esta relação molar (co-catalisador/complexo) é escolhida inferior ou igual a 2 e a copolimerização é realizada sob uma pressão igual ou superior a 8 bars, por exemplo, igual a 10 bars, para a obtenção de uma massa molecular média em número Mn do referido copolímero que é igual ou superior a 200.000 g/mol.

[035] Um copolímero de etileno e de butadieno de acordo com a invenção, que é suscetível de ser obtido pelo processo de copolimerização definido acima, apresenta ao mesmo tempo vantajosamente:

- a) uma razão molar de unidades provenientes de butadieno que é igual ou superior a 25%, e
- b) uma razão molar de encadeamentos 1,2-ciclo-hexano nas referidas unidades provenientes de butadieno que é igual ou superior a 25%.

[036] De acordo com outra característica da invenção, este copolímero de etileno e butadieno apresenta, para além das duas características a) e b) pré-citadas, uma massa molecular média em número  $M_n$  igual ou superior a 30.000 g/mol.

[037] Vantajosamente, estes copolímeros de acordo com a invenção apresentam, além disso, um índice de polimolecularidade  $I_p$  que é inferior a 3,5 e, ainda mais vantajosamente, inferior ou igual a 2,5. A exemplo das massas moleculares  $M_n$ , os índices de polimolecularidade  $I_p$  foram determinados na presente descrição por cromatografia de exclusão esteárica (ver o anexo 2).

[038] Os copolímeros de acordo com a invenção apresentam de preferência uma temperatura de transição vítreia  $T_g$  que é inferior a  $-10^0\text{C}$ . Mais precisamente, estes copolímeros podem, por exemplo, apresentar uma temperatura  $T_g$  compreendida entre  $-20^0\text{C}$  e  $-50^0\text{C}$ . Esta temperatura  $T_g$  é medida na presente descrição pela técnica de Calorimetria com varredura diferencial "DSC" (Differential Scanning Calorimetry). Mais precisamente, estas análises térmicas foram efetuadas sobre um Calorímetro "SETARAM 131". As amostras sofreram duas subidas em temperatura de  $-100^0\text{C}$  a  $100^0\text{C}$  à velocidade de  $10^0\text{C}.\text{min}^{-1}$ . Os dados da segunda subida em temperatura foram utilizados para determinar as propriedades térmicas dos polímeros.

[039] As características pré-citadas da presente invenção, bem como outras, serão compreendidas melhor à leitura da descrição seguinte de vários exemplos de realização da invenção, a referida descrição sendo realizada em referência aos desenhos em anexo, dentre os quais:

[040] A fig. 1 ilustra a fórmula química desenvolvida de umcomplexo metaloceno boroidreto de um lantanídeo de acordo com a invenção,

[041] A fig. 2 ilustra os diversos encadeamentos que caracterizam a inserção das unidades provenientes do butadieno em um copolímero de etileno e de butadieno preparado de acordo com a invenção através do complexo da fig. 1,

[042] As figs. 3 e 4 ilustram cada uma a estrutura dos monocristais, observada por difração dos raios X, que caracteriza o complexo de acordo com a invenção da fig. 1.

[043] A fig. 5 é um espectro RMN  $^1\text{H}$  relativo ao complexo de acordo com a invenção da fig. I onde somente os altos campos são representados (o sinal relativo aos  $\text{BH}_4$  não é representado e aparece para 100 ppm).

[044] A fig. 6 ilustra a fórmula química desenvolvida de um outro complexo metaloceno boroidreto de lantanídeo de acordo com a invenção.

[045] As fig. 7 e 8 ilustram cada uma a estrutura dos monocristais observada por difração dos raios X, que caracteriza o complexo de acordo com a invenção da fig. 6 (os átomos de carbono dos éteres foram omitidos da representação para uma melhor clareza).

[046] Para todos os exemplos seguintes, operou-se sob argônio e previamente secou-se os solventes utilizados por reação com sódio seguida de uma destilação, ou ainda sobre uma peneira molecular de 3 Å sob varredura de argônio.

[047] Analisou o conjunto dos complexos metallocenos sintetizados abaixo por RMN <sup>1</sup>H no THF-d8 à temperatura de 22°C, utilizando um espectrômetro "BRUKER DRX 300" a frequência de 300 MHz e, além disso, 10 para o complexo boroidreto de acordo com a invenção, pela técnica de difração dos raios X descrita no anexo 1.

[048] Determinou-se a microestrutura de cada copolímero obtido nestes exemplos pelas técnicas de RMN <sup>1</sup>H e de RMN <sup>13</sup>C. Utilizou para esse efeito um espectrômetro de denominação "BRUKER DRX 400", a 15 frequências de 400 MHz para a técnica de RMN <sup>1</sup>H e de 100,6 MHz para aquela de RMN <sup>13</sup>C. A aquisição dos espectros foi efetuada através de uma sonda "QNP" de 5 mm à temperatura de 363 K. Utilizou-se a título de solvente uma mistura tetracloroetileno/perdeuterobenzeno (relação em volume 2:1).

1) Síntese de um complexo 1 de tipo metalloceno boroidreto de lantanídeo de acordo com a invenção de fórmula



a) Sintetizou um sal de fórmula  $\text{Me}_2\text{SiFlu}_2\text{Li}_2$  (Me e Flu sendo respectivamente um grupo metila e um grupo fluorenila não substituído), como descrito no documento de patente EP-A-1 092.731.

[049] Para esse efeito, sintetizou-se inicialmente um composto de fórmula  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_{13}\text{H}_9)_2$ . Para este efeito, agitou-se com refluxo no THF e durante uma noite 18 mmol de  $\text{C}_{13}\text{H}_{10}$  e 18 mmol de hidreto de sódio. Acrescentou em seguida a esta mistura 8,1 mmol de  $\text{Cl}_2\text{SiMe}_2$ , e depois agitou-se a solução obtida durante 3 horas e à temperatura ambiente. Em seguida evaporou-se uma parte do THF, e depois acrescentou-se o heptano. Hidrolisou-se a fase orgânica obtida e a extraiu várias vezes por uma solução aquosa saturada em  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . E depois se evaporou o solvente e, após secagem a vácuo a 60°C do extrato, recuperou-se finalmente o referido composto de fórmula  $\text{MeSi}(\text{C}_{13}\text{H}_9)_2$ .

[050] Em seguida agitou-se à temperatura ambiente, durante uma noite no tolueno e depois durante 3 horas a 50ºC, 4,4 mmol deste composto de fórmula  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_{13}\text{H}_9)_2$  e 13 mmol de BuLi. Obteve-se um precipitado constituído de um sal que responde a fórmula  $\text{Me}_2\text{SiFlu}_2\text{Li}_2$ , que se lavou ao heptano e depois que se secou a vácuo.

b) sintetizou-se, além disso, o boroidreto neodímio de fórmula  $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$ , como descrito no artigo de S. M. Cendrowski-Guillaume, G. Le Gland, M. Nierlich, M. Efritikhine, *Organometallics* 2000, 19, 5654-5660.

c) Então sintetizou o complexo I de acordo com a invenção da seguinte maneira.

[051] Colheu à temperatura ambiente 515 mg (1,3 mmol) do sal  $\text{Me}_2\text{SiFlu}_2\text{Li}_2$ , dissolvido em 75 ml de éter dietílico, sobre uma solução que contém 521 mg de  $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$  (1,3 mmol) dissolve em 75 ml de éter dietílico.

[052] Agitou-se a solução obtida durante 12 horas à temperatura ambiente, filtrou-a e depois se concentrou o filtrado obtido até um volume total de 125 ml. Em seguida, colheu-se 200 ml de pentano sob agitação. Após aparecimento de uma perturbação difusa, parou-se a agitação.

[053] Cristais vermelhos escuros (360 mg, 0,56 mmol) formaram-se após 12 horas em repouso.

[054] Assim, esta reação à temperatura ambiente conduziu ao complexo I de neodímio de acordo com a invenção de fórmula bruta  $[\text{Me}_2\text{SiFlu}_2\text{Nd}(\text{BH}_4)_2\text{Li}(\text{THF})]_2$ , a fórmula desenvolvida sendo ilustrada na fig. 1. Isolou-se este complexo I sob forma de monocristais com um rendimento de 45%.

[055] Caracterizou estes monocristais do complexo 1 por difração dos raios X e por RMN  $^1\text{H}$ , como é ilustrado nas figs. 3 e 4 e no anexo 1, que indica notadamente que estes monocristais são arranjados de acordo com o sistema de rede monoclinica.

[056] Como isso surge da caracterização por difração dos raios X (Fig. 3 e Fig. 4), o complexo 1 de acordo com a invenção -de fórmula bruta  $[\text{Me}_2\text{SiFlu}_2\text{Nd}(\text{BH}_4)_2\text{Li}(\text{THF})]_2$  se apresenta sob forma de um dímero.

[057] A massa molar M1 do dímero é igual a 1279,10 g.mol $^{-1}$ . A análise por RMN  $^1\text{H}$  do próton confirma a estrutura deste complexo 1 e propôs a seguinte atribuição para este complexo 1:

(THF-d8, 22°C): 97,5 ppm, 8H, BH4; 13,15 ppm, 6H, Si (CH $_3$ ) $_2$ ; 5 ppm, 4H, Flu; -2,35 ppm, 2\*4H, Flu.

2) Síntese de um complexo 2 "testemunha" do estado anterior da técnica de tipo metalloceno halogenado de lantanídeo de fórmula  $[\text{Me}_2\text{SiF}_1\text{u}_2]\text{NdCl}$ :

[058] Colheu-se à temperatura ambiente 1090 mg (2,8mmol) de  $\text{Me}_2\text{SiFlu}_2\text{Li}_2$ , dissolvido em 50 ml de THF, sobre uma solução que contém 620 mg (2,5 mmol) de NdCl $_3$  em 100 ml de THF (a suspensão de NdCl $_3$  foi, previamente, aquecida em refluxo durante 12 horas). Levou-se a mistura ao refluxo durante 12 horas, e depois se evaporou o solvente. Extraiu-se o produto ao tolueno e eliminou-se um sal por filtração. Obtiveram-se 1390 mg (2,4 mmol) de complexo bruto após evaporação do filtrado, o cloro ( $\mu$ -dimetilsilil)bis( $\eta^5$ -fluorenila) neodímio de fórmula  $[\text{Me}_2\text{SiFlu}_2]\text{NdCl}$  e de massa molar M = 566,27 g/mol.

[059] Esta reação necessitou levar o meio reacional ao refluxo e conduziu ao complexo 2 isolado sob forma de um produto bruto. A análise por difração dos raios X deste complexo 2 não foi possível, pois monocristais não puderam

ser obtidos para este complexo 2. Em função do paramagnetismo do neodímio, nenhum sinal relativo ao complexo 2 pôde ser observado por RMN <sup>1</sup>H que seja no THF-d8 ou na piridina-d5.

3) Ensaios de copolimerização à baixa pressão (pressão inicial = 4 bars):

[060] Utilizou-se cada um destes dois complexos 1 e 2 em associação com o butiloctil magnésio ("BOMAG" em abreviação) a título de co-catalisador de alquilação, para a copolimerização do etileno e do butadieno. Preparou cada sistema catalítico 1 e 2 - respectivamente de acordo com a invenção e "testemunha"-procedendo a uma ativação prévia do complexo 1 ou 2 correspondente pelo co-catalisador "BOMAG", de acordo com uma relação molar (co-catalisador Mg/complexo Nd) variável de 1, 9 a 10,4, a duração de ativação sendo:

- de 15 min para os ensaios 3-1, 3-2, 3-3 e 3-6,
- de 12 h para o ensaio 3-4, e
- de 1 h para o ensaio 3-5.

[061] As polimerizações aconteceram em um reator de vidro de 250 ml, em 200 ml de tolueno a uma temperatura de 80<sup>0</sup>C e a uma pressão inicial de 4 bars. Introduziu-se os monômeros no meio sob forma de mistura gasosa a 30% de butadieno.

[062] Após um tempo t (min) de reação, a copolimerização é parada por resfriamento e desgaseificação do reator, e depois o copolímero é obtido por precipitação no metanol. Após secagem, obtém-se uma massa m (g) de copolímero.

[063] Os resultados dos diferentes ensaios são relatadas nas tabelas 1 a 3 abaixo.

Tabela 1: condições de polimerização

Ensaios	Complexo	complexo em mg	[Nd] em $\mu\text{mol.l}^{-1}$	[Mg] em $\mu\text{mol.l}^{-1}$	[Mg]/[Nd]	Massa copolímero m em g	Duração em min
3-1	1	10,0	78	266	3,4	1,10	60
3-2	1	26,9	210	1064	5,1	11,00	180
3-3	1	13,1	102	1064	10,4	7,5	180
3-4	1	13,0	102	1064	10,4	7,8	180
3-5	1	27,7	217	418	1,9	12,6	180
3-6	2 controle	33,0	194	388	2	8,50	240

**Tabela 2: Atividades dos complexos e macroestrutura dos copolímeros**

Ensaios	Atividade em $\text{g.mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$	Atividade em $\text{g.g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$	$\text{Mn em g.mol}^{-1}$	PI	$^\circ \text{em c}$
3-1	70 500	110	50 800	2,59	-40,2
3-2	87 300	136	46 150	1,60	-36,0
3-3	122 550	191	33 300	1,68	-35,3
3-4	127 450	200	37 400	1,69	-37,1
3-5	96 800	152	74 850	1,54	-33,0
3-6 controle	36 500	64	110 000	2,30	-37,0

onde as colunas expressas em  $\text{g.mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$  em  $\text{g.g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$  indicam o número de gramas de copolímero obtido por mol (respectivamente por grama) 5 de complexo e por hora, constituindo assim indicadores da atividade catalítica dos complexos I e 2.

**Tabela 3: Caracterização por RMN  $^{13}\text{C}$  da microestrutura dos copolímeros**

Ensaios	% molar unidades butadieno	% molar encadeamentos 1,4-trans	% molar encadeamentos	% molar encadeamentos 1,2-ciclo-hexano
3-2	26,7	31,8	35,2	33,0
3-3	28,0	32,3	38,9	28,8
3-4	28,4	32,1	38,8	29,1
3-5	25,3	31,9	31,9	36,1
3-6 controle	19,3	28,9	27,9	43,2

[064] A fig. 2 ilustra de maneira esquemática os diversos encadeamentos observados para a inserção das unidades butadieno nos copolímeros etileno/butadieno assim preparados.

[065] Diante da tabela 2, parece que o complexo 1 metaloceno boroidreto de lantanídeo de acordo com a invenção, uma vez alquilado pelo co-catalisador, apresenta uma atividade catalítica em g.g<sup>-1</sup>.h<sup>-1</sup> muito superior àquela do complexo 2 "testemunha", que é, pelo menos, duplicada sensivelmente, ou mesmo triplicada (cf. ensaios 3-3 e 3-4) em comparação daquela deste complexo "testemunha" de tipo metaloceno halogenado de lantanídeo (cf. ensaio 3-6).

[066] Diante da tabela 3, parece que este complexo I de acordo com a invenção permite obter copolímeros etileno/butadieno nos quais as unidades provenientes do butadieno estão presentes de acordo com uma razão molar superior a 25% e compreendem encadeamentos 1,2-ciclo-hexano, unidades provenientes do butadieno, de acordo com uma razão molar relativamente elevada que é igual ou superior a 25%, ou mesmo a 30%.

[067] Assim, o ensaio 3-4 de acordo com a invenção conduz à obtenção de um copolímero que comporta 28,4% de unidades provenientes de butadieno, do qual 29,1% de encadeamentos 1,2-ciclo-hexano, com uma atividade catalítica de 200 g.g<sup>-1</sup>.h<sup>-1</sup> para o complexo 1 utilizado contra apenas 64 g.g<sup>-1</sup>.h<sup>-1</sup> para o complexo 2 "testemunha".

[068] Além disso, o ensaio 3-5 de acordo com a invenção mostra que é possível obter uma massa molar média em número Mn relativamente elevada para o copolímero de etileno/butadieno (superior a 70.000 g/mol) escolhendo uma relação molar (co-catalisador/complexo) inferior a 2.

4) Ensaios de copolimerização à pressão elevada (pressão inicial = 10 bars):

[069] Utilizou-se cada um dos dois complexos I e 2 em associação com o "BOMAG" a título de co-catalisador de alquilação e de acordo com uma mesma relação molar (co-catalisador Mg/complexo Nd) igual a 2, para a copolimerização do etileno e do butadieno. Preparou-se cada sistema catalítico 1 e 2 - respectivamente de acordo com a invenção e "testemunha" - procedendo a uma ativação prévia do complexo 1 ou 2 que corresponde pelo co-catalisador "BOMAG" durante uma duração de 15 min.

[070] As polimerizações aconteceram em um reator metálico em aço inoxidável de 1 litro, 600 ml de tolueno a 80°C e a uma pressão inicial de 10 bars. Introduziram-se os monômeros butadieno e etileno ("Bd" e "E" em abreviação, respectivamente) no meio fazendo variar a fração de butadieno na mistura gasosa de alimentação ("alim" em abreviação).

[071] Os resultados dos diferentes ensaios são relatados nas tabelas 4 a 6 abaixo.

Tabela 4: Condições de polimerização

Ensaios	Complexo	complexo em mg	[Nd] em $\mu\text{mol.l}^{-1}$	Bd em g	E em g	% Bd alim.	Massa copolímero m em g	Duração de polim.
4-1	1	33,3	87	8,1	24,95	14,4	25,6	
4-2	1	34,0	88	22,6	24,35	32,5	31,7	2h 45
4-3	2 controle	22,0	65	8	25	14	5,9	3h 00
4-4	2 (controle)	47,2	138	18	-25	30	15,8	2h 20

Tabela 5: Atividades dos complexos e macroestrutura dos copolímeros:

Ensaios	Atividade em $\text{g.mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$	Atividade em $\text{g.g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$	Mn em $\text{g.mol}^{-1}$	PI	Tg em °C
4-1	492 300	769	297 000	3,16	-36,0
4-2	217 500	339	281 000	1,92	-45,6
4-3 controle	50 400	89	378 600	2,8	-43
4-4 (controle)	81 600	143	70 700	2,0	-45,7

onde as colunas expressas em  $\text{g.mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$  e  $\text{g.g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$  indicam igualmente o número de gramas de copolímero obtido por mol (respectivamente por grama)

de complexo e por hora, constituindo assim indicadores da atividade catalítica dos complexos 1 e 2.

Tabela 6: Caracterização por RMN  $^1\text{H}$  da microestrutura dos copolímeros

Ensaios	% Molar de Bd em alimentação	%Molar de Bd em co olímero	% molar encadeamentos 1,4-trans %	% molar encadeamentos	% molar encadeamentos 1,2-ciclo-hexano
4-1	14,4	12,9	25,3	39,6	35,1
4-2	32,5	30,8	29,6	50,3	20,2
4-3 controle	14	20	26,7	44,5	28,8
4-4 controle	z 30	30,4	27,8	53,5	18,7

[072] Diante da tabela 5, parece que o complexo 1 metaloceno boroidreto de lantanídeo de acordo com a invenção, uma vez alquilado pelo co-catalisador, apresenta uma atividade catalítica em  $\text{g.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$  muito superior àquela do complexo 2 "testemunha", que é mais do que duplicada, até mais do que quintuplicada (cf. ensaios 4-1 e 4-2) em comparação daquela deste complexo "testemunha" de tipo metaloceno halogenado de lantanídeo (cf. ensaios 4-3 e 4-4).

[073] Diante da tabela 6, parece que este complexo 1 de acordo com a invenção permite obter copolímeros etileno/butadieno nos quais as unidades provenientes do butadieno estão presentes de acordo com uma razão molar superior a 10%, ou mesmo a 30%, e compreendem sempre encadeamentos 1,2-ciclo-hexano de acordo com uma razão molar relativamente elevada que é superior a 20%, ou mesmo 30%.

[074] Assim, o ensaio 4-2 de acordo com a invenção conduz à obtenção de um copolímero que comporta 30,8% de unidades provenientes do butadieno, do qual 20,2% de encadeamentos 1,2-ciclo-hexano, com uma atividade catalítica de  $339 \text{ g.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$  para o complexo I utilizado contra apenas  $143 \text{ g.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$  para o complexo 2 "testemunha" testado ao ensaio 4-4 realizado em condições de

polimerização similares àquelas do ensaio 4-2, devido a uma alimentação de butadieno de cerca de 30% (cf. tabela 4).

[075] Notar-se-á igualmente que estas polimerizações à elevada pressão (10 bars), associadas a uma relação molar (co-catalisador Mg/complexo Nd) reduzida (igual a 2) permitem ao complexo I da invenção conferir ao copolímero obtido ao ensaio 4-2 uma massa molar Mn (superior a 281.000 g/mol) muito superior àquela procurada pelo complexo 2 "testemunha" (70 700 g/mol) nas condições similares do ensaio 4-4.

[076] Em conclusão, o complexo 1 metaloceno boroidreto de lantanídeo de acordo com a invenção permite preparar copolímeros do etileno e do butadieno que apresentam motivos 1,2-ciclo-hexano com atividades catalíticas muito elevadas, que são as mais importantes conhecidas até o momento pelo que sabem os requerentes.

5) Ensaio de homopolimerização à baixa pressão (pressão inicial = 4 bars)

[077] Utilizou o complexo 1 em associação com o butiloctil magnésio ("BOMAG" em abreviação) a título de co-catalisador de alquilação, para a polimerização do etileno. Preparou-se o sistema catalítico de acordo com a invenção procedendo a uma ativação prévia do complexo 1 pelo cocatalisador "BOMAG", de acordo com uma relação molar (co-catalisador Mg/complexo Nd) de 10,4, a duração de ativação de 15 min.

[078] A polimerização aconteceu em um reator de vidro de 250 ml, em 200 ml de tolueno a uma temperatura de 80 °c e a uma pressão de 4 bars.

[079] Após 25 minutos de reação, a polimerização é parada por resfriamento e desgaseificação do reator, e depois o polímero é obtido por precipitação no metanol. Após secagem, obtém-se 7,1 g de polietileno, tendo um Mn = 7700 g/mol-1 e um índice de polimolecularidade Ip = 1,98.

Ensaios	Complexo	Complexo em mg	[Nd] gmol.l <sup>-1</sup>	[Mg] em gmol.l <sup>-1</sup>	[Mg]/[Nd]	Massa copolímero m em g	Duração em min
5-1	1	13,1	102	1065	10,4	7,1	25

[080] O complexo I metaloceno boroidreto de lantanídeo de acordo com a invenção, uma vez alquilado pelo co-catalisador, apresenta uma atividade catalítica em g.mol-1 .h-1 de 831900 g.mol-1 .h<sup>-1</sup>.

6) Síntese de um complexo 3 de tipo metaloceno boroidreto de um lantanídeo de acordo com a invenção de fórmula  $\text{Me}_2\text{SiFlu}'_2\text{Nd}(\text{BH}_4)_2\text{Li}(\text{éter})_3$  ( $\text{Flu}' = 2,7\text{-}^1\text{Bu}_2\text{C}_{13}\text{H}_6$ )

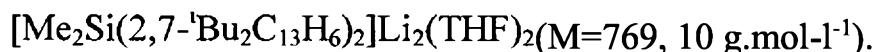
a) sintetizou-se um sal de fórmula  $[\text{Me}_2\text{SiFlu}'_2]\text{Li}_2(\text{THF})_2$  ( $\text{Me}$  e  $\text{Flu}'$  sendo respectivamente um grupo metila e o ligante 2,7diterciobutilfluorenila).

[081] Para esse efeito, sintetizou-se inicialmente um composto de fórmula  $[2,7\text{-}^1\text{Bu}_2\text{C}_{13}\text{H}_7][\text{Li}]$ . Colheu-se 17,8 ml de uma solução de BuLi (1, 6M, 28,4 mmol) sobre uma solução de 2,7-<sup>1</sup>Bu<sub>2</sub>C<sub>13</sub>H<sub>8</sub> (7,54 g, 27,1 mmol) no tolueno (50 ml). A mistura foi agitada 15 horas à temperatura ambiente e depois levada a 60°C durante 2 horas. O sal que precipita é recuperado por filtração.  $[2,7\text{-}^1\text{Bu}_2\text{C}_{13}\text{H}_7][\text{Li}]$  é, em seguida, lavado ao heptano, e depois secado a vácuo (5,88g, 76%).

[082] 3,64 g [de  $2,7\text{-}^1\text{Bu}_2\text{C}_{13}\text{H}_7][\text{Li}]$  (12,8 mmol) são dissolvidos no THF (150 ml). A solução é resfriada a -50°C e depois SiMe<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> é adicionado (6,4 mmol). A mistura é trazida à temperatura ambiente, e depois é agitada 15 horas. O THF é evaporado e depois o produto é extraído com 50 ml de tolueno. O solvente é evaporado para dar um sólido bege de fórmula  $\text{Me}_2\text{Si}(2,7\text{-}^1\text{Bu}_2\text{C}_{13}\text{H}_7)_2$ . O composto  $\text{Me}_2\text{Si}(2,7\text{-}^1\text{Bu}_2\text{C}_{13}\text{H}_7)_2$  é, em seguida, dissolvido em 50 ml de THF. A solução é resfriada a 0°C e depois 8,0 ml de uma solução de BuLi (1,6 M, 12,8 mmol) é adicionada. A mistura é trazida à

temperatura ambiente, e depois é agitada 15 horas. O THF é evaporado e o produto é lavado ao heptano frio. Obtém-se 4.8 g de sal dilitiado  $[\text{Me}_2\text{Si}(2,7\text{-}^1\text{Bu}_2\text{C}_{13}\text{H}_6)_2]\text{Li}_2(\text{THF})_2$  (97%).

[083] O produto foi caracterizado por RMN do próton e sua fórmula bruta é:



As atribuições são:

RMN  $^1\text{H}$  (THF-d8, 22°C): 0,96 ppm (s, 6H, SiMe<sub>2</sub>); 1,39 ppm(s, 36H, *t*-Bu); 1,78 e 3,62 ppm (m, 2\*8H, 2\*THF); 6,65 ppm (d, *J* = 8 Hz, 4H, FluH); 7,78 ppm (d, *J*-8 Hz, 4H, FluH); 8,02 ppm (s, 4H, FluH).

b) sintetizou-se, além disso, o boroidreto de neodímio de fórmula  $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$ , como descrito no artigo de S. M. CendrowskiGuillaume, G. Le Gland, M. Nierlich, M. Efritikhine, *Organometallics* **2000**, 19, 5654-5660.

c) Então sintetizou o composto 3 de acordo com a invenção da seguinte ,maneira:

[084] Colheu-se à temperatura ambiente o sal  $[\text{Me}_2\text{Si}(2,7\text{-}^1\text{Bu}_2\text{C}_{13}\text{H}_6)_2]\text{Li}_2(\text{THF})_2$  (6,4 mmol) dissolvido em 75 ml de THF sobre uma solução que contém 2,59 g (6,4 mmol) de  $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$  dissolvidos em 75 ml de THF. A mistura é mantida sob agitação durante 15 horas e depois o solvente é evaporado. Um resíduo de cor marrom-avermelhado é obtido. Adiciona-se em seguida o éter dietílico (175 ml). A solução obtida é filtrada e depois o filtrado é concentrado até um volume total de cerca de 75 ml (aparecimento de uma perturbação). Adiciona-se então sob agitação 75 ml de pentano. A agitação é cortada e se deixa a solução repousar. Cristais se formam assim como um óleo. Toma-se o sobrenadante e o seca longamente a vácuo. Obtém-se um resíduo sólido misturado à cristais. (2,45 g).

[085] Assim, esta reação à temperatura ambiente conduziu ao complexo 3 de neodímio de acordo com a invenção de fórmula bruta  $[Me_2Si(Flu')_2Nd(BH_4)_2Li(\text{éter})_3]$ , a fórmula desenvolvida sendo ilustrada na figura 6.

[086] Caracterizou-se os monocristais do complexo 3 por difração dos raios X, como é ilustrado nas figuras 7 e 8, que indica notadamente que os cristais são arranjados de acordo com o sistema de rede triclinico. O complexo 3 de acordo com a invenção se apresenta, além disso, sob a forma monômero e a malha elementar contém dois complexos cristalográficamente independentes.

[087] Sua massa molar  $M_3$  é compreendida entre 1008 e 1012  $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$  se as moléculas de éter da estrutura forem do THF, do éter dietílico ou uma mistura dos dois.

#### 7) Ensaios de copolimerização à baixa pressão

[088] Utilizou-se o complexo 3 em associação com o butiloctilmagnésio ("BOMAG" em abreviação) a título de co-catalisador de alquilação, para a copolimerização do etileno e do butadieno. Preparou-se cada sistema catalítico 3 procedendo a uma ativação prévia do complexo 3 pelo co-catalisador "BOMAG", de acordo com uma relação molar (cocatalisador  $Mg/\text{complexo Nd}$ ) igual a 5, a duração de ativação sendo de 15 min para o conjunto dos ensaios 7-1 a 7-5.

[089] As polimerizações aconteceram em um reator de vidro de 250 ml, em 200 ml de tolueno à temperatura de  $80^{\circ}\text{C}$  e a uma pressão inicial de 4 bars ou 2 bars no caso do ensaio 6-5. Introduziram-se os monômeros no meio sob forma de misturas gasosas que compreendem 10, de 20 e 30% de butadieno.

[090] Após um tempo  $t$  (min) de reação, a polimerização é parada por resfriamento e desgaseificação do reator, e depois o copolímero é obtido por precipitação no metanol. Após secagem, obtém-se uma massa  $m$  (g) de polímero.

Tabela 7: Condições de polimerização (complexo 3)

Ensaios	Complexo em mg	[Complexo] em $\text{gmol.l}^{-1}$	[Mg] em $\text{gmol.l}^{-1}$	%Bd alim.	P final em bar	Massa copolímero m em g	Duração de polim
7-1	50,0	247	1235	30	2,8	7,61	4h 00
7-2	49,6	246	1230	30	2,7	7,66	4h 00
7-3	54,4	269	1345	20	4	9,74	2h 10
7-4	51,8	256	1280	10	4	9,19	1h 40
7-5	55,0	272	1370	10	2	8,90	6h 20

Tabela 8: Atividades do complexo 3 e macroestrutura dos copolímeros

Ensaios	Atividade em $\text{g.mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$	Atividade em $\text{g.g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$	Mn em $\text{g.mol}^{-1}$	PI	Tg em $^{\circ}\text{C}$
7-1	38 400	38	31 600	1,69	-28,3
7-2	38 900	39	29 550	1,50	-28,2
7-3	83 300	82	26 950	1,52	-35,7
7-4	107 300	106	11 885	1,65	-33,6
7-5	25 750	26	1 600	1,56	

Tabela 9: Caracterização por RMN  $^{13}\text{C}$  da microestrutura dos copolímeros

Ensaios	% molar unidades Bd em alim.	% molar unidades Bd em copolímero	% mol. encad. 1,4-trans	% mol. encad. 1,2	% mol. encad. Ci-1,2-T	% mol. encad. Ci-1,2-C	Mol. encad. Ci-1,4
7-1	30	32.1	21.5	57.5	19.0	1.9	*
7-3	20	21.6	19.2	32.8	34.3	4.2	9.6
7-4	10	12.8	17.5	20.2	41.9	5.5	14.7
7-5	10	10.2	25.4	7.6	45.9	5.2	15.9

\* o sinal  $\alpha\text{Ci-1,4}$  não pôde ser integrado devido a sua fraca intensidade e superposição de novos pequenos sinais. Pode-se considerar que a taxa das

unidades 1,4-ciclo-hexano representa menos de 5% das unidades butadieno inseridas.

[091] Na tabela 9:

Ci-1,2-T significa unidades ciclo-hexano-1, 2-trans na cadeia de copolímero

Ci-1,2-C significa unidades ciclo-hexano-1, 2-cis na cadeia de copolímero

Ci- 1,4 significa unidades ciclo-hexano-1,4 na cadeia de copolímero

[092] O copolímero obtido através do complexo 3 apresenta unidades provenientes do butadieno que compreende encadeamentos sob a forma de 1,4-ciclo-hexano e 1,2-ciclo-hexano.

ANEXO 1:

[093] Análise do complexo metalloceno boroidreto de lantanídeo de acordo com a invenção pela técnica de difração dos raios X:

[094] A análise por difração dos raios X foi efetuada sobre difratômetro utilizando uma fonte MoKa munida de um monocromador de grafita (comprimento de onda igual a 0,71069 Å) à temperatura de 150 K.

[095] Em caixa com luvas, sob atmosfera de argônio, os cristais da amostra foram transferidos em uma caixa Petri e recobertos de Paratono-N (Hampton Research). Um pequeno fragmento foi, em seguida, recortado e analisado através de um difratômetro "KappaCCD" de denominação "BrukerAXS". A medida das intensidades difratadas foi realizada à 150 K com o programa "Collect" em varredura e (D com comprimento de onda Ka do molibdênio. A integração das imagens obtidas e a colocação em escala das intensidades foram efetuadas com a sequência "Denzo-SMN".

[096] A estrutura foi resolvida por métodos diretos:

- pelo programa "SIR97", cf. o artigo de A. Altomare, M. C. Burla, M. Camalli, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A.G.G. Molitemi, G. Polidori, R. Spagna, SIR97, an integrated package of computer programs for the solution and refinement of cristal structures using single cristal data, e

- pelo refinamento por menores-quadrados, com o programa "SHELXL, cf. O artigo de G.M. Sheldrick: SFELXL-97, Universität Göttingen, Göttingen, Allemagne, 1997.

[097] Os dados cristalográficos são resumidos na tabela abaixo.

[098] Dados cristalográficos do complexo I metalloceno boroidreto de lantanídeo:

Fórmula molecular	C <sub>32</sub> H <sub>38</sub> B <sub>2</sub> LiNdOSi
Massas moleculares	639,51 g/mol
Faces cristalinas	Bloco laranja
Dimensões dos cristais (mm)	0,22x0,22x0,18
Sistema cristalino	Monoclinico
Grupo espacial	P2 <sub>1</sub> /c
a(Å)	10,4230(10)
b(Å)	14,5290(10)
c(Å)	19,5760(10)
α(°)	90,00
β(°)	100,8500(10)
γ(°)	90,00
V(Å <sup>3</sup> P <sup>3P</sup> )	2911,5(4)
Z	4
D(g·cmP <sup>-3</sup> P)	1,459
F(000)	1300
μ (cmP <sup>-1</sup> P)	1,848
Correções de absorção	Multi-varredura; 0,6866 min, 0,7321 max
Difratômetro utilizado	"KappaCCD"
Fonte de raios X	MoKα
λ(Å)	0,71069
Monocromador	Grafita
T (K)	150,0(1)
Modo de varredura	Varreduras Phi e omega
θ máximo	30,02
Gamas "HKL"	-14 14; -18 20; -27 27
Reflexões medidas	13551
Dados únicos	8443
"Rint"	0,0192
Reflexões utilizadas	6770
Critério	I > 2σI)
Tipo de refino	Fsqd
Átomos de hidrogênio	Misturados
Parâmetros refinados	373
Reflexões/parâmetro	18
wR2	0,0841
R1	0,0317
Massas a, b	0,0454; 0,0000
GoF	1,033
Pico de Diferença /furo (e Å <sup>-3</sup> )	1,747(0,094)/-0,901(0,094)

ANEXO 2:

[099] Análise por Cromatografia de Exclusão Esteárica dos copolímeros:

a) Para os copolímeros solúveis à temperatura ambiente no tetraidrofuranô (THF), determinou-se as massas molares por cromatografia de exclusão esteárica no THF. Injetaram-se as amostras através de um injetor "Waters 717" e de uma bomba "Waters 515 HPLC" a uma vazão de 1 ml. min- em uma série de colunas "Polymer Laboratories".

[0100] Esta série de colunas, colocada em um recinto utilizado termostato a 45°C, é composta:

- 1 pré-coluna PL Gel 5 gm,
- 2 colunas PL Gel 5 gm Mixte C,
- 1 coluna PL Gel 5 gm-500 A.

[0101] Realizou-se a detecção através de refratômetro "Waters 410".

Determinou-se as massas molares por calibração relativa utilizando padrões de poliestireno certificados por "Polymer Laboratories".

[0102] Sem ser um processo absoluto, a SEC permite apreender a distribuição das massas moleculares de um polímero. A partir de produtos padrões comerciais, as diferentes massas médias em número (M<sub>n</sub>) e pesos (M<sub>w</sub>) podem ser determinadas e o índice de polimolecularidade calculado (I<sub>p</sub> = M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>).

b) Para os copolímeros insolúveis à temperatura ambiente no tetraidrofuranô, as massas molares foram determinadas no 1,2,4triclorobenzeno. Em primeiro lugar dissolveu-o a quente (4 h 00 a 150 °C), e depois os injetaram à 150°C com uma vazão de 1 ml.min- em um cromatógrafo "Waters Alliance GPCV 2000" equipado de três colunas "Styragel" (2 colunas "HT6E" e 1 coluna "HT2").

- [0103] Efetuou-se a detecção através de um refratômetro "Waters".
- [0104] Determinaram-se as massas molares por calibração relativa utilizando padrões poliestireno certificados por "Polymer Laboratories".

### ANEXO 3

- [0105] Determinação por RMN  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  da microestrutura das unidades butadieno inseridas nos copolímeros de etileno e de butadieno.
- [0106] A análise espectroscópica RMN alta resolução foi realizada com um espectrômetro de denominação Bruker DRX 400 a frequências de 400 MHz para a observação do  $^1\text{H}$  e 100.6 MHz para a observação do  $^{13}\text{C}$ . Os espectros 1D foram obtidos com uma sonda 5-mm QNP à temperatura 363K. Para os espectros 2D, uma sonda ampla banda com um inclinação de campo de acordo com o eixo z foi utilizado. As correlações  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  foram determinadas com uma sequência COSY-GS e as correlações  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  com as sequências HMQC-GS e HMBC-GS. Uma mistura de tetracloroetileno (TCE) e perdeuterobenzeno (C6D6) (relatório 2/1 em volume) foi utilizada como solvente. As concentrações de polímero para a análise estão compreendidas entre 10 e 15% (w/w). Os deslocamentos químicos ( $\delta$ ) são dados em ppm tomando como referência interna o tetrametilsilano (TMS); em ausência de TMS a ressonância do polietileno ("PE" a  $\delta$  = 30.06 ppm) é utilizada como referência interna.

### NOTAÇÕES

- [0107] No conjunto dos esquemas e das tabelas deste anexo, os 20 símbolos seguintes foram utilizados:

T: unidade butadieno ou isopreno inserida em 1, 4-trans,  
 C: unidade butadieno ou isopreno inserida em 1,4-cis,  
 L: unidade butadieno inserida em 1,4-cis ou trans,

V: unidade butadieno inserida em 1,2 (vinil),

E: unidade etileno,

B: unidade butadieno (sem distinção de microestrutura),

Ci-1,2-T: motivo 1,2-trans-ciclo-hexano,

Ci-1,2-C: motivo 1,2-cis-ciclo-hexano,

Ci-1,4: motivo 1,4-ciclo-hexano.

[0108] No que diz respeito à atribuição dos sinais que decorrem das unidades butadieno 1,2 (V) e 1,4-trans (T) e das unidades 1, 2-trans-ciclohexano (Ci-1,2-T), será necessário se reportar ao artigo "Investigation of Ethylene/Butadiene Copolymers Microstructure by <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR": M.F. Llauro, C. Monnet, F. Barbotin, V. Monteil, R. Spitz, C. Boisson, *Macromolecules* 2001, 34, 6304.

[0109] Esquema 1: notações empregadas para designar os diferentes carbonos de uma unidade 1,2-ciclo-hexano sob forma isolada na cadeia de copolímero.

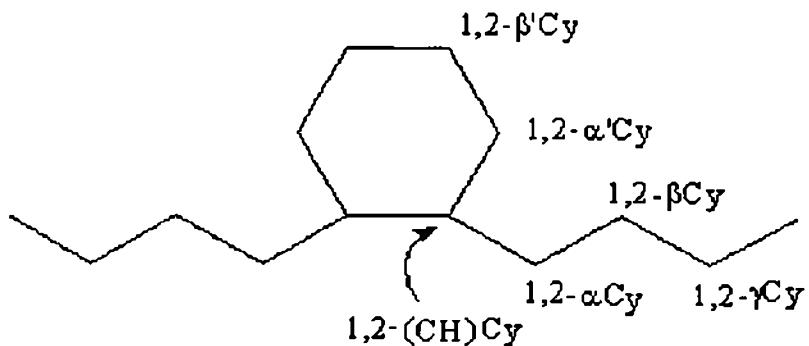


Tabela 1: deslocamentos químicos dos carbonos relativos aos motivos 1,2trans-ciclo-hexano

<b>Tipo de carbono</b>	<b><math>\delta</math> (ppm)</b>
T-1,2- $\alpha$ Cy	33.96
T-1,2- $\beta$ Cy	27.00
T-1,2- $\gamma$ Cy	30.59
T-1,2- $\alpha'$ Cy	32.26
T-1,2- $\beta'$ Cy	26.66
T-1,2-(CH)Cy	42.01

Tabela 2: deslocamentos químicos dos carbonos relativos aos motivos 1,2cis-ciclo-hexano

<b>Tipo de carbono</b>	<b><math>\delta</math> (ppm)</b>
C-1,2- $\alpha$ Cy	28.14
C-1,2- $\beta$ Cy	29.25
C-1,2- $\gamma$ Cy	
C-1,2- $\alpha'$ Cy	30.50
C-1,2- $\beta'$ Cy	24.22
C-1,2-(CH)Cy	39.67

Esquema 2: notações empregadas para designar os diferentes carbonos de uma unidade 1,4-ciclo-hexano sob forma isolada na cadeia de copolímero.

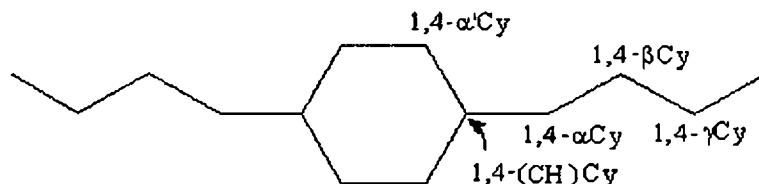


Tabela 3: deslocamentos químicos dos carbonos relativos aos motivos 1,4ciclo-hexano

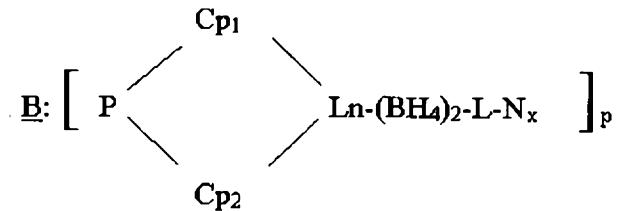
<b>Tipo de carbono</b>	<b><math>\delta</math> (ppm)</b>
1,4- $\alpha$ Cy	37.90
1,4- $\beta$ Cy	27.30
1,4- $\gamma$ Cy	30.40
1,4- $\alpha'$ Cy	33.90
1,4-(CH)Cy	38.40

## Dados cristalográficos do complexo 3

Fórmula molecular	<chem>C56H86B2LiNdO3Si</chem>
Peso molecular	1008,18 g/mol
Faces cristalinas	Bloco amarelo
Dimensões dos cristais (mm)	0,20x0,18x0,15
Sistema cristalino	Triclinico
Grupo espacial	P -1
a(Å)	16,5340(10)
b(Å)	18,0490(10)
c(Å)	21,2150(10)
$\alpha(^{\circ})$	75,0600(10)
$\beta(^{\circ})$	71,0500(10)
$\gamma(^{\circ})$	71,2000(10)
$V(\text{\AA}^3)$	5584,9(5)
Z	4
$d(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	1,189
F(000)	2100
$\mu(\text{cm}^{-1})$	0,990
Correções de absorção	Multi-varredura; 0,8267 min, 0,8658 max
Difratômetro utilizado	KappaCCD
Fonte de raios X	MoK $\alpha$
$\lambda(\text{\AA})$	0,71069
Monocromador	Grafita
T (K)	150,0(1)
Modo de varredura	Varreduras Phi e omega
$\theta$ máximo	27,48
Gamas "HKL"	-21 19; -23 22; -27 22
Reflexões medidas	41244
Dados únicos	21641
"Rint"	0,0174
Reflexões utilizadas	14863
Critério	$I > 2\sigma I$ )
Tipo de refino	Fsqd
Atomos de hidrogênio	Misturados
Parâmetros refinados	1025
Reflexões/parâmetro	14
wR2	0,2107
R1	0,0656
Massas a, b	0,0961; 36,570
GoF	1,024
Pico de Diferença /furo (e $\text{\AA}^{-3}$ )	5,506(0,147)/-3,370(0,147)

## REIVINDICAÇÕES

1. Complexo metaloceno boroidreto de um lantanídeo, caracterizado pelo fato de que responde a uma ou outra das duas seguintes fórmulas A e B:



onde  $\text{Ln}$  representa o referido lantanídeo cujo número atômico está compreendido entre 57 e 71, inclusive,

onde, na fórmula B, estão ligados ao lantanídeo  $\text{Ln}$  uma molécula de ligante, constituída de dois grupos fluorenila  $\text{Cp}_1$  e  $\text{Cp}_2$  idênticos ou diferentes que são substituídos ou não e estão ligados entre si por uma ponte  $\text{P}$  que responde à fórmula  $\text{MR}_1\text{R}_2$ , onde  $\text{M}$  é um elemento da coluna IV A da classificação de Mendeleev, e onde  $\text{R}_1$  e  $\text{R}_2$ , idênticos ou diferentes, representam um grupo alquila que compreende de 1 a 20 átomos de carbono,

onde  $\text{L}$  representa um metal alcalino escolhido no grupo constituído pelo lítio, o sódio e o potássio,

onde  $\text{N}$  representa uma molécula de um solvente complexante, como um éter,

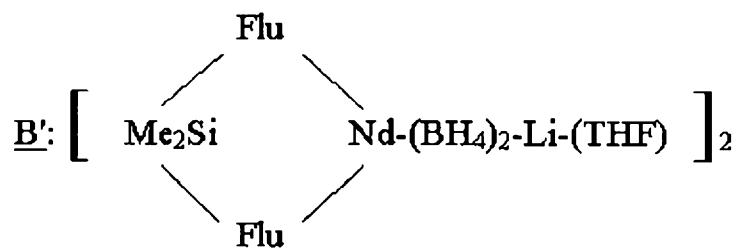
onde  $\text{x}$  é um número inteiro ou não que é superior a 0, e

onde  $\text{p}$  é um número inteiro igual a 1 ou 2.

2. Complexo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que  $\text{L}$  representa o lítio.

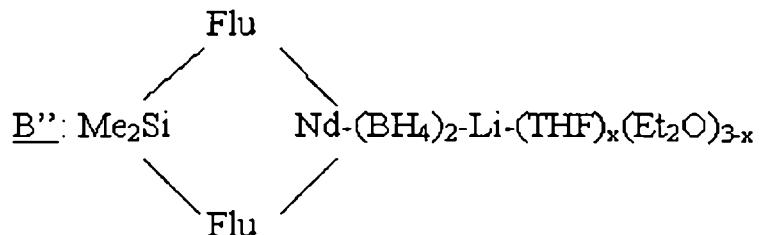
3. Complexo de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que  $\text{N}$  representa o tetraidrofurano.

4. Complexo de acordo com uma das reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo fato de que x é igual a 1 e pelo fato de que p é igual a 2, o referido complexo sendo um dímero.
5. Complexo de acordo com uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo fato de que CP<sub>1</sub> e CP<sub>2</sub> são, cada um, constituídos de um mesmo grupo fluorenila não substituído que responde à fórmula C<sub>13</sub>H<sub>8</sub> para a fórmula B.
6. Complexo de acordo com a qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizado pelo fato de que o elemento M compreendido na referida ponte P de fórmula MR é 0 silício.
7. Complexo de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de que responde à fórmula:



onde Flu representa um grupo fluorenila não substituído de fórmula C<sub>13</sub>H<sub>8</sub>, onde Me representa um grupo metila, onde Si é o silício, Nd é o neodímio, Li é o lítio e THF é o tetraidrofurano.

8. Complexo de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de que responde à fórmula:



onde Flu representa um grupo fluorenila não substituído de fórmula  $C_{13}H_8$ , onde Me representa um grupo metila, onde Si é o silício, Nd é neodímio, Li é o lítio e THF é o tetraidrofurano, onde x é um número inteiro que vai de 0 a 3.

9. Complexos de acordo com uma das reivindicações 1 a 8, caracterizados pelo fato de que estão ao estado de monocristais.

10. Complexo de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de que os referidos monocristais correspondem a um sistema de rede monoclinica.

11. Complexo de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de que os referidos monocristais correspondem a um sistema de rede triclinica.

12. Processo de preparação de um complexo de acordo com uma das reivindicações 1 a 11, caracterizado pelo fato de que compreende a reação de um sal de ligante de fórmula  $P-Cp_1Cp_2-L_2$  e de uma solução de tris(boroidreto) de lantanídeo  $Ln$  dissolvido no referido solvente complexante e de fórmula  $Ln(BH_4)_3N_3$ .

13. Processo de preparação de um complexo de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo fato de que o referido sal de ligante responde à fórmula  $Me_2SiFlurLi_2$  e pelo fato de que o referido tris(boroidreto) de lantanídeo responde à fórmula  $Nd(BH_4)_3(THF)_3$ , onde THF é o tetraidrofurano.

14. Processo de preparação de um complexo de acordo com a reivindicação 12 ou 13, caracterizado pelo fato de que compreende o escoamento à temperatura ambiente do sal de ligante dissolvido em um outro solvente, tal como o éter dietílico, sobre a referida solução de tris(boroidreto) de lantanídeo ao estado dissolvido neste outro solvente.

15. Sistema catalítico utilizável para a copolimerização de pelo de menos uma olefina e pelo menos um dieno conjugado, compreendendo, por um lado, um complexo metalloceno de um lantanídeo e, por outro lado, um co-catalisador

escolhido no grupo constituído por um alquil magnésio, um alquil lítio, um reagente de Grignard e uma mistura de um alquil lítio e de um alquil alumínio, caracterizado pelo fato de que o referido complexo é um complexo metalloceno boroidreto de um lantanídeo tal como foi definido em uma das reivindicações 1 a 11.

16. Sistema catalítico de acordo com a reivindicação 15, caracterizado pelo fato de que o referido co-catalisador é o butiloctil magnésio.

17. Processo de copolimerização de olefinas que colocam em jogo um sistema catalítico caracterizado pelo fato de que compreende a copolimerização do etileno e do butadieno através de um sistema catalítico de acordo com a reivindicação 16, para a obtenção de um copolímero cujas unidades provenientes do butadieno compreendem encadeamentos sob a forma de 1,2-ciclo-hexano.

18. Processo de copolimerização de acordo com a reivindicação 17, caracterizado pelo fato de que a razão molar de unidades provenientes do butadieno no referido copolímero é superior a 10%.

19. Processo de copolimerização de acordo com qualquer uma das reivindicações 17 ou 18, caracterizado pelo fato de que a razão molar dos encadeamentos 1,2-ciclo-hexano nas unidades do copolímero que são provenientes do butadieno é igual ou superior a 20%.

20. Processo de copolimerização de acordo com a reivindicação 19, caracterizado pelo fato de que a razão molar dos encadeamentos 1,2-ciclo-hexano nas unidades do provenientes do butadieno é igual ou superior a 25%.

21. Processo de copolimerização de olefinas, caracterizado pelo fato de que compreende a copolimerização do etileno e do butadieno através do sistema catalítico de acordo com a reivindicação 16, para a obtenção de um copolímero

cujas unidades provenientes do butadieno compreendem encadeamentos sob a forma de 1,4-ciclo-hexano.

22. Processo de copolimerização de olefinas, caracterizado pelo fato de que compreende a copolimerização do etileno e do butadieno através do sistema catalítico de acordo com a reivindicação 16, para a obtenção de um copolímero cujas unidades provenientes do butadieno compreendem encadeamentos sob a forma de encadeamentos 1,2-ciclohexano e 1, 4-ciclo-hexano.

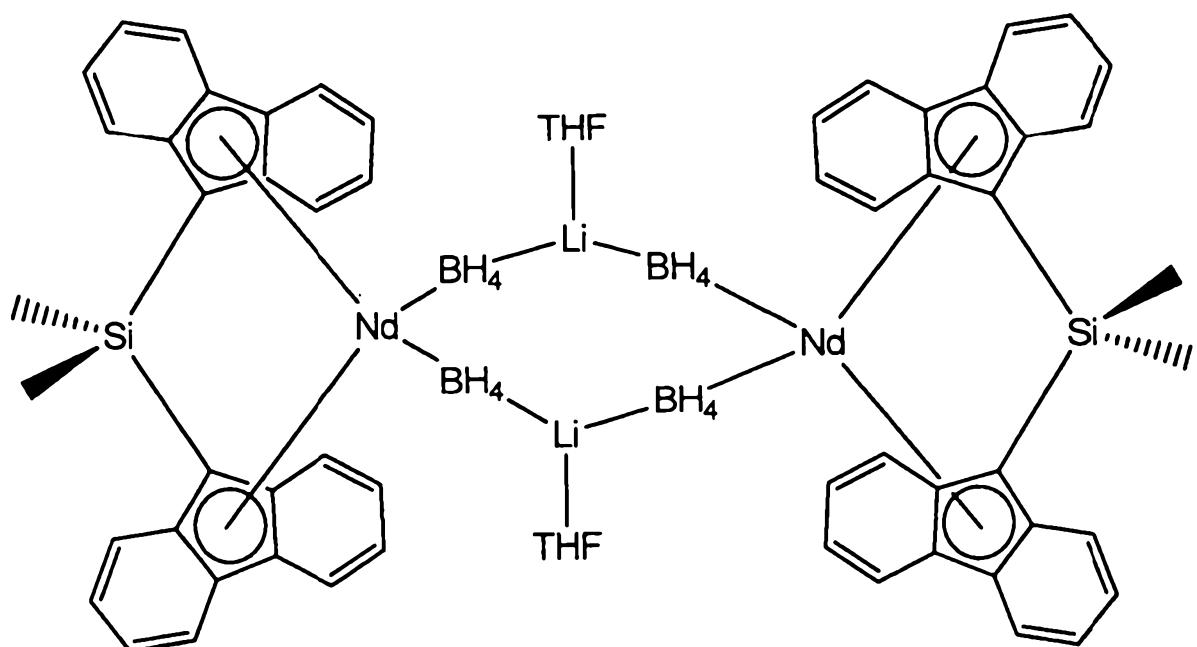
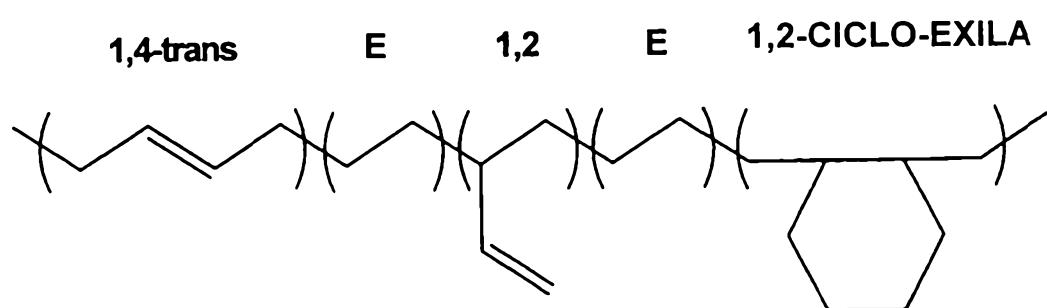
23. Processo de copolimerização de acordo com uma das reivindicações 15 a 22, caracterizado pelo fato de que a relação molar (cocatalisador/complexo) é escolhida inferior ou igual a 10.

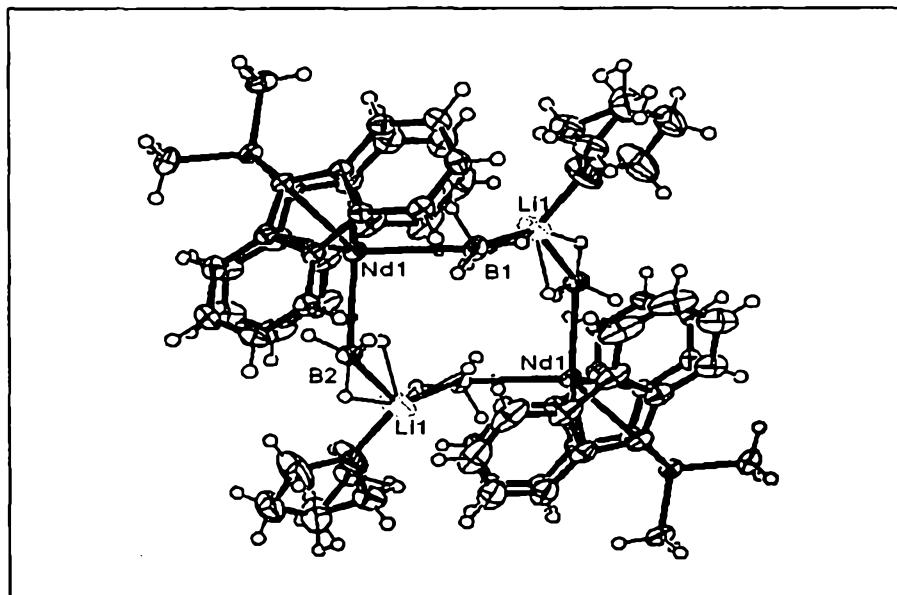
24. Processo de copolimerização de acordo com qualquer uma das reivindicações 17 a 23, caracterizado pelo fato de que a relação molar (co-catalisador/complexo) é escolhida inferior ou igual a 5.

25. Processo de copolimerização de acordo com a reivindicação 24, caracterizado pelo fato de que a relação molar (cocatalisador/complexo) é escolhida inferior ou igual a 2 e pelo fato de que a polimerização é realizada sob uma pressão igual ou superior a 8 bars.

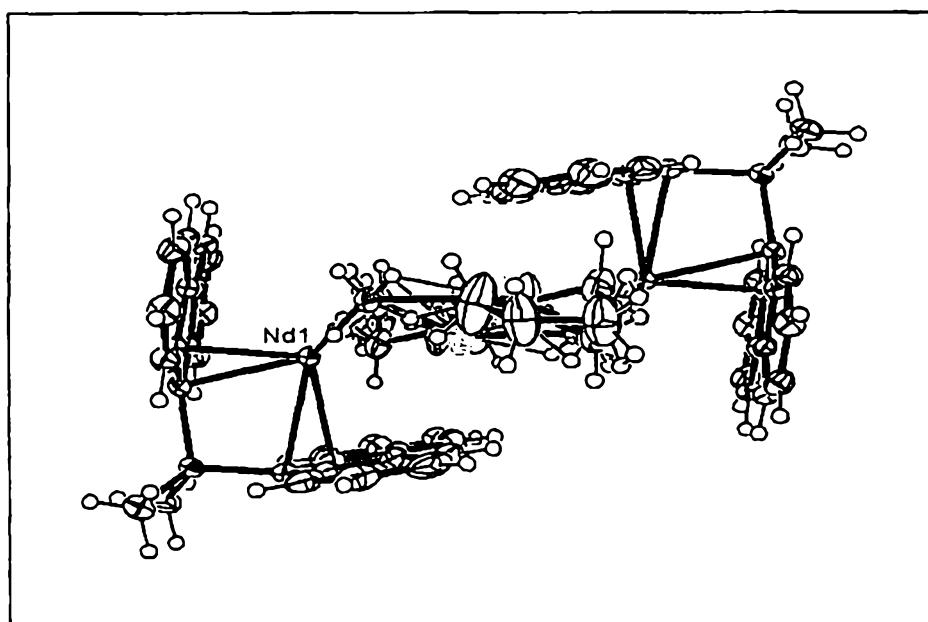
26. Processo de copolimerização de acordo com uma das reivindicações 17 a 25, caracterizado pelo fato de que compreende:

- (i) a preparação prévia do referido sistema catalítico fazendo reagir o referido complexo com o referido co-catalisador, e depois
- (ii) uma reação em suspensão ou solução, em um solvente hidrocarboneto, tal como o tolueno, e a uma temperatura compreendida entre - 20°C e 120°C, do referido sistema catalítico obtido em (i) em presença dos referidos monômeros a polimerizar.

**Fig. 1****Fig. 2**



**Fig. 3**



**Fig. 4**

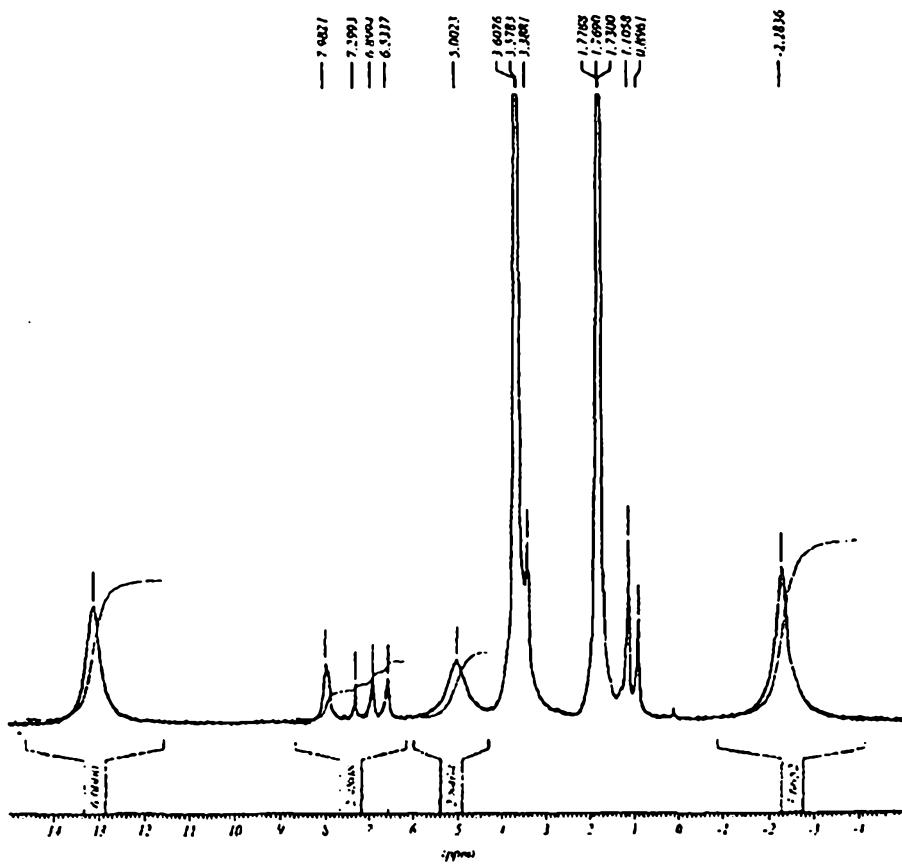


Fig. 5

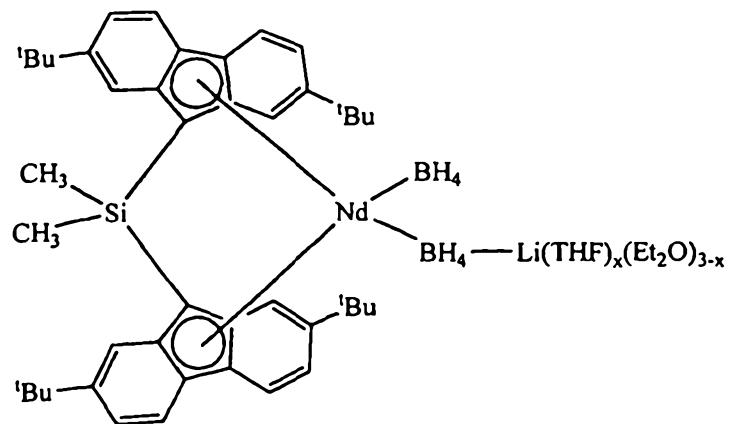


Fig. 6

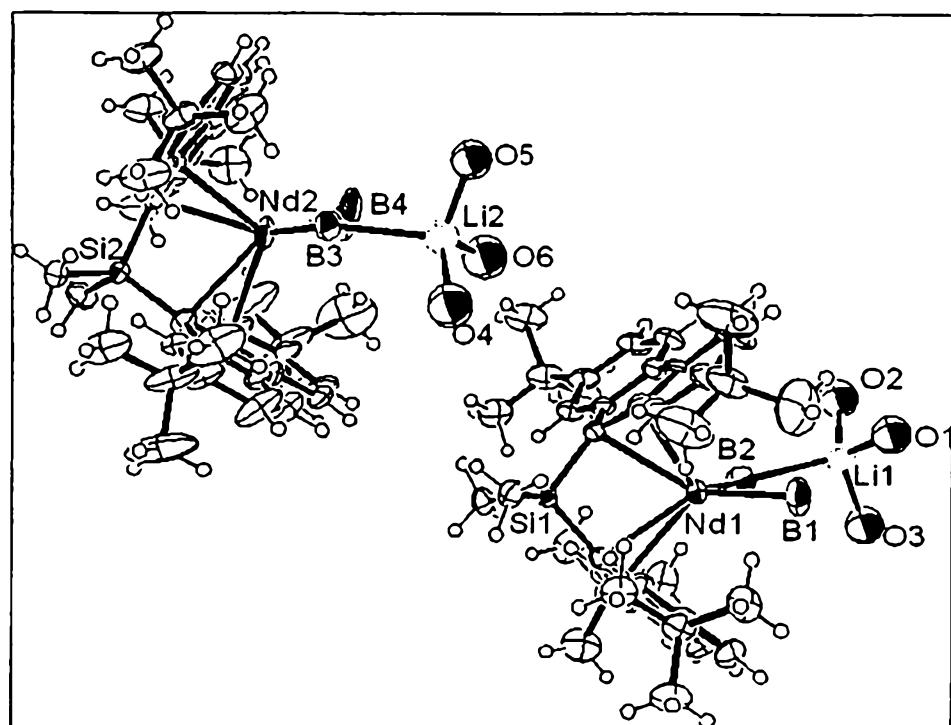


Fig. 7

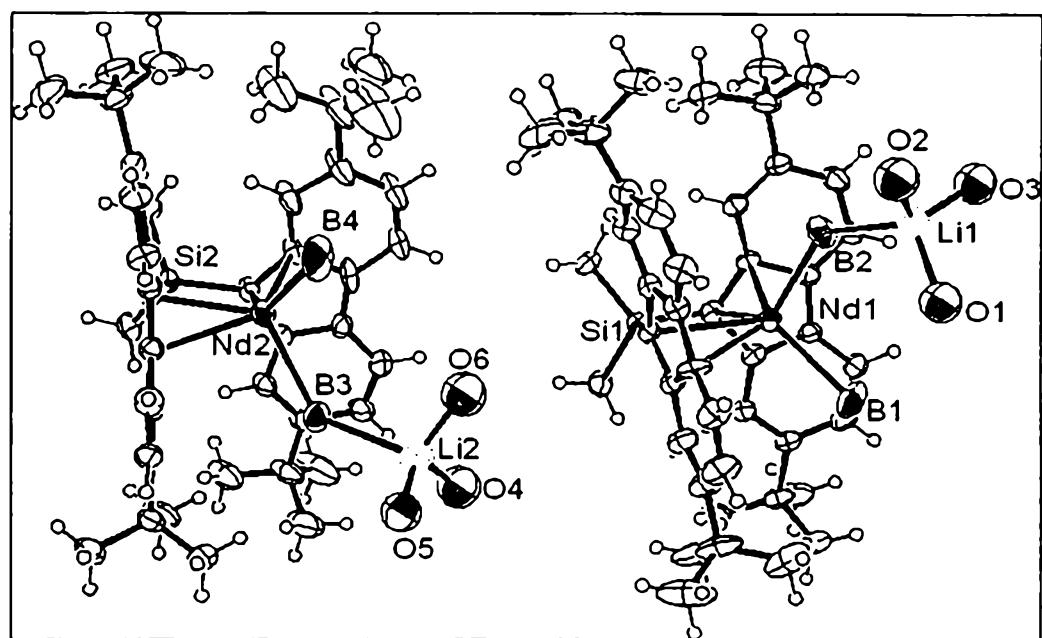


Fig. 8