



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) BR 112017025509-0 B1



(22) Data do Depósito: 27/05/2016

(45) Data de Concessão: 10/05/2022

(54) Título: PROCESSO PARA PRODUZIR UMA POLOLEFINA

(51) Int.Cl.: C08F 210/16; C08F 4/54.

(30) Prioridade Unionista: 29/05/2015 US 62/168,485.

(73) Titular(es): DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC.

(72) Inventor(es): JASSON T. PATTON; TODD D. SENEAL.

(86) Pedido PCT: PCT US2016034656 de 27/05/2016

(87) Publicação PCT: WO 2016/196293 de 08/12/2016

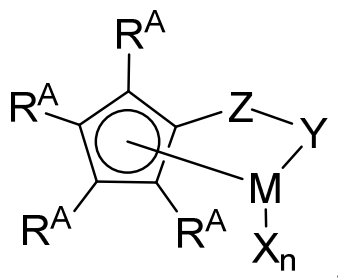
(85) Data do Início da Fase Nacional: 28/11/2017

(57) Resumo: Processo para a produção de uma poliolefina compreendendo o contato de um ou mais monômeros olefínicos na presença de um ou mais catalisadores, em que um ou mais dos catalisadores tem a seguinte estrutura: em que M é um metal do Grupo III ou lantanídeo que está em um estado de oxidação formal +3 e em que o contato ocorre na ausência de qualquer ativador é fornecido.

"PROCESSO PARA PRODUZIR UMA POLIOLEFINA"

CAMPO DA DIVULGAÇÃO

[001] A presente invenção refere-se ao processo para produzir uma poliolefina compreendendo o contato de um ou mais monômeros olefínicos na presença de um ou mais catalisadores, em que um ou mais dos catalisadores tem a seguinte estrutura:



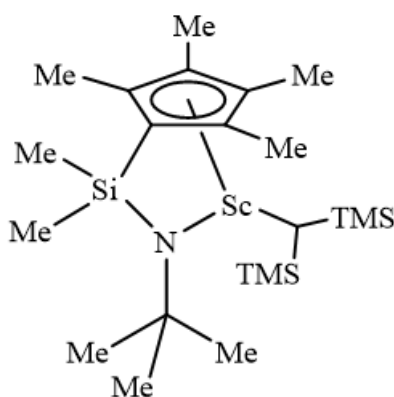
em que M é um metal do Grupo III ou lantanídeo que está em um estado de oxidação formal +3 e em que o contato ocorre na ausência de qualquer ativador e/ou agente de transferência de cadeia.

ANTECEDENTES

[002] Os polímeros à base de olefinas, tais como o polietileno, são produzidos através de vários sistemas de catalisadores e processos de polimerização. A seleção de tais sistemas de catalisadores usados no processo de polimerização dos polímeros à base de olefina é um fator importante que contribui para as características e propriedades de tais polímeros à base de olefina.

[003] O processo de polimerização de poliolefina pode ser variado em inúmeras maneiras para produzir uma grande variedade de resinas de poliolefina resultantes possuindo propriedades físicas diferentes adequadas para uso em diferentes aplicações. Sabe-se geralmente que a poliolefina pode ser produzida num processo de polimerização em fase de solução, processo de polimerização em fase gasosa e/ou

processo de polimerização em fase de suspensão em um ou mais reatores, por exemplo, conectados em série ou paralelo, na presença de um ou mais sistemas de catalisadores. O uso de agentes de ativação no processo de polimerização de poliolefina para ativar a composição do pré-catalisadora é geralmente conhecido. Certos pré-catalisadores, por exemplo, requer um agente de ativação, tal como di-hidrogênio, para se tornar cataliticamente ativado para a polimerização de olefinas. Por exemplo, demonstrou-se que o di-hidrogênio ativa o pré-catalisador de bis (trimetilsilil) metil escândio (Catalisador 1). No entanto, a presença de di-hidrogênio também leva ao término das cadeias de polímero em crescimento através da metátese de ligação σ com ligações metal-polímero e, como resultado, uma diminuição no peso molecular do polímero é observada.

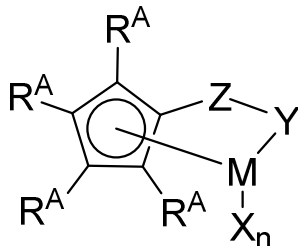


Catalisador 1

[004] Conseqüentemente, existe uma necessidade de uma composição de catalisador adequada para o processo de polimerização na ausência de ativadores, por exemplo, di-hidrogênio.

SUMÁRIO DA DIVULGAÇÃO

[005] Em uma modalidade, a presente invenção fornece um processo para produzir uma poliolefina compreendendo o contato de um ou mais monômeros olefínicos na presença de um ou mais catalisadores, em que um ou mais dos catalisadores tem a seguinte estrutura:



em que M é um metal do Grupo III ou lantanídeo que está em um estado de oxidação formal +3; R^A, independente em cada ocorrência, é selecionado a partir do grupo que consiste em (C₁-C₄₀) hidrocarbíl; (C₁-C₄₀) hetero-hidrocarbíl; Si(R^B)₃; Ge(R^B)₃; P(R^B)₂; N(R^B)₂; OR^B; SR^B; NO₂; CN; CF₃; R^BS(O)-; R^BS(O)₂-; (R^B)₂C=N-; R^BC(O)O-; R^BOC(O)-; R^BC(O)N(R)-; (R^B)₂NC(O)-; átomo de halogênio; átomo de hidrogênio; e qualquer combinação dos mesmos; opcionalmente, dois ou mais grupos R^A podem combinar em conjunto em uma ou mais estruturas de anel, com tais estruturas de anel tendo de 3 a 50 átomos em cada estrutura de anel, excluindo quaisquer átomos de hidrogênio; Z é [(R^D)_nG]_m, em que m = 1, 2, 3, ou 4, e G é independentemente selecionado a partir de carbono, silício, germânio ou boro; e quando G é carbono, silício ou germânio, n=2; quando G é boro, n=1; Y está ligado a M e Z e é selecionado a partir do grupo que consiste em -O-, -S-, -NR^E-, e -PR^E-; cada R^B, R^D, ou R^E é independentemente (C₁-C₃₀) hidrocarbíl ou (C₁-C₃₀) hetero-hidrocarbíl; X é (C₁-C₄₀) hidrocarboneto, (C₁-C₄₀) hetero-hidrocarboneto (C₁-C₄₀) hidrocarbíl; (C₁-C₄₀) hetero-hidrocarbíl; Si(R^C)₃; Ge(R^C)₃;

$P(R^C)_2$; $N(R^C)_2$; OR^C ; SR^C ; CN ; CF_3 ; $R^CS(O)-$; $R^CS(O)_2-$; $(R^C)_2C=N-$; $R^CC(O)O-$; $R^COC(O)-$; $R^CC(O)N(R)-$; $(R^C)_2NC(O)-$; átomo de halogênio; ou átomo de hidrogênio; cada R^C é independentemente (C_1-C_{30}) hidrocarbíl ou (C_1-C_{30}) hetero-hidrocarbíl; cada um dentre hidrocarbíl, hetero-hidrocarbíl, $Si(R^C)_3$, $Ge(R^C)_3$, $P(R^C)_2$, $N(R^C)_2$, OR^C , SR^C , $R^CS(O)-$, $R^CS(O)_2-$, $(R^C)_2C=N-$, $R^CC(O)O-$, $R^COC(O)-$, $R^CC(O)N(R)-$, $(R^C)_2NC(O)-$, hidrocarbíl e grupos hetero-hidrocarbíl é independentemente não substituído ou substituído com um ou mais substituintes R^S ; cada R^S é independentemente um átomo de halogênio; substituição de polifluoro; substituição de perfluoro; (C_1-C_{18}) alquil não substituído; F_3C- ; FCH_2O- ; F_2HCO- ; F_3CO- ; R_3Si- ; R_3Ge- ; $RO-$; $RS-$; $RS(O)-$; $RS(O)_2-$; R_2P- ; R_2N- ; $R_2C=N-$; $NC-$; $RC(O)O-$; $ROC(O)-$; $RC(O)N(R)-$; ou $R_2NC(O)-$; ou dois dos R^S são tomados em conjunto para formar um (C_1-C_{18}) alquíl e não substituído, em que cada R é independentemente um (C_1-C_{18}) alquil não substituído; opcionalmente, R^C ou R^S podem ter uma interação adicional com M ; em que nenhum agente de ativação é necessário para iniciar a polimerização.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA DIVULGAÇÃO

[006] No presente pedido, qualquer limite inferior de um intervalo de números, ou qualquer limite inferior preferencial do intervalo, pode ser combinado com qualquer limite superior do intervalo, ou qualquer limite superior preferencial do intervalo, para definir um aspecto ou modalidade preferencial do intervalo. Cada intervalo de números inclui todos os números, tanto racionais como irracionais, incluídos dentro desse intervalo (por exemplo, o intervalo de cerca de 1 a cerca de 5 inclui, por exemplo, 1, 1,5, 2, 2,75, 3, 3,80, 4 e 5).

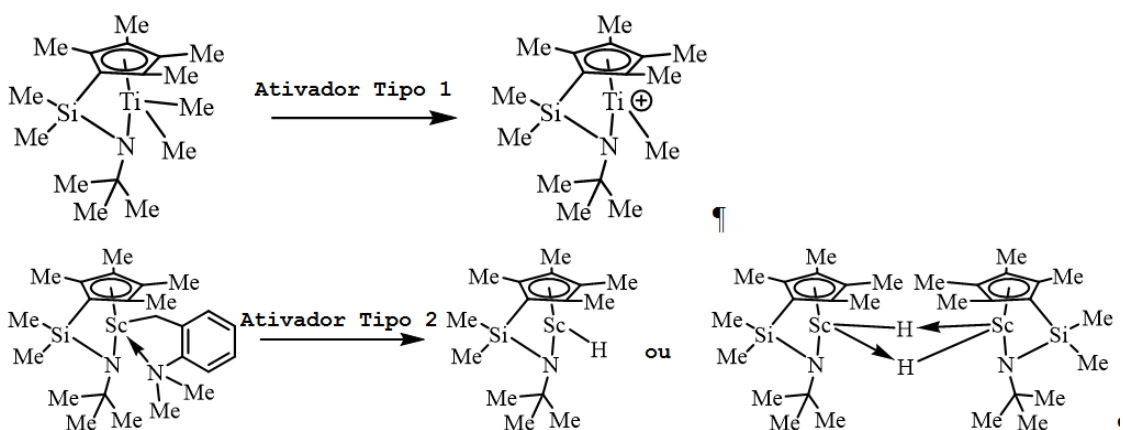
[007] Certos grupos químicos não substituídos são aqui descritos como tendo um número máximo de 40 átomos de carbono (por exemplo, (C₁-C₄₀) hidrocarbíl e (C₁-C₄₀) hetero-hidrocarbíl). Estes incluem grupos substituintes (por exemplo, grupos R) e monômeros de olefina, em que o número de átomos de carbono não é crítico. Quarenta átomos de carbono em tais grupos químicos não substituídos é um limite superior prático; no entanto, em algumas modalidades, a invenção contempla tais grupos químicos não substituídos com um número máximo de átomos de carbono que é superior a 40 (por exemplo, 100, 1000 ou mais).

[008] A palavra "opcionalmente" significa "com ou sem". Por exemplo, "opcionalmente, um aditivo" significa com ou sem aditivo.

[009] Em um evento em que existe um conflito entre um nome composto e sua estrutura, a estrutura controla.

[0010] Um ativador é definido como um aditivo que torna o pré-catalisador ativo em relação à polimerização de olefinas, ao contatá-lo, ou combiná-lo com o pré-catalisador. Existem dois tipos de ativadores. O primeiro (Tipo 1), que é mais comumente usado com catalisadores do Grupo IV, abstrai um ligante monoaniônico, tipicamente um grupo alquil, em alguns casos um grupo benzil ou metil, para formar um complexo metal-ligante catiônico do pré-catalisador, que tem um ânion fracamente coordenado ou não coordenado derivado ou presente como uma porção do agente ativador. Por exemplo, ativadores desse tipo incluem: Ácidos Brønsted, tais como [R₃NH]⁺ (amônio) com base em ativadores, por exemplo N, N-dimetilanilínio tetraquis (pentafluorofenil) borato); e ácidos de Lewis, tais como alquilsaluminos, alumoxanos

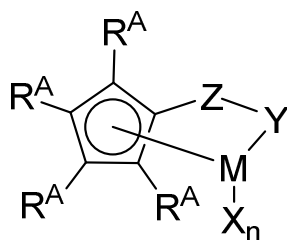
poliméricos ou oligoméricos (também conhecidos como aluminoxanos), boranas (tais como tris (pentafluorofenil) borana) ou espécies carbocatiônicas (tais como o tritil teatraquis (pentafluorofenil) borato). Quando um alumoxano sozinho é usado como o ativador, de preferência, o número de moles do alumoxano que é empregado é pelo menos 100 vezes o número de moles do complexo metal-ligante. O menor carregamento de alumoxanos não atua como ativadores, em vez disso ele serve, como agentes de eliminação. Um agente eliminador sequestra as impurezas no reator antes da adição do pré-catalisador e, como tal, não constitui e ativador. A segunda classe de ativadores (Tipo 2) mostrou utilidade na ativação do Catalisador 1. Ao contrário da primeira classe, que forma um complexo de metal-ligante de catiônico ao entrar em contato com o pré-catalisador, esta classe de ativador reage com o pré-catalisador através da metátese de ligação σ , tornando uma espécie neutra ativa cataliticamente (não carregada). Um exemplo desse segundo tipo de ativador inclui di-hidrogênio.



[0011] No processo da presente divulgação, um ou mais monômeros olefínicos são contatados na presença de um ou mais catalisadores. Os monômeros olefínicos úteis aqui incluem

etileno, 1-propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-ciclohexeno, 1-hepteno, 4-metil-1-penteno, 1-octeno, estireno, α -metilestireno, etilideno norborneno (ENB), vinil norborneno (VNB).

[0012] O processo da presente divulgação usa pelo menos um catalisador com a seguinte estrutura:



em que M é um metal do Grupo III ou lantanídeo que está em um estado de oxidação formal +3. Os átomos do Grupo III úteis no catalisador incluem escândio e ítrio. Os metais de lantanídeos úteis no catalisador incluem lutécio e érbio.

[0013] O grupo R^A , independente em cada ocorrência, é selecionado a partir do grupo que consiste em (C_1-C_{40}) hidrocarbíl; (C_1-C_{40}) hetero-hidrocarbíl; $Si(R^B)_3$; $Ge(R^B)_3$; $P(R^B)_2$; $N(R^B)_2$; OR^B ; SR^B ; NO_2 ; CN ; CF_3 ; $R^B S(O)-$; $R^B S(O)_2-$; $(R^B)_2 C=N-$; $R^B C(O)O-$; $R^B OC(O)-$; $R^B C(O)N(R)-$; $(R^B)_2 NC(O)-$; átomo de halogênio; átomo de hidrogênio; e qualquer combinação dos mesmos; em que cada R^B é independentemente (C_1-C_{30}) hidrocarbíl ou (C_1-C_{30}) hetero-hidrocarbíl, conforme definido aqui.

[0014] Conforme usado aqui, o termo " (C_1-C_{40}) hidrocarboneto" significa um hidrocarboneto neutro a partir de 1 a 40 átomos de carbono, o termo " (C_1-C_{40}) hidrocarbíl" significa um radical de hidrocarbonetos de 1 a 40 átomos de carbono e o termo " (C_1-C_{40}) hidrocarbílono" significa um dirradical de hidrocarboneto de 1 a 40 átomos de carbono, em que cada radical e dirradical de hidrocarboneto, é

independentemente aromático ou não aromático, saturado ou insaturado, de cadeia linear ou cadeia ramificada, cíclico (incluindo policíclico mono- e policíclico, fundido e não fundido) ou acíclico, ou uma combinação de dois ou mais deles; e cada radical e dirradical de hidrocarboneto é o mesmo ou diferente de outro radical e dirradical de hidrocarboneto, respectivamente, e é independentemente não substituído ou substituído por um ou mais R^S.

[0015] De um modo preferencial, um (C₁-C₄₀) hidrocarbíl é independentemente um (C₁-C₄₀) alquil, (C₃-C₄₀) cicloalquil, (C₃-C₂₀) cicloalquil (C₁-C₂₀) alquilenos, (C₆-C₄₀) aril, ou (C₆-C₂₀) aril-(C₁-C₂₀) alquilenos não substituídos ou substituídos. De um modo preferencial, um (C₁-C₄₀) hidrocarbíl é independentemente um (C₁-C₂₀) hidrocarbíl não substituído ou substituído, por exemplo, (C₁-C₂₀) alquil, (C₃-C₂₀) cicloalquil, (C₃-C₁₀) cicloalquil-(C₁-C₁₀) alquilenos, (C₆-C₂₀) aril, ou (C₆-C₁₈) aril-(C₁-C₁₀) alquilenos. Ainda mais preferencial, um (C₁-C₄₀) hidrocarbíl é independentemente um (C₁-C₁₈) hidrocarbíl não substituído ou substituído, por exemplo, (C₁-C₁₈) alquil, (C₃-C₁₂) cicloalquil-(C₁-C₆) alquilenos, (C₆-C₁₈) aril, ou (C₆-C₁₂) aril-(C₁-C₆) alquilenos. De um modo preferencial, qualquer (C₃-C₁₈) cicloalquil, é independentemente, um (C₃-C₁₀) cicloalquil não substituído ou substituído.

[0016] O termo "(C₁-C₄₀) alquil" significa um radical hidrocarboneto saturado linear ou ramificado de 1 a 40 átomos de carbono que é não substituído ou substituído por um ou mais R^S. Exemplos de (C₁-C₄₀) alquil não substituído são (C₁-C₂₀) alquil não substituído; (C₁-C₁₀) alquil não substituído; (C₁-C₅) alquil não substituído; metil; etil; 1-propil; 2-

propil; 1-butil; 2-butil; 2-metilpropil; 1,1-dimetiletil; 1-pentil; 1-hexil; 1-heptil; 1-nonil e 1-decil. Exemplos de (C₁-C₄₀) cicloalquil substituídos são (C₁-C₂₀) cicloalquil substituído, (C₁-C₁₀) cicloalquil substituído, trifluorometil e (C₄₅) alquil. De preferência, cada um (C₁-C₅) alquil é, independentemente, metil, trifluorometil, etil, 1-propil ou 2-metiletil.

[0017] O termo "(C₁-C₂₀) alquilenos" significa um dirradical de cadeia ramificada ou linear saturada de 1 a 20 átomos de carbono que é não substituído ou substituído por um ou mais R^S. de preferência, (C₁-C₂₀) alquilenos, em conjunto com os átomos de fórmula (I) através do qual o (C₁-C₂₀) alquilenos está ligado, compreendem um anel de 5 ou 6 membros. Exemplos de (C₁-C₂₀) alquilenos não substituídos são (C₁-C₁₀) alquilenos não substituído, incluindo 1,2-(C₁-C₁₀) alquilenos alquilenos; --CH₂-- , --CH₂CH₂-- , --(CH₂)₃-- ,



--(CH₂)₄-- , --(CH₂)₅-- , --(CH₂)₆-- , --(CH₂)₇-- , --(CH₂)₈-- , e --(CH₂)₄C(H)(CH₃)-- . Exemplos de (C₁-C₂₀) alquilenos substituídos são (C₁-C₁₀) alquilenos substituído, --CF₂-- , --C(O)-- , e --(CH₂)₁₄C(CH₃)₂(CH₂)₅-- (isto é, a 6,6-dimetil substituído normal-1,20-eicosileno).

[0018] O termo "(C₆-C₄₀) aril" significa um radical hidrocarboneto aromático mono-, bi-, ou tri- não substituído ou substituído (por um ou mais R^S) a partir de entre 6 e 40 átomos de carbono no total, dos quais pelo menos, a partir de 6 para 14 átomos de carbono são átomos de carbono do anel, e o radical mono-, bi- ou tricíclico compreende 1, 2 ou 3 anéis

(primeiro, segundo e terceiro anéis, respectivamente), em que qualquer segundo ou terceiro anel independentemente é fundido ou não-fundidos a um primeiro anel ou um ao outro, e o primeiro anel é aromático e, de preferência, pelo menos um dos segundos ou três anéis é aromático. Exemplos de (C₆-C₄₀) aril não substituídos são (C₆-C₂₀) aril não substituído; (C₆-C₁₈) aril não substituído; (C₆-C₁₂) aril não substituído; fenil; fluorenil; tetra-hidrofluorenil; indacenil; hexa-hidroindacenil; indenil; dihidroindenil; naftil; tetrahidronaftil e fenantrenil. Exemplos de (C₆-C₄₀) aril substituídos são (C₆-C₂₀) aril substituído; (C₆-C₁₈) aril substituído; (C₆-C₁₂) aril substituído; 2-(C₁-C₅) alquil-fenil; 2,4-bis (C₁-C₅) alquil-fenil; 2,4-bis [(C₂₀) alquil]-fenil; polifluorofenil; pentafluorofenil; pentafluorofenil e fluoren-9-ona-1-il. Um (C₆-C₁₂) arilo substituído preferencial é um (C₆) aril substituído, mais de preferência, 2,6-bis (1-metiletil)fenil.

[0019] O termo "(C₃-C₄₀) cicloalquil" significa um radical hidrocarboneto cíclico saturado de 3 a 40 átomos de carbono que é não substituído ou substituído por um ou mais R^S. Exemplos de (C₃-C₄₀) cicloalquil não substituídos são (C₃-C₂₀) cicloalquil não substituído, (C₃-C₁₀) cicloalquil não substituído, ciclopropil, ciclobutil, ciclopentil, ciclohexil, ciclo-heptil, ciclo-octil, ciclononil, e ciclodecil. Exemplos de (C₃-C₄₀) cicloalquil substituídos são (C₃-C₂₀) cicloalquil substituído, (C₃-C₁₀) cicloalquil substituído, ciclopentanona-2-il, e 1-fluorociclo-hexil.

[0020] Exemplos de (C₁-C₄₀) hidrocarbilenos são não substituídos ou substituídos (C₆-C₄₀) arileno, (C₃-C₄₀) cicloalquilenos, e (C₁-C₄₀) alquilenos (por exemplo, (C₁-

C₂₀)alquilenos). Em algumas modalidades, os dirradicais estão em átomos de carbono adjacentes (ou seja, 1,2-dirradicais), ou espaçados por um, dois ou mais átomos de carbono intermediários (por exemplo, respectivos 1,3-dirradicais, 1,4-dirradicais, etc.). De preferência, é um 1,2, 1,3, 1,4, ou um alfa, ômega-dirradical (ou seja, tendo o espaçamento máximo entre os carbonos radicais), mais de preferência, um 1,2 dirradical. Mais preferenciais são as versões 1,2-dirradical de (C₆-C₁₈) arileno, (C₃-C₂₀) cicloalquilenos, e (C₂-C₂₀) alquilenos.

[0021] O termo "(C₁-C₄₀) hetero-hidrocarboneto" significa um hetero-hidrocarboneto neutro de 1 a 40 átomos de carbono e um ou mais heteroátomos tais como Ge, Se, B, Si, S, N, O, P ou átomo de halogênio; ou qualquer combinação destes. O termo "átomo de halogênio" significa um radical flúor (F), cloro (Cl), bromo (Br) ou iodo (I). Incluídos nesta definição são anéis heteroaromáticos em que um ou mais dos átomos de carbono do anel aromático são substituídos por um heteroátomo. Hetero-hidrocarboneto substituintes incluem -NR^C-, -N=, -N=R^C, -N=PR^C, -N(R^C)₂, -C≡N, -O-, -OR^C, -OC≡N, -OC(O)R^C, -C(O)OR^C, -C(O)N(R^C)₂, -C(S)N(R^C)₂, -SR^C; -SC≡N, -S(O)R^C, -S(O)₂R^C, -OS(O)R^C, -OS(O)₂R^C, -Se-, -SeR^C, -Ge(R^C)₃, -Ge(R^C)₂-, -Si(R^C)₃, -Si(R^C)₂-, -OSi(R^C)₃, -P=NR^C, -P(OR^C)₂, and -P(R^C)₂, -OP(O)-, -OP(O)(OR^C)₂, -P(O)(OR^C)₂, -P(O)R^C(OR^C), -BR^C₂, -BR^C-, -B(OR^C)₂, -BOR^C-, -AlR^C₂, -AlR^C-, -Al(OR^C)₂, -AlOR^C-; em que cada R^C é independentemente (C₁-C₁₈) hidrocarbíl ou (C₁-C₁₈) hetero-hidrocarbíl. Outros substituintes hetero-hidrocarbonetos são possíveis e incluídos. Alternativamente, quando possível, vários grupos R^C podem ser ligados entre si para formar estrutura de hidrocarbíl ou hetero-hidrocarbíl

cíclicas ou policíclicas.

[0022] De preferência, um (C_1-C_{40}) hetero-hidrocarbíl é independentemente (C_1-C_{40}) heteroalquil não substituído ou substituído, (C_2-C_{40}) heterocicloalquil, (C_2-C_{40}) heterocicloalquil- (C_1-C_{20}) alquileno, (C_3-C_{40}) cicloalquil- (C_1-C_{20}) heteroalquileno, (C_2-C_{40}) heterocicloalquil- (C_1-C_{20}) heteroalquileno, (C_1-C_{40}) heteroaril, (C_1-C_{20}) heteroaril- (C_1-C_{20}) alquileno, (C_6-C_{20}) aril- (C_1-C_{20}) heteroalquileno, ou (C_1-C_{20}) heteroaril- (C_1-C_{20}) heteroalquileno. Mais de preferência, um (C_1-C_{40}) hetero-hidrocarbíl é independentemente (C_1-C_{20}) hetero-hidrocarbíl não substituído ou substituído, por exemplo, (C_1-C_{20}) heteroalquil, (C_2-C_{20}) heterocicloalquil, (C_2-C_{20}) heterocicloalquil- (C_1-C_{20}) alquileno, (C_3-C_{20}) cicloalquil- (C_1-C_{20}) heteroalquileno, (C_2-C_{20}) heterocicloalquil- (C_1-C_{20}) heteroalquileno, (C_1-C_{20}) heteroaril, (C_1-C_{20}) heteroaril- (C_1-C_{20}) alquileno, (C_6-C_{20}) aril- (C_1-C_{20}) heteroalquileno, ou (C_1-C_{20}) heteroaril- (C_1-C_{20}) heteroalquileno. Ainda mais de preferência, um (C_1-C_{40}) hetero-hidrocarbíl é independentemente (C_1-C_{18}) hetero-hidrocarbíl não substituído ou substituído, por exemplo, (C_1-C_{18}) heteroalquil, (C_2-C_{18}) heterocicloalquil, (C_2-C_{12}) heterocicloalquil- (C_1-C_6) alquileno, (C_3-C_{12}) cicloalquil- (C_1-C_6) heteroalquileno, (C_2-C_{12}) heterocicloalquil- (C_1-C_6) heteroalquileno, (C_1-C_{12}) heteroaril, (C_1-C_{12}) heteroaril- (C_1-C_6) alquileno, (C_6-C_{18}) aril- (C_1-C_6) heteroalquileno, ou (C_1-C_{12}) heteroaril- (C_1-C_6) heteroalquileno. De preferência, qualquer (C_2-C_{18}) heterocicloalquil é independentemente (C_2-C_9) heterocicloalquil não substituído ou substituído.

[0023] Exemplos de (C_1-C_{40}) heteroalquil e (C_1-C_{20}) heteroalquileno são radical ou dirradical de cadeia

ramificada ou linear saturada, respectivamente, de 1 a 40 ou 1 a 20 átomos de carbono, respectivamente, e um ou mais dos heteroátomos $\text{Si}(\text{R}^{\text{C}})_2$, $\text{P}(\text{R}^{\text{P}})$, $\text{N}(\text{R}^{\text{N}})$, N, O, S, $\text{S}(\text{O})$ e $\text{SS}(\text{O})_2$ como definido acima, em que o $(\text{C}_1\text{-C}_{40})$ heteroalquil e $(\text{C}_1\text{-C}_{20})$ heteroalquilenos são independentemente não substituído ou substituído por um ou mais R^{S} .

[0024] Exemplos de $(\text{C}_2\text{-C}_{40})$ heterocicloalquil não substituído são $(\text{C}_2\text{-C}_{20})$ heterocicloalquil não substituído, $(\text{C}_2\text{-C}_{10})$ heterocicloalquil não substituído, aziridin-1-il, oxetan-2-il, tetra-hidrofuran-3-il, pirrolidin-1-il, tetra-hidrotiofen-S, S-dioxido-2-il, morfolin-4-il, 1,4-dioxan-2-il, hexa-hidroazepin-4-il, 3-oxa-ciclo-octil, 5-tia-ciclononil e 2-aza-ciclodecil.

[0025] Exemplos de $(\text{C}_1\text{-C}_{40})$ heteroaril não substituídos são $(\text{C}_1\text{-C}_{20})$ heteroaril não substituído, $(\text{C}_1\text{-C}_{10})$ heteroaril não substituído, pirrol-1-il; pirrol-2-il; furan-3-il; tiofen-2-il; pirazol-1-il; isoxazol-2-il; isotiazol-5-il; imidazol-2-il; oxazol-4-il; tiazol-2-il; 1,2,4-triazol-1-il; 1,3,4-oxadiazol-2-il; 1,3,4-tiadiazol-2-il; tetrazol-1-il; tetrazol-2-il; tetrazol-5-il; piridina-2-il; pirimidin-2-il; pirazin-2-il; indol-1-il; benzimidazole-1-il; quinolin-2-il; e isoquinolin-1-il.

[0026] O termo "átomo de halogênio" significa um radical flúor (F), cloro (Cl), bromo (Br) ou iodo (I). De preferência, o átomo de halogênio é flúor ou cloro, mais de preferência, flúor.

[0027] Opcionalmente, dois ou mais grupos R^{A} podem combinar em conjunto em uma ou mais estruturas de anel, com tais estruturas de anel tendo de 3 a 50 átomos em cada estrutura de anel, excluindo quaisquer átomos de hidrogênio. Todos os

valores e subintervalos individuais de 3 a 50 átomos na estrutura do anel estão incluídos e são divulgados aqui; por exemplo, o número de átomos na estrutura do anel, quando presente, pode variar de um limite inferior de 3, 10, 20, 30 ou 40 para um limite superior de 5, 15, 25, 35, 45 ou 50 átomos. Por exemplo, o número de átomos na estrutura do anel pode variar de 3 a 50, ou em alternativa, de 3 a 25, ou em alternativa, de 25 a 50, ou em alternativa, de 20 a 30.

[0028] Na estrutura do catalisador, Z é $[(R^D)_nG]_m$, em que $m = 1, 2, 3$ ou 4 , e G é selecionado independentemente a partir de carbono, silício, germânio ou boro; e quando G é carbono, silício ou germânio, $n = 2$; quando G é boro, $n = 1$ e em que R^D é (C_1-C_{30}) hidrocarbíl ou (C_1-C_{30}) hetero-hidrocarbíl, como aqui definido.

[0029] Na estrutura do catalisador, Y está ligado a M e Z e é selecionado a partir do grupo que consiste em $-O-$, $-S-$, $-NR^{E-}$ e $-PR^E$, em que R^E é (C_1-C_{30}) hidrocarbíl ou (C_1-C_{30}) hetero-hidrocarbíl, como definido aqui.

[0030] Na estrutura do catalisador, X é (C_1-C_{40}) hidrocarbíl (como aqui definido); (C_1-C_{40}) hetero-hidrocarbíl (como aqui definido); $Si(R^C)_3$; $Ge(R^C)_3$; $P(R^C)_2$; $N(R^C)_2$; OR^C ; SR^C ; CN ; CF_3 ; $R^C S(O)-$; $R^C S(O)_2-$; $(R^C)_2C=N-$; $R^C C(O)O-$; $R^C OC(O)-$; $R^C C(O)N(R)-$; $(R^C)_2NC(O)-$; átomo de halogênio; ou um átomo de hidrogênio, em que cada R^C é, independentemente (C_1-C_{30}) hidrocarbíl ou (C_1-C_{30}) hetero-hidrocarbíl, como aqui definido.

[0031] Na estrutura de catalisador, cada um dentre hidrocarbíl, hetero-hidrocarbíl, $Si(R^C)_3$, $Ge(R^C)_3$, $P(R^C)_2$, $N(R^C)_2$, OR^C , SR^C , $R^C S(O)-$, $R^C S(O)_2-$, $(R^C)_2C=N-$, $R^C C(O)O-$, $R^C OC(O)-$, $R^C C(O)N(R)-$, $(R^C)_2NC(O)-$, grupos hidrocarbíl e hetero-hidrocarbíl é independentemente não substituído ou

substituído com um ou mais substituintes R^S , em que cada R^S independentemente é um átomo de halogênio; substituição de polifluoro; substituição de perfluoro; (C_1-C_{18}) alquil não substituído; F_3C- ; FCH_2O- ; F_2HCO- ; F_3CO- ; R_3Si- ; R_3Ge- ; $RO-$; $RS-$; $RS(O)-$; $RS(O)_2-$; R_2P- ; R_2N- ; $R_2C=N-$; $NC-$; $RC(O)O-$; $ROC(O)-$; $RC(O)N(R)-$; ou $R_2NC(O)-$; ou dois dos R^S são tomados em conjunto para formar um (C_1-C_{18}) alquileno não substituído, em que cada R é independentemente um (C_1-C_{18}) alquil não substituído.

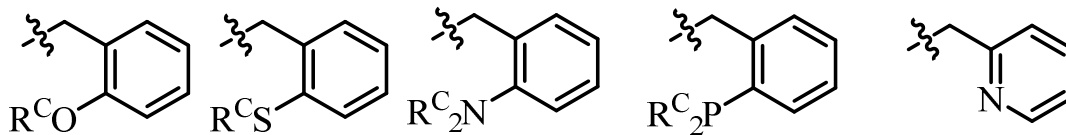
[0032] Na estrutura do catalisador, opcionalmente, R^C ou R^S podem ter uma interação adicional com M. A interação adicional pode ser uma ligação dativa, interação de metal-pi, ou uma ligação agóstica.

[0033] No processo aqui divulgado, nenhum agente de ativação é necessário para iniciar a polimerização.

[0034] A divulgação fornece ainda o processo de acordo, de acordo com qualquer modalidade descrita aqui, exceto que X é (C_1-C_{40}) hidrocarbíl, (C_1-C_{40}) hetero-hidrocarbíl, $Si(R^C)_3$, ou um grupo híbrido.

[0035] A descrição fornece ainda o processo de acordo com qualquer modalidade descrita aqui, exceto que X é um benzil ou heteroarilbenzil substituído.

[0036] A descrição fornece ainda o processo de acordo com qualquer modalidade descrita aqui, exceto que X é um benzil ou heteroarilbenzil substituído



[0037] A descrição fornece ainda o processo de acordo com qualquer modalidade descrita aqui, exceto que um ou mais

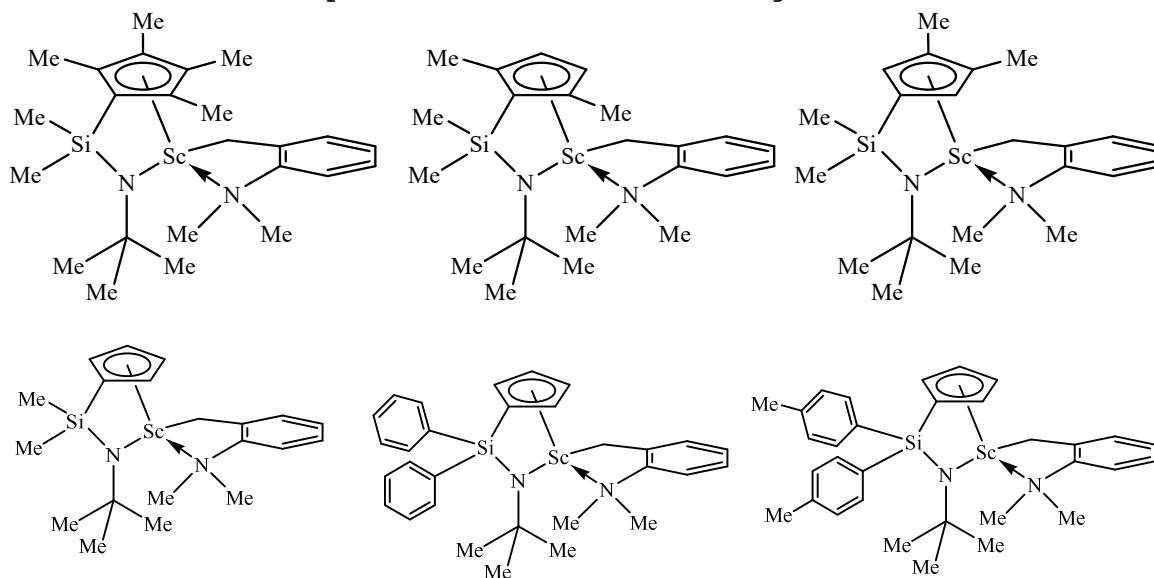
monômeros olefínicos compreendem etileno.

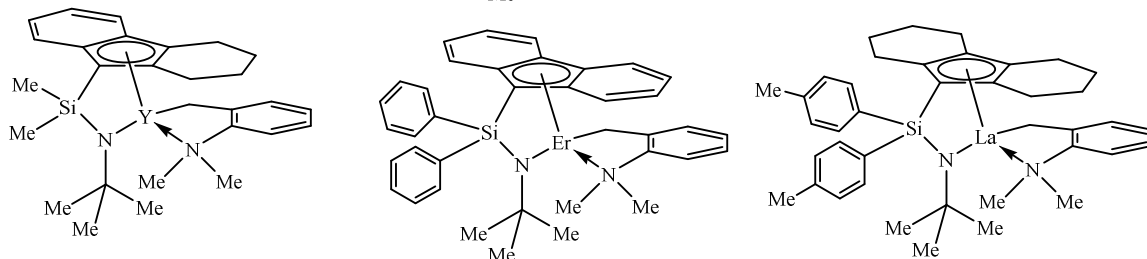
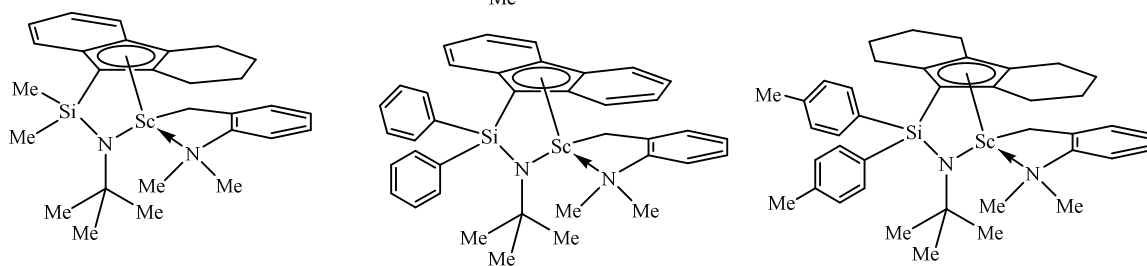
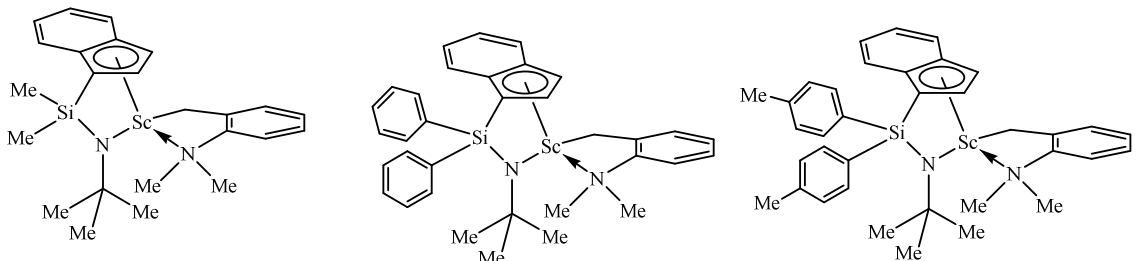
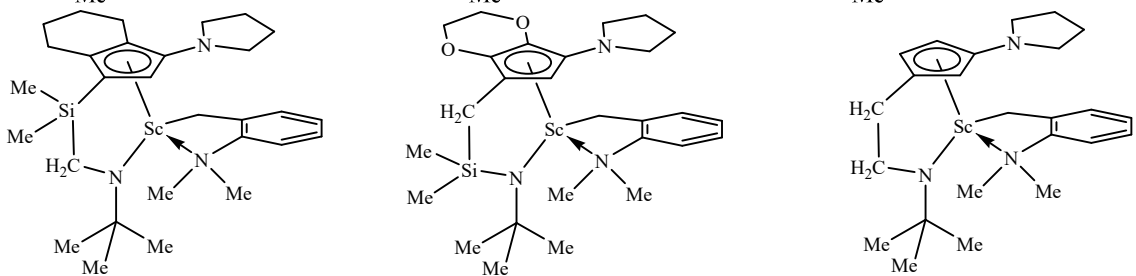
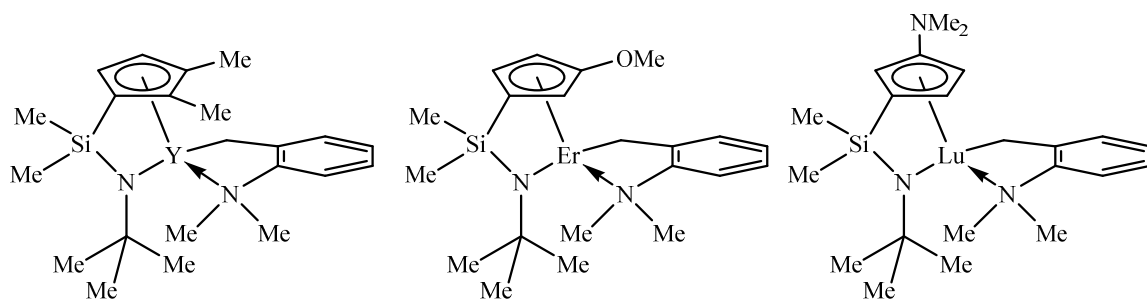
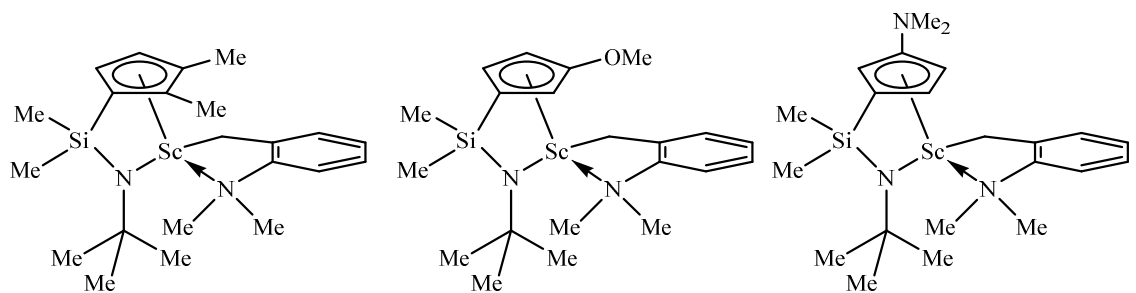
[0038] A descrição fornece ainda o processo de acordo com qualquer modalidade descrita aqui, exceto que um ou mais monômeros olefínicos compreendem uma α -olefina linear.

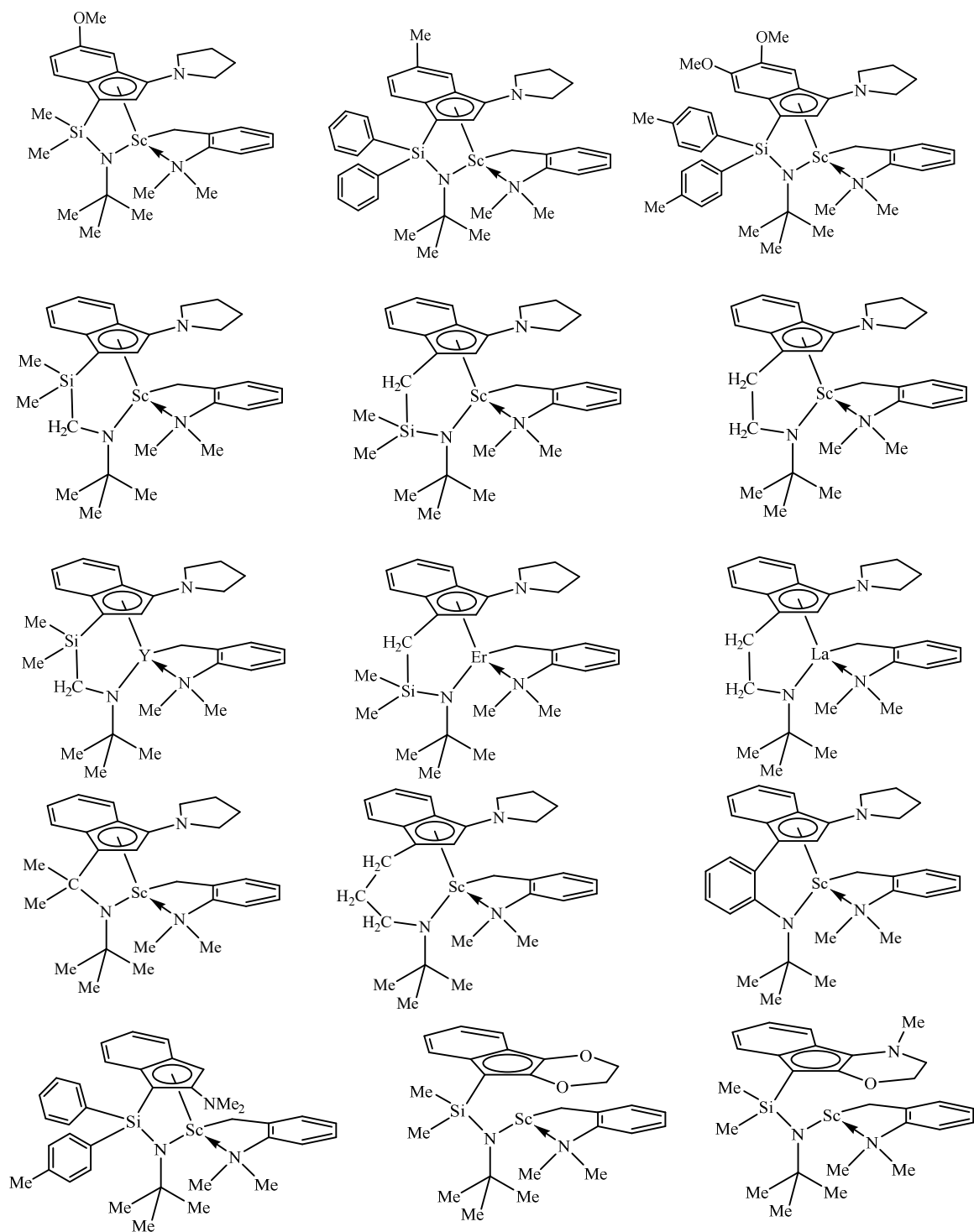
[0039] A descrição fornece ainda o processo de acordo com qualquer modalidade descrita aqui, exceto que um ou mais monômeros olefínicos compreendem etileno 1-octeno, 1-hexeno ou 1-buteno.

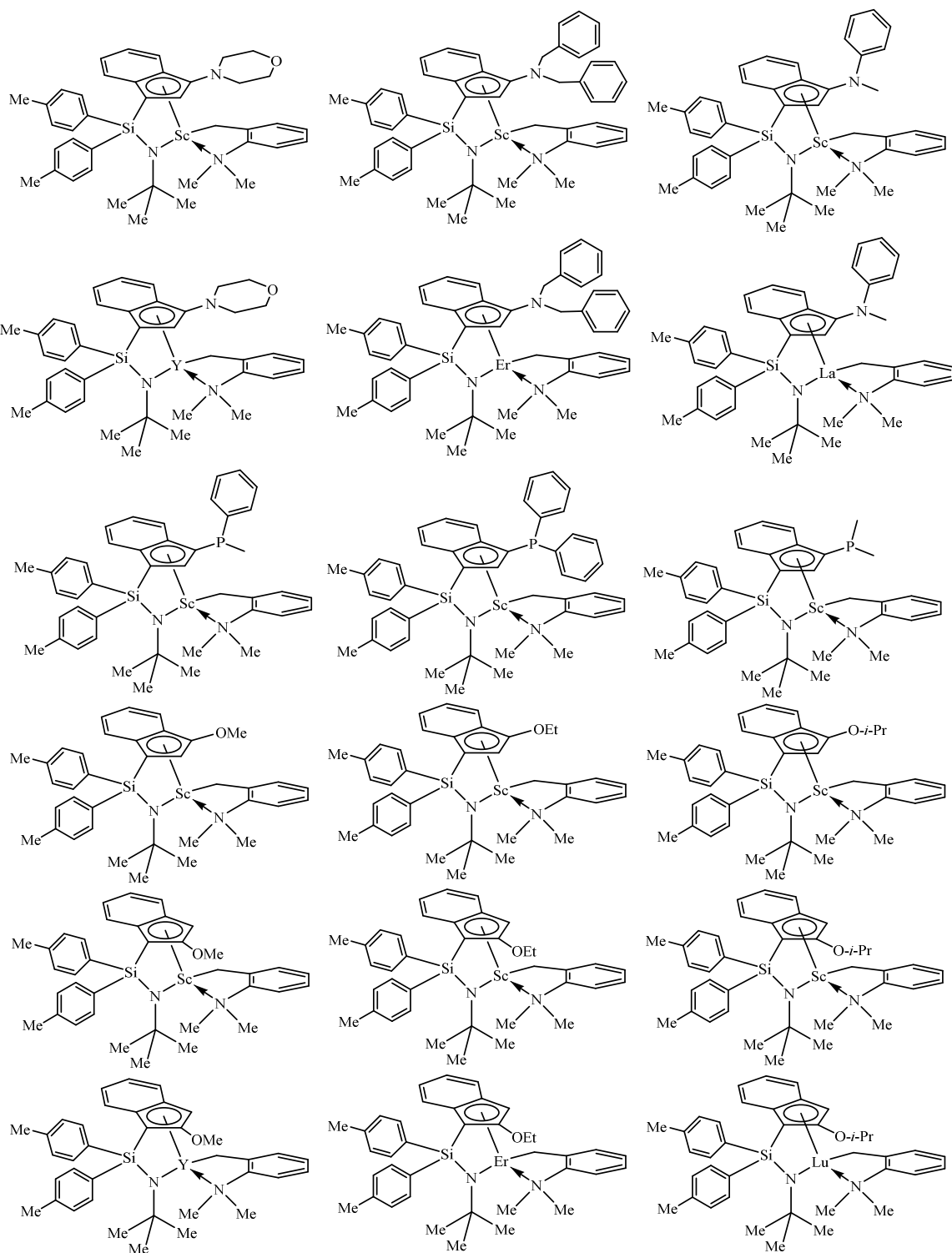
[0040] A descrição fornece ainda o processo de acordo com qualquer modalidade descrita aqui, exceto que um ou mais monômeros olefínicos é um dieno, tal como, mas não exclusivamente, decadieno, octadieno, hexadieno, butadieno, isopreno.

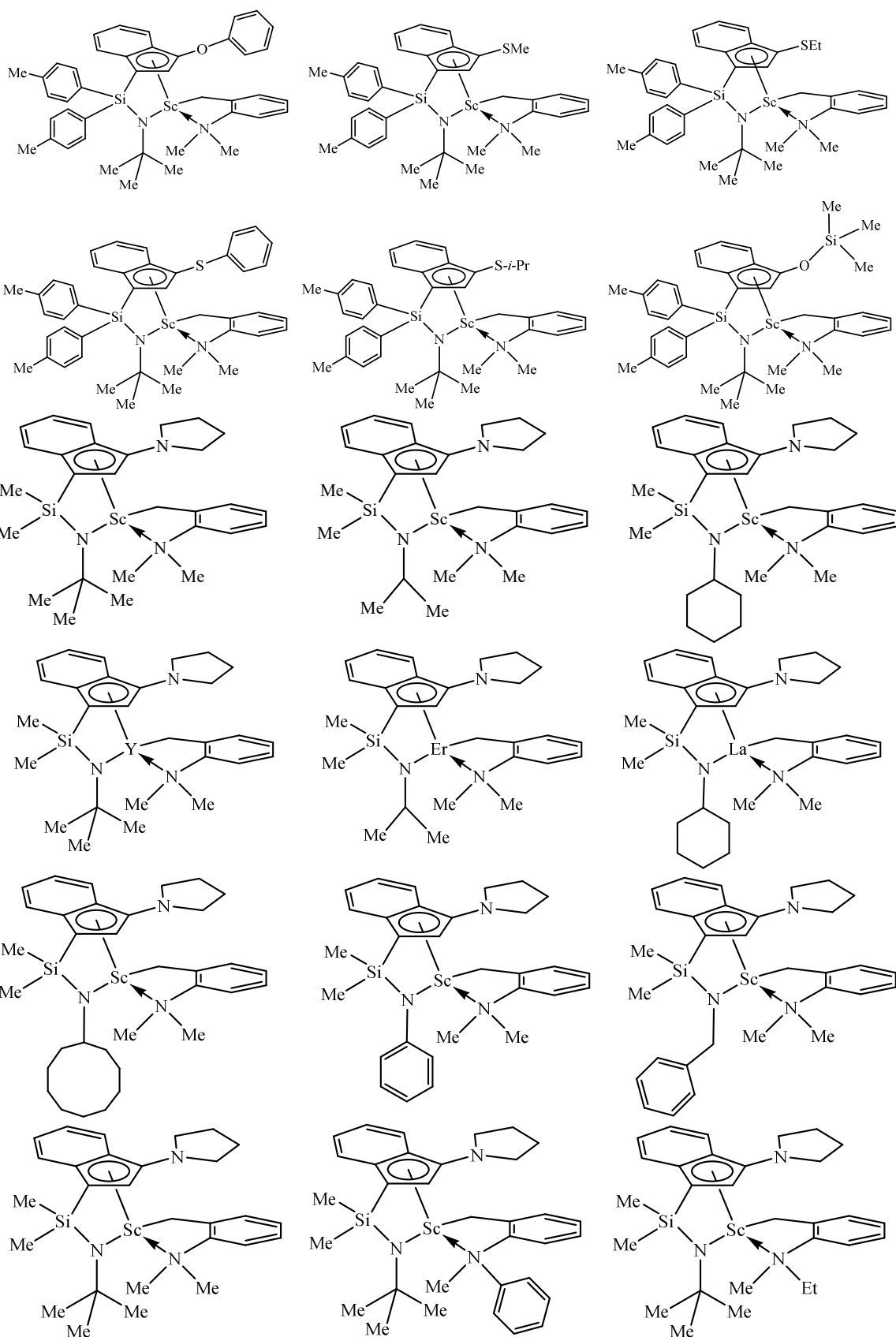
[0041] A descrição fornece ainda o processo de acordo com qualquer modalidade descrita aqui, exceto que um ou mais catalisadores compreendem ou mais dos seguintes:

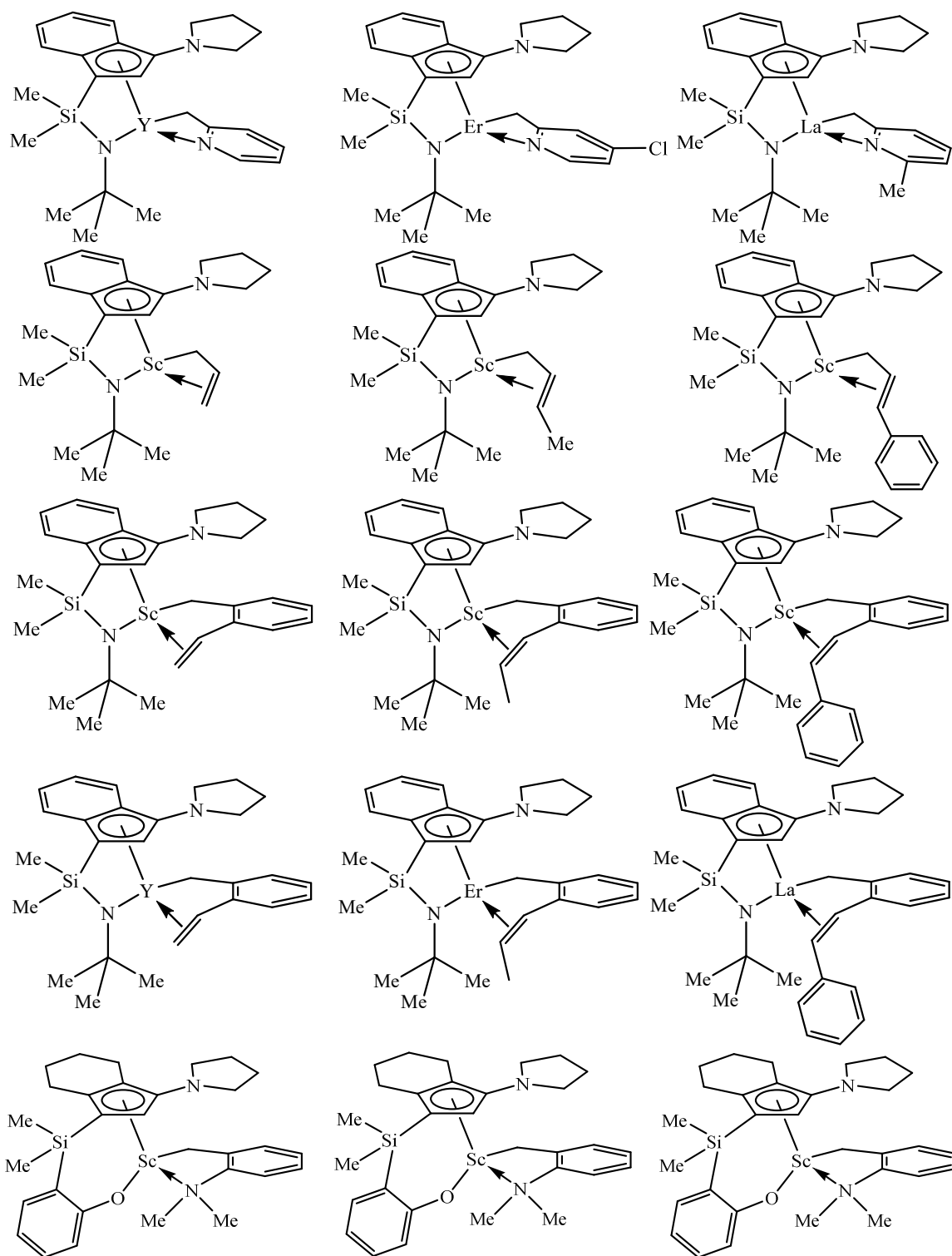


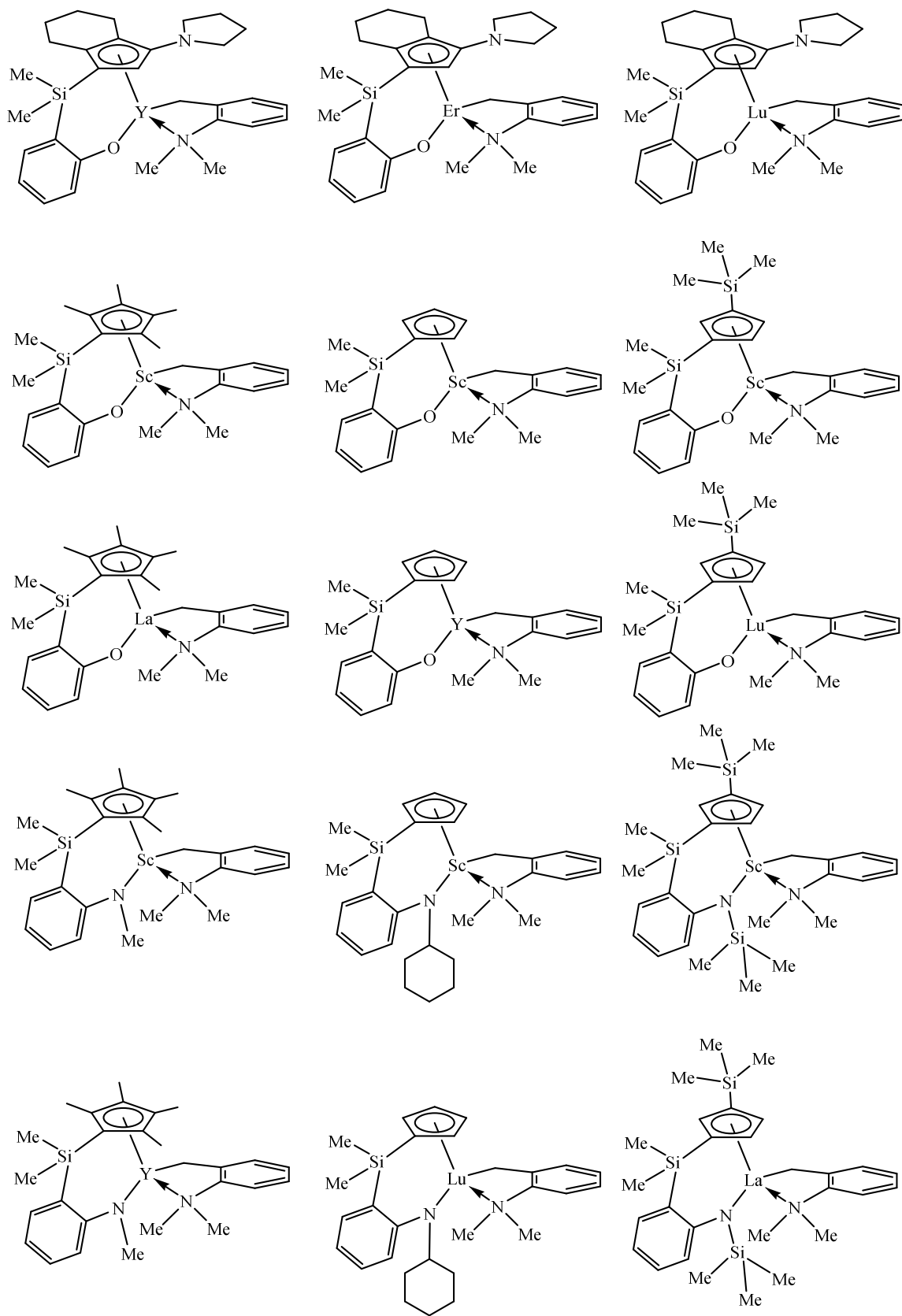








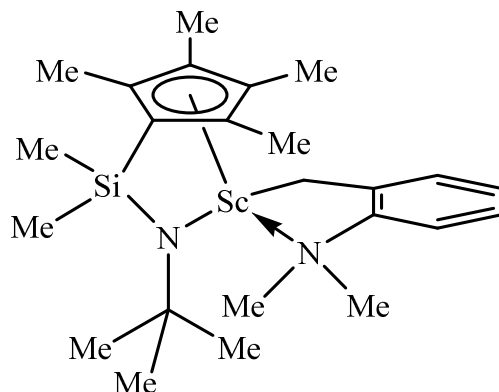




[0042] A divulgação fornece ainda o processo de acordo com qualquer modalidade aqui descrita, exceto que o processo é conduzido em um ou mais processos de polimerização selecionados a partir do grupo que consiste em processo de polimerização em fase de solução, processo de polimerização em fase gasosa e polimerização em fase de suspensão. No caso de processos de fase de gasosa e suspensão, as estruturas de catalisador descritas aqui podem ser usadas sobre um suporte de fase sólida, tais como sílica, alumina ou um polímero. Os métodos para a preparação de catalisadores suportados são revelados em numerosas referências, exemplos dos quais são Patentes US 4.808.561, 4.912.075, 5.008.228, 4.914.253 e 5.086.025, cujas divulgações são aqui incorporadas por referência.

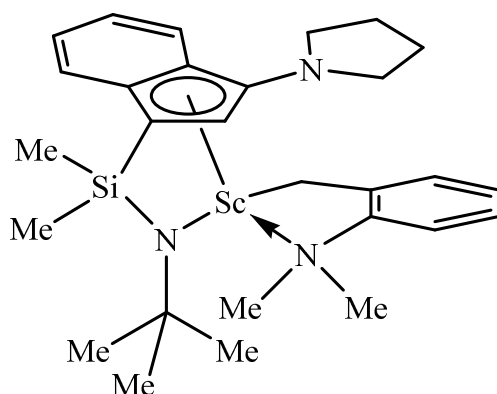
[0043] A divulgação fornece ainda o processo de acordo com qualquer modalidade descrita aqui, exceto que o processo é conduzido em mais de um reator ligado em série ou paralelo.

[0044] Em uma modalidade alternativa, a presente invenção fornece um processo para produzir uma poliolefina de acordo com qualquer uma das modalidades anteriores, exceto que um ou mais catalisadores a base de metal do grupo III/Lantanídeos compreendem:

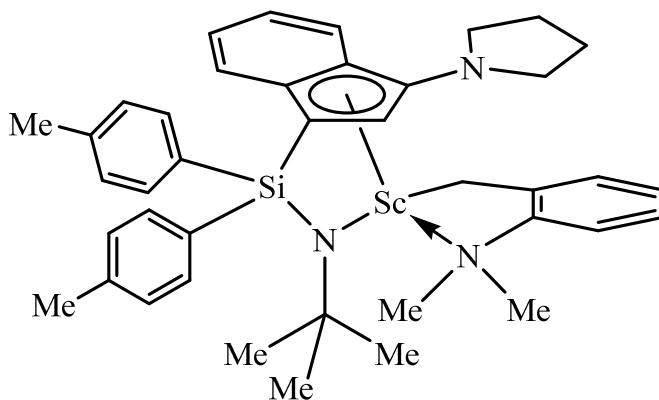


[0045] Em uma modalidade alternativa, a presente invenção

fornece um processo para produzir uma poliolefina de acordo com qualquer uma das modalidades anteriores, exceto que um ou mais catalisadores a base de metal do Grupo III/Lantanídeos compreendem:



[0046] Em uma modalidade alternativa, a presente invenção fornece um processo para produzir uma poliolefina de acordo com qualquer uma das modalidades anteriores, exceto que um ou mais catalisadores a base de metal do Grupo III/Lantanídeos compreendem:



Os sistemas de catalisadores baseados em metal do grupo III/Lantanídeos de acordo com a presente invenção polimerizam o um ou mais monômeros olefínicos em seu estado neutro e não requerem di-hidrogênio ou qualquer outro ativador. A capacidade de conduzir as reações sob condições livres de di-hidrogênio permite a produção de poliolefinas com um peso

molecular significativamente maior em relação a um processo de polimerização na presença de di-hidrogênio.

[0047] Um ou mais catalisadores a base de metal do grupo III/Lantanídeos, como descrito acima, são cataliticamente ativos em seu estado neutro (não carregado) e não requerem os ativadores, por exemplo, metil aluminoxano modificado (MMAO), trietil alumínio (TEA), tris (pentafluorofenil) borana (FAB), bis (hidrogenado de sebo alquil) metil amônio tetraquis (pentafluorofenil) borato ($[(C_{18}H_{37})_2MeNH]^+[(C_6F_5)B]^-$), di-hidrogênio e qualquer combinações dos mesmos, para serem ativadas.

Composições de poliolefina produzidas através do processo inventivo

[0048] As composições de poliolefina produzidas através do processo de acordo com a presente invenção compreendem o produto de reação de um ou mais monômeros olefínicos na presença de um ou mais sistemas de catalisadores à base de metal do Grupo III/Lantanídeos, como divulgado acima, em condições de polimerização, em que a composição de poliolefina exibe um peso molecular, M_m , igual ou superior a 5.000 g/mol e uma razão de peso molecular, M_m/M_n , maior ou igual a 2, e em que um ou mais sistemas de catalisadores a base de metal do Grupo III/Lantanídeo exibem um eficiência superior ou igual a 10.000 g de poliolefina por grama de metal no catalisador.

[0049] A composição de poliolefina de acordo com a presente invenção pode, por exemplo, ser um polímero à base de etileno, por exemplo, homopolímeros e/ou interpolímeros (incluindo copolímeros) de etileno e opcionalmente um ou mais comonômeros tais como α -olefinas. Tais polímeros à base de

etileno podem ter uma densidade no intervalo de 0,850 a 0,973 g/cm³. Todos os valores e subintervalos individuais a partir de 5 a g/cm³ estão incluídos aqui e são divulgados aqui; por exemplo, a densidade pode ser a partir de um limite inferior de 0,850, 0,880, 0,885, 0,900, 0,905, 0,910, 0,9150 ou 920 g/cm³ a um limite superior de 0,973, 0,963, 0,960, 0,955, 0,950, 0,925, 0,920, 0,915, 0,910 ou 0,905 g/cm³.

[0050] Em uma modalidade, tais polímeros à base de etileno podem ter uma distribuição de peso molecular (M_m/M_n) (medida de acordo com o método GPC convencional) no intervalo de partir de ou maior ou igual a 2,0. Todos os valores e subintervalos individuais maiores ou iguais a 2 estão aqui incluídos e divulgados aqui; por exemplo, o interpolímero de etileno/ α -olefina pode ter uma distribuição de peso molecular (M_m/M_n) no intervalo de 2 a 20; ou em alternativa, o interpolímero de etileno/ α -olefina pode ter uma distribuição de peso molecular (M_m/M_n) no intervalo de 2 a 5.

[0051] Em uma modalidade, tais polímeros à base de etileno podem ter um peso molecular (M_m) no intervalo de igual ou superior a 5.000 g/mol, por exemplo, no intervalo de 100.000 a 500.000 g/mols.

[0052] Em uma modalidade, tais polímeros à base de etileno podem ter índice de fusão (I_2) no intervalo de 0,1 a 200 g/10 minutos. Todos os valores e subintervalos individuais de 0,1 a 200 g/10 minutos estão incluídos aqui e são divulgados aqui; por exemplo, o índice de fusão (I_2) pode ser de um limite inferior de 0,1, 0,2, 0,5, 0,6, 0,8, 1, 1,5, 2,0, 2,5, 3,0, 3,5, 4,0, 4,5, 5,0, 10, 15, 20 30, 40, 50, 60, 80, 90, 100 ou 150 g/10 minutos, até um limite superior de 0,9, 1, 1,5, 2,0, 2,5, 3,0, 3,5, 4,0, 4,5, 5,0, 10, 15 20, 30, 40,

50, 60, 80, 90, 100, 150 ou 200 g/10 minutos.

[0053] Em uma modalidade, tais polímeros à base de etileno podem ter uma razão de fluxo de fusão (I_{10}/I_2) no intervalo de 5 a 30. Todos os valores e subintervalos individuais de 5 a 30 estão incluídos aqui e são divulgados aqui; por exemplo, a razão de fluxo de fusão (I_{10}/I_2) pode ser de um limite inferior de 5, 5,5, 6, 6,5, 8, 10, 12, 15, 20 ou 25 para um limite superior de 5,5, 6, 6,5, 8, 10, 12, 15, 20, 25 ou 30.

[0054] Em uma modalidade, os polímeros à base de etileno podem compreender ainda pelo menos 0,01 partes em peso de resíduos metálicos e ou resíduos de óxido metálico que permanecem a partir de um ou mais sistemas de catalisadores baseados em metal do Grupo III/Lantanídeos por um milhão de partes dos polímeros à base de etileno. Os resíduos metálicos e ou resíduos de óxido metálico que permanecem a partir de um ou mais sistemas de catalisadores à base de metal do Grupo III/Lantanídeos nos polímeros à base de etileno podem ser medidos por fluorescência de raios X (XRF), que é calibrada para os padrões de referência.

[0055] Os polímeros à base de etileno podem compreender menos de 40 por cento em peso de unidades derivadas de um ou mais comonômeros de α -olefina. Todos os valores individuais e subintervalos de menos de 25 por cento em peso estão incluídos aqui e são divulgados aqui; por exemplo, os polímeros à base de etileno podem compreender de menos de 15 por cento em peso de unidades derivadas de um ou mais comonômeros de α -olefina; ou em alternativa, menos de 10 por cento em peso de unidades derivadas de um ou mais comonômeros de α -olefina; ou em alternativa, de 1 a 40 por cento em peso de unidades derivadas de um ou mais comonômeros de α -olefina;

ou em alternativa, de 1 a 10 por cento em peso de unidades derivadas de um ou mais comonômeros de α -olefina.

[0056] Os comonômeros de α -olefina tipicamente não possuem mais de 20 átomos de carbono. Por exemplo, os comonômeros de α -olefina podem de preferência, ter 3 a 10 átomos de carbono, e mais de preferência, 3 a 8 átomos de carbono. Os comonômeros de α -olefina exemplares incluem, mas não estão limitados a, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno e 4-metil-1-penteno. O um ou mais comonômeros de α -olefina podem, por exemplo, ser selecionado a partir do grupo que consiste em propileno, 1-buteno, 1-hexeno e 1-octeno; ou em alternativa, do grupo que consiste em 1-hexeno e 1-octeno.

[0057] Os polímeros à base de etileno podem compreender menos de 60 por cento em peso de unidades derivadas de um ou mais comonômeros de α -olefina. Todos os valores individuais e subintervalos de menos de 60 por cento em peso estão incluídos aqui e são divulgados aqui; por exemplo, os polímeros à base de etileno podem compreender de menos de 75 por cento em peso de unidades derivadas de um ou mais comonômeros de α -olefina; ou em alternativa, menos de 85 por cento em peso de unidades derivadas de um ou mais comonômeros de α -olefina; ou em alternativa, de 1 a 100 por cento em peso de unidades derivadas de um ou mais comonômeros de α -olefina; ou em alternativa, de 1 a 100 por cento em peso de unidades derivadas de um ou mais comonômeros de α -olefina.

Processo de polimerização de acordo com a presente invenção

[0058] Os processos de polimerização de acordo com a presente invenção incluem, mas não estão limitados a, processo de polimerização em solução, processo de polimerização formador

de partículas e combinações dos mesmos usando um ou mais reatores convencionais, por exemplo, reatores em circuito, reatores isotérmicos, reatores de leito fluidizado, reatores de tanque agitado, reatores de lote em paralelo, série e/ou quaisquer combinações dos mesmos.

[0059] Em uma modalidade, a composição de poliolefina de acordo com a presente invenção pode, por exemplo, ser produzida através de um processo de polimerização em fase de solução usando um ou mais reatores em circuito, reatores isotérmicos e suas combinações.

[0060] Em geral, o processo de polimerização em fase de solução ocorre em um ou mais reatores bem agitados, tais como um ou mais reatores em circuito ou um ou mais reatores isotérmicos esféricos a uma temperatura no intervalo de 30 a 300°C; por exemplo, de 120 a 215°C, e a pressões no intervalo de 300 a 1500 psi; por exemplo, de 400 a 750 psi. O tempo de residência no processo de polimerização em fase de solução está tipicamente no intervalo de 2 a 30 minutos; por exemplo, de 10 a 20 minutos. Etileno, um ou mais solventes, um ou mais sistemas de catalisadores baseados à base de metal do Grupo III/Lantanídeos, e opcionalmente um ou mais comonômeros são alimentados continuamente a um ou mais reatores, na ausência de qualquer ativador. Os solventes exemplares incluem, mas não estão limitados a, isoparafinas. Por exemplo, tais solventes estão comercialmente disponíveis sob o nome ISOPAR E da ExxonMobil Chemical Co., Houston, Texas. A mistura resultante do polímero à base de etileno e do solvente é então removida do reator e o polímero à base de etileno é isolado. O solvente é tipicamente recuperado através de uma unidade de recuperação de solvente, isto é, permutadores de

calor e tambor separador de líquido de vapor, e é então reciclado de volta ao sistema de polimerização.

[0061] Em uma modalidade, o polímero à base de etileno pode ser produzido através de polimerização em solução em um sistema de reator único, por exemplo, um sistema de reator de circuito duplo, em que o etileno e, opcionalmente, uma ou mais α -olefinas são polimerizadas na presença de um ou mais sistemas de catalisadores à base de metal do Grupo III/lantanídeos, como aqui descrito, e na ausência de qualquer ativador. Em uma modalidade, o polímero à base de etileno pode ser produzido através de polimerização em solução em um sistema de reator duplo, por exemplo, um sistema de reator de circuito duplo, em que o etileno e, opcionalmente, uma ou mais α -olefinas são polimerizadas na presença de um ou mais sistemas de catalisadores à base de metal do Grupo III/lantanídeos, como aqui descrito, e na ausência de qualquer ativador. Em uma modalidade, o polímero à base de etileno pode ser produzido através de polimerização em solução em um sistema de reator duplo, por exemplo, um sistema de reator de circuito duplo, em que o etileno e, opcionalmente, uma ou mais α -olefinas são polimerizadas na presença de um ou mais sistemas de catalisadores à base de metal do Grupo III/lantanídeos, como aqui descrito, e na ausência de qualquer ativador.

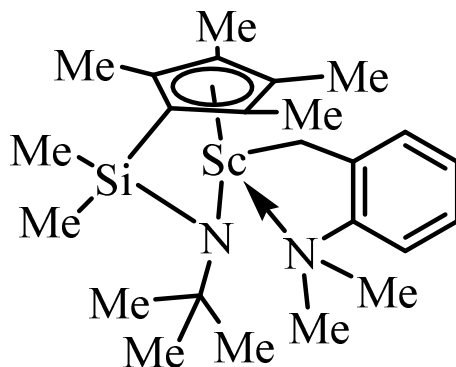
[0062] Os polímeros à base de etileno podem ainda compreender um ou mais aditivos. Tais aditivos incluem, mas não estão limitados a, agentes antiestáticos, intensificadores de cor, corantes, lubrificantes, pigmentos, antioxidantes primários, antioxidantes secundários, auxiliares de processamento, estabilizadores de UV e combinações dos mesmos. Os polímeros

à base de etileno da invenção podem conter quaisquer quantidades de aditivos. Os polímeros à base de etileno podem comprometer-se a partir de cerca de 0 a cerca de 10 por cento em peso combinado de tais aditivos, com base no peso dos polímeros à base de etileno e um ou mais aditivos. Os polímeros à base de etileno podem comprometer ainda mais os enchimentos, que podem incluir, mas não estão limitados a enchimentos orgânicos ou inorgânicos. Tais enchimentos, por exemplo, carbonato de cálcio, talco, $Mg(OH)_2$, podem estar presentes em níveis a partir de cerca de 0 a cerca de 20, com base no peso dos polímeros à base de etileno da invenção e um ou mais aditivos e/ou enchimentos. Os polímeros à base de etileno podem ainda ser misturados com um ou mais polímeros para formar uma mistura.

Exemplos

[0063] Os exemplos seguintes ilustram a presente invenção, mas não se destinam a limitar o escopo da invenção.

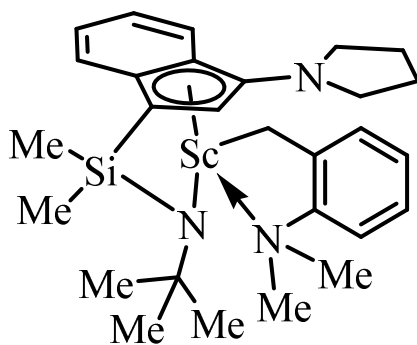
1) Síntese do primeiro sistema de catalisador à base de metal do grupo III/lantanídeo (Catalisador 2) com a seguinte fórmula:



[0064] Em uma caixa de luvas cheia de nitrogênio, uma solução de um primeiro ligante com a seguinte fórmula: N-terc-butil-1,1-dimetil-1-(2,3,4,5-tetrametilciclopenta-2,4-dien-1-il)

silanamina (0,377 g, 1,5 mmol, 1 equiv.) em tolueno (5 ml) foi adicionado gota a gota a uma solução de Sc (CH₂-o-NMe₂C₆H₄)₃ (0,671 g, 1,5 mmol, 1 equiv) em tolueno (5 mL). A reação foi tampada e agitada a 90°C durante 32 horas, após o que <5% do primeiro ligante permaneceu. Todos os voláteis foram removidos *sob vácuo*, rendendo um óleo castanho. Hexanos (40 mL) foram colocados em camadas sobre o óleo e a mistura foi arrefecida num congelador de -30°C durante 66 h, resultando na precipitação de um sólido. O sólido foi filtrado, lavado com hexanos frio e seco *sob vácuo* para produzir um sólido claro (338 mg, 53% de rendimento). ¹H NMR (500 MHz, Benzeno-d₆) δ 7,07 (ddd, *J* = 7,7, 1,6, 0,6 Hz, 1H), 6,98 (td, *J* = 7,5, 1,3 Hz, 1H), 6,75 (ddd, *J* = 8,1, 7,3, 1,6 Hz, 1H), 6,55 (dd, *J* = 8,0, 1,0 Hz, 2H), 2,22 (s, 3H), 2,17 (s, 3H), 2,04 (s, 3H), 1,96 (s, 3H), 1,85 (s, 3H), 1,55 (d, *J* = 11,1 Hz, 1H), 1,49 (d, *J* = 11,1 Hz, 1H), 1,32 (s, 3H), 1,13 (s, 9H), 0,80 (s, 3H), 0,69 (s, 3H), ¹³C NMR (126 MHz, Benzeno-d₆) δ 143,21, 140,58, 131,07, 130,22, 128,00, 126,43, 125,14, 124,25, 121,33, 117,90, 108,84, 53,94, 45,64, 44,49 (br, benzil CH₂), 44,39, 35,98, 13,83, 13,61, 11,26, 10,86, 7,87, 7,84.

2) Síntese do segundo sistema de catalisador à base de metal do grupo III/lantanídeo (Catalisador 3) com a seguinte fórmula:



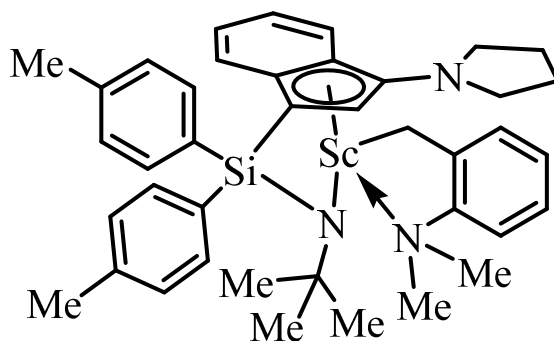
[0065] Em uma caixa de luvas cheia de nitrogênio, uma solução de um segundo ligante com a seguinte fórmula: *N-terc-butil-1,1-dimetil-1-(3-(pirrolidin-1-il)-1H-inden-1-il)* silanamina (0,211 g, 0,670 mmol, 1 equiv.) em tolueno- d^8 (2,5 mL) foi adicionado gota a gota a uma solução de $Sc(CH_2-o-NMe_2C_6H_4)_3$ (0,300 g, 0,670 mmol, 1 equiv) em tolueno $3-d^8$ (2,5 mL). A reação foi tampada e agitada a 90°C durante 18 horas, resultando numa solução de laranja escuro. Todos os voláteis foram removidos sob vácuo, rendendo um óleo castanho. Hexanos (15 mL) foram colocados em camadas sobre o óleo e a mistura foi arrefecida num congelador de -30°C durante vários dias, resultando na precipitação de um sólido. O sólido foi filtrado, lavado com (-30°C) hexanos gelado (3x5 mL) e seco sob vácuo para produzir o produto como um pó de ouro (0,144 mg, 44% de rendimento). O produto era uma mistura de dois isômeros em equilíbrio, com uma razão à temperatura ambiente de aproximadamente 3:1.

Isômero principal: 1H RMN (400 MHz, Benzeno- d^6) δ 7,78-7,73 (m, 1H), 7,60-7,55 (m, 1H), 7,07 (d, $J = 6,8$ Hz, 1H), 6,98-6,92 (m, 1H), 6,77 (ddd, $J = 8,7, 6,5, 1,1$ Hz, 1H), 6,72 - 6,65 (m, 2H), 6,48 (d, $J = 8,1$ Hz, 1H), 6,11 (s, 1H), 3,37 - 3,25 (m, 4H), 1,93 (d, $J = 11,3$ Hz, 1H), 1,76 (s, 3H), 1,76 (s, 3H), 1,68-1,61 (m, 4H), 1,14 (d, $J = 11,2$ Hz, 1H), 0,85 (s, 9H), 0,85 (s, 3H), 0,80 (s, 3H). ^{13}C RMN (101 MHz, Benzeno- d^6) δ 144,50, 140,66, 140,54, 132,28, 131,18, 128,16, 124,36, 123,96, 121,78, 121,66, 121,31, 118,92, 118,54, 107,52, 92,77, 54,30, 50,82, 47,08, 44,02, 40,79, 35,26, 25,30, 5,99, 3,89.

Isômero menor: 1H RMN (400 MHz, Benzeno- d_6) δ 7,94-7,90 (m, 1H), 7,60-7,56 (m, 1H), 7,09-7,05 (m, 1H), 6,97-6,92 (m, 2H),

6,91 - 6,86 (m, 1H), 6,72 - 6,64 (m, 1H), 6,59 - 6,54 (m, 1H), 5,74 (s, 1H), 3,04 - 2,79 (m, 4H), 2,31 (s, 3H) (s, 3H), 1,50 - 1,39 (m, 4H), 1,12 (d, $J = 11,5$ Hz, 1H), 0,94 (s, 3H), 0,92 (s, 9H), 0,72 (s, 3H), 0,35 (d, $J = 11,5$ Hz, 1H). ^{13}C RMN (101 MHz, Benzeno- d^6) δ 144,90, 140,98, 138,75, 133,01, 131,41, 128,01, 124,92, 123,43, 122,59, 122,09, 121,22, 119,91, 118,00, 105,82, 93,39, 54,07, 51,08, 45,69, 43,73, 40,94, 35,37, 24,73, 5,18, 4,40. Anal. Calculado para $\text{C}_{28}\text{H}_{40}\text{N}_3\text{ScSi}$: C, 68,40; H, 8,20; N, 8,55. Encontrado: C, 68,37; H, 8,30; N, 8,53.

3) Síntese do terceiro sistema de catalisador à base de metal do grupo III/lantanídeo (Catalisador 4) com a seguinte fórmula:



[0066] Em uma caixa de luvas cheia de nitrogênio, uma solução de um terceiro ligante com a seguinte fórmula: *N-terc-butyl-1-(3-(pirrolidin-1-il)-1H-inden-1-il)-1,1-di-p-tolilsilanamina* (0,700 g, 1,5 mmol, 1 equiv.) em tolueno (5 mL) foi adicionado gota a gota a uma solução $\text{Sc}(\text{CH}_2\text{-o-NMe}_2\text{C}_6\text{H}_4)_3$ (0,671 g, 1,5 mmol, 1 equiv.) em tolueno (5 mL). A reação foi tampada e agitada a 90°C durante 18 horas. Todos os voláteis foram removidos *sob vácuo*, rendendo um óleo castanho. Hexanos (40 mL) foram colocados em camadas sobre o óleo e a mistura foi arrefecida num congelador de -30°C por 19 horas, resultando na precipitação de um sólido. O sólido

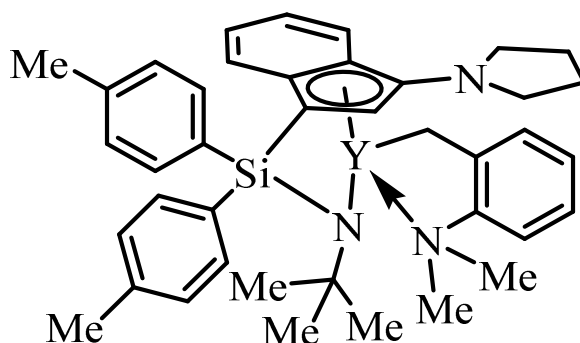
foi filtrado, lavado com hexanos gelado (3x10 mL) e seco sob vácuo para produzir o produto como um pó de ouro (755 mg, 78% de rendimento). O produto era uma mistura de dois isômeros em equilíbrio, com uma razão à temperatura ambiente de aproximadamente 4:1.

Isômero principal: ^1H RMN (400 MHz, benzeno- d_6) δ 8,20 (d, $J = 6,6$ Hz, 2H), 8,18 (d, $J = 6,5$ Hz, 2H), 7,54-7,50 (m, 1H), 7,21 (d, $J = 7,5$ Hz, 2H), 7,18 (d, $J = 7,5$ Hz, 2H), 7,14 (d, $J = 7,6$ Hz, 1H), 7,03 a 6,97 (m, 2H), 6,74 (t, $J = 7,6$ Hz, 1H), 6,59 - 6,48 (m, 3H), 6,45 (s, 1H), 3,39-3,23 (m, 4H), 2,18 (s, 3H), 2,13 (s, 3H), 2,09 (d, $J = 11,4$ Hz, 1H), 1,85 (s, 3H), 1,75 (s, 3H), 1,69-1,60 (m, 4H), 1,21 (d, $J = 11,3$ Hz, 1H), 1,02 (s, 9H). ^{13}C RMN (101 MHz, benzeno- d_6) δ 144,27, 141,62, 140,61, 138,24, 138,03, 137,65, 137,58, 136,59, 136,05, 133,11, 131,64, 128,60, 128,49, 128,25, 124,68, 123,72, 122,27, 121,97, 121,46, 119,23, 118,76, 108,75, 90,63, 54,08, 50,90, 47,29, 44,52 (br, benzil CH_2), 40,89, 35,81, 25,32, 21,24, 21,12.

Isômero menor: ^1H RMN (400 MHz, benzeno- d_6) δ 8,36 (d, $J = 7,9$ Hz, 2H), 8,11 (d, $J = 7,8$ Hz, 1H), 7,99 (d, $J = 7,9$ Hz, 2H), 7,73 (d, $J = 8,4$ Hz, 1H), 7,58 - 7,54 (m, 1H), 7,24 - 7,17 (m, 4H), 7,08 - 7,04 (m, 1H), 6,95 - 6,87 (m, 3H), 6,63 (dd, $J = 8,1, 1,3$ Hz, 1H), 5,65 (s, 1H), 2,94 - 2,70 (m, 4H), 2,39 (s, 3H), 2,34 (s, 3H), 2,16 (s, 3H), 2,15 (s, 3H), 1,39 - 1,33 (m, 4H), 1,20 (d, $J = 11,8$ Hz, 1H), 1,11 (s, 9H), 0,41 (d, $J = 11,6$ Hz, 1H). ^{13}C RMN (101 MHz, benzeno- d_6) δ 144,78, 141,16, 139,56, 138,55, 137,88, 136,91, 136,46, 136,31, 136,00, 133,31, 131,73, 128,90, 128,58, 128,06, 125,20, 123,45, 122,79, 122,72, 121,49, 120,18, 118,05, 107,39, 91,82, 53,74, 51,01, 45,97, 44,82 (br, benzil CH_2), 41,19,

35,97, 24,69, 21,16, 21,14. Anal. Calculado para $C_{40}H_{48}N_3ScSi$: C, 74,62; H, 7,51; N, 6,53. Encontrado: C, 74,29; H, 7,34; N, 6,47.

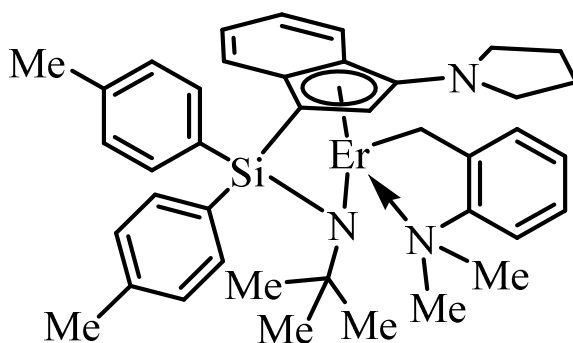
4) Síntese do quarto sistema de catalisador à base de metal do grupo III/lantanídeo (Catalisador 5) com a seguinte fórmula:



[0067] Em uma caixa de luvas cheia de nitrogênio, uma solução de um quarto ligante com a seguinte fórmula: N-terc-butil-1-(3-(pirrolidin-1-il)-1H-inden-1-il)-1,1-di-p-tolilsilanamina (0,350 g, 0,75 mmol, 1 equiv.) em tolueno- d^8 (2,5 mL) foi adicionado gota a gota a uma solução $Y(CH_2-o-NMe_2-C_6H_4)_3$ (0,369 g, 0,75 mmol, 1 equiv.) em tolueno (2,5 mL). O frasco de reação foi selado com uma tampa revestida com teflon e agitado a 90°C durante 23 horas. O recipiente foi deixado arrefecer até à temperatura ambiente. Todos os voláteis foram removidos sob vácuo, rendendo um óleo castanho. Pentano (15 mL) foi adicionado ao óleo e a mistura foi agitada vigorosamente à temperatura ambiente durante 4 horas, resultando na precipitação de um pó amarelo fino precipitado. Note-se que camadas simples com pentano e armazenamento em um congelador não resultam na precipitação de uma quantidade apreciável de sólidos - é necessária uma agitação vigorosa. A suspensão foi arrefecida num congelador de -30°C durante 18 horas. O sólido foi filtrado, lavado com pentano e seco sob

vácuo para produzir o produto como um pó de ouro (0,4 g, 78% de rendimento). ^1H RMN (400 MHz, benzeno- d_6) δ 8,28 (d, $J = 7,4$ Hz, 2H), 8,06 (d, $J = 7,4$ Hz, 2H), 7,50-7,46 (m, 1H), 7,32-7,27 (m, 1H), 7,21 (d, $J = 7,6$ Hz, 2H), 7,17 (d, $J = 7,5$ Hz, 2H), 7,14 - 7,06 (m, 1H), 6,93 - 6,87 (m, 1H), 6,59 (t, $J = 7,1$ Hz, 1H), 6,55 - 6,51 (m, 2H), 6,46 (d, $J = 8,2$ Hz, 1H), 6,30 (s, 1H), 3,20 (s largo, 4H), 2,29 (d, $J = 9,0$ Hz, 1H), 2,17 (s, 3H), 2,13 (s, 3H), 1,79 (s, 3H), 1,62 (s, 4H), 1,57 (s, 3H), 1,18 (d, $J = 9,8$ Hz, 1H), 1,05 (s, 9H). ^{13}C RMN (126 MHz, benzeno- d_6) δ 144,64, 138,93 (l), 138,70 (l), 138,22 (l), 137,96, 137,78, 136,56, 135,98, 134,74 (l), 133,30, 130,67, 128,60, 128,54, 128,33, 123,10 (br), 122,95 (br), 121,43 (br), 120,97, 120,42 (br), 120,01 (br), 118,26 (br), 108,91, 89,78, 52,62, 51,30, 44,86 (d, $J = 30,8$ Hz), 43,97 (br), 39,98 (br), 36,28, 25,02, 21,23, 21,15. Anal. Calculado para $\text{C}_{40}\text{H}_{48}\text{N}_3\text{ScY}$: C, 69,85; H, 7,03; N, 6,11. Encontrado: C, 69,46; H, 6,77; N, 6,01.

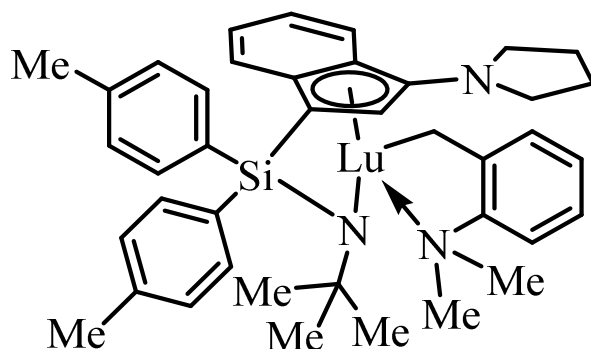
5) Síntese do quinto sistema de catalisador à base de metal do grupo III/lantanídeo (Catalisador 6) com a seguinte fórmula:



[0068] Em uma caixa de luvas cheia de nitrogênio, uma solução de um quinto ligante com a seguinte fórmula: *N-terc-butil-1-(3-(pirrolidin-1-il)-1H-inden-1-il)-1,1-di-p-tolilsilanamina*

(0,350 g, 0,75 mmol, 1 equiv.) em tolueno- d^8 (2,5 mL) foi adicionado gota a gota a uma $Er(CH_2-o-NMe_2-C_6H_4)_3$ (0,427 g, 0,75 mmol, 1 equiv.) em tolueno (2,5 mL). O frasco de reação foi selado com uma tampa revestida com teflon e agitado a $90^\circ C$ durante 14 horas. O recipiente foi deixado arrefecer até à temperatura ambiente. Todos os voláteis foram removidos *sob vácuo*, rendendo um óleo grosso laranja-castanho. Pentano (15 mL) foi adicionado ao óleo e a mistura foi agitada vigorosamente à temperatura ambiente durante 4 horas, resultando na precipitação de um pó amarelo fino precipitado. Note-se que camadas simples com pentano e armazenamento em um congelador não resultam na precipitação de uma quantidade apreciável de sólidos - é necessária uma agitação vigorosa. A suspensão foi arrefecida num congelador de $-30^\circ C$ durante 18 horas. O sólido foi filtrado, lavado com pentano e seco *sob vácuo* para produzir o produto como um pó de ouro (0,382 g, 67% de rendimento). Er é paramagnético, então nenhuma análise de RMN poderia ser realizada. Análise calculada para $C_{40}H_{48}ErN_3Si$: C, 62,71; H, 6,31; N, 5,48. Encontrado: C, 62,55; H, 6,21; N, 5,26.

6) Síntese do terceiro sistema de catalisador à base de metal do grupo III/lantanídeo (Catalisador 7) com a seguinte fórmula:



[0069] Em uma caixa de luvas cheia de nitrogênio, uma solução de um sexto ligante com a seguinte fórmula: N-terc-butil-1-(3-(pirrolidin-1-il)-1H-inden-1-il)-1,1-di-p-tolilsilanamina (0,350 g, 0,75 mmol, 1 equiv.) em tolueno- d^8 (2,5 mL) foi adicionado gota a gota a uma $\text{Lu}(\text{CH}_2\text{-}o\text{-NMe}_2\text{-C}_6\text{H}_4)_3$ (0,433 g, 0,75 mmol, 1 equiv.) em tolueno (2,5 mL). O frasco de reação foi selado com uma tampa revestida com teflon e agitado a 90°C durante 18 horas. O recipiente foi deixado arrefecer até à temperatura ambiente. Todos os voláteis foram removidos sob vácuo, restando um óleo de laranja. Pentano (15 mL) foi adicionado ao óleo e a mistura foi agitada vigorosamente à temperatura ambiente durante 4 horas, resultando na precipitação de um pó amarelo fino precipitado. Note-se que camadas simples com pentano e armazenamento em um congelador não resultam na precipitação de uma quantidade apreciável de sólidos - é necessária uma agitação vigorosa. A suspensão foi arrefecida num congelador de -30°C durante 18 horas. O sólido foi filtrado, lavado com pentano e seco sob vácuo para produzir o produto como um pó de ouro (0,420 g, 72% de rendimento). ^1H RMN (500 MHz, benzeno- d_6) δ 8,28 (d, $J = 7,5$ Hz, 2H), 8,14 (d, $J = 7,4$ Hz, 2H), 7,49 (d, $J = 8,3$ Hz, 1H), 7,23 (d, $J = 7,5$ Hz, 2H), 7,22 - 7,17 (m, 2H), 7,17-7,11 (m, 2H), 6,96 (t, $J = 7,5$ Hz, 1H), 6,69 (t, $J = 7,6$ Hz, 1H), 6,60 - 6,51 (m, 2H), 6,48 (d, $J = 8,2$ Hz, 1H), 6,32 (s, 1H), 3,36 - 3,15 (m, 4H), 2,26 - 2,21 (m, 1H) (s, 3H), 2,16 (s, 3H), 1,82 (s, 3H), 1,65 (s, 4H), 1,63 (s, 3H), 1,18 - 1,09 (m, 1H), 1,03 (s, 9H). ^{13}C RMN (126 MHz, benzeno- d_6) δ 144,13, 138,61, 138,37, 138,09, 138,06, 137,86, 137,27, 136,59, 135,99, 133,40, 131,33, 128,56, 128,49, 128,41, 123,55, 123,37, 121,38, 121,21, 120,95, 119,41, 118,50, 108,68,

87,92, 52,58, 51,35, 47,21, 45,82, 40,22, 36,61, 25,06, 21,25, 21,16.

Procedimentos de polimerização de etileno/1-octeno

[0070] Um reator de 2L Parr foi usado para todas as experiências de polimerização. O reator foi aquecido *através* de uma manta de aquecimento elétrico e foi arrefecida *através* de uma bobina de resfriamento de serpentina interna contendo água. Tanto o reator como o sistema de aquecimento/arrefecimento foram controlados e monitorados por um computador de processo Camile TG. Todos os produtos químicos usados para polimerização ou maquiagem do catalisador foram executados *através* de colunas de purificação. 1-octeno, tolueno e Isopar-E (um solvente de alcanos mistos disponível de ExxonMobil, Inc.) foram passados *através* de 2 colunas, a primeira contendo alumina A2 e a segunda contendo reagente Q5 (disponível na Engelhard Chemicals Inc.). O gás de etileno foi passado *através* de 2 colunas, a primeira contendo alumina A204 e peneiras moleculares 4A° ativadas, o segundo contendo reagente Q5. O gás hidrogênio foi passado *através* de reagente Q5 e alumina A2. O gás nitrogênio foi passado *através* de uma única coluna contendo alumina A204, peneiras moleculares 4A° ativadas e reagentes Q5. As soluções de catalisadores foram manipuladas em uma caixa de luvas cheias de nitrogênio.

[0071] O tanque de tiro foi preenchido com ISOPAR-E e 1-octeno para os pontos de ajuste de carga usando uma célula de pressão diferencial Ashcroft e o material foi injetado no reator. O hidrogênio (conforme especificado) foi carregado no reator, *através* de um tanque de tiro com um volume interno de aproximadamente 75 mL, imediatamente após a adição de

solvente/comonômero. O reator foi então aquecido até o ponto de ajuste da temperatura de polimerização. Posteriormente, o MMAO-3A (usado em níveis baixos (<40 equiv.) exclusivamente como solução eliminadora, 10 µmol) foi adicionado ao reator através do tanque de tiro. Em seguida, o etileno foi adicionado à pressão especificada conforme monitorado através de um medidor de fluxo de micromovimento. Finalmente, as soluções de tolueno diluídas do catalisador foram transferidas para o tanque de tiro e adicionadas ao reator para iniciar a reação de polimerização. As condições de polimerização foram tipicamente mantidas durante 10 minutos com adição de etileno suplementar sob demanda para manter a pressão especificada. O calor exotérmico foi removido continuamente a partir do recipiente de reação através da bobina de arrefecimento interna. A solução resultante foi removida do reator e estabilizada por adição de 5 mL de uma solução de tolueno contendo aproximadamente 33,5 mg de um antioxidante de fenol impedido (IRGANOX 1010 de Ciba Geigy Corp.) e 66,5 mg de um estabilizador de fósforo (IRGAFOS 168 de Ciba Geigy Corp.). Os polímeros foram recuperados por secagem durante cerca de 12 horas em um forno de vácuo com temperatura ajustada com um ponto de ajuste final de 140 ° C. Entre as corridas de polimerização, um ciclo de lavagem foi realizado no qual ISOPAR-E (850 g) foi adicionado e o reator foi aquecido a 160°C. O reator foi então esvaziado do solvente aquecido imediatamente antes de iniciar uma nova corrida de polimerização.

Análise de GPC

[0072] A análise de cromatografia de permeação de gel de alta temperatura (HT-GPC) foi realizada em amostras de polímero de

poliolefina para avaliar a distribuição do peso molecular. As amostras de polímero foram dissolvidas por aquecimento durante 120 minutos a 160°C em 1,2,4-triclorobenzeno (TCB, estabilizado por 300 ppm de hidroxitolueno butilado (BHT)) a uma concentração de 10 mg/mL. Cada amostra foi então diluída para 1 mg/mL imediatamente antes da injeção de uma alíquota de 250 µL da amostra. A GPC foi equipada com duas colunas MIXED-B PLG de 10 mm de Polymer Labs (300 x 10 mm) a um fluxo de 2,0 mL/minuto a 160°C. A detecção de amostra foi realizada usando um detector PolyChar IR4 no modo de concentração. Uma calibração convencional de padrões de poliestireno estreito (PS) com unidades aparentes ajustadas ao homo-poliétileno (PE) usando coeficientes Mark-Houwink conhecidos para PS e PE em TCB a esta temperatura.

Análise do IR

[0073] A análise de espectroscopia de infravermelho foi realizada em amostras de polímero de poliolefina para determinar o grau de incorporação de alfa-olefina. Alíquotas da solução estoque de 10 mg/mL usadas para a preparação da amostra GPC foram depositadas em poços separados de uma bolacha de silício HT de 48 poços usando uma estação de deposição Tecan MiniPrep 75 e o 1,2,4-triclorobenzeno foi evaporado dos poços depositados da bolacha a 160°C sob purga de nitrogênio. As soluções estoques foram aquecidas a 160°C durante o processo de deposição para evitar a precipitação de polímero. A análise de 1-octeno foi realizada sobre a bolacha de silício HT usando um NEXUS 670 ESP FT-IR.

[0074] Uma campanha de reator por lotes foi executada para catalisadores selecionados listados na Tabela 1. Um resumo dos resultados relevantes é relatado na Tabela 1. A Tabela 2

fornece dados para os polímeros produzidos nos Exemplos de Processos Comparativos e Inventivos mostrados na Tabela 1.

Tabela 1.

Exemplo de processo	Catalisador			ΔH_2 psi	MMAO-3A μmol	Etileno		Rendimento (g)	Eficiência (g poli/g metal)
	Nome	μols	Metal			(g) Inicial	(g) Adicionado		
Comp. Ex. A	Catalisador 1	0,3	Sc	90	10 ^a	38,4	11,4	16	1.195.828
Comp. Ex. B	Catalisador 1	1,8	Sc	0	10 ^a	41	0	1,1	13.702
Inv. Ex. 1	Catalisador 2	0,3	Sc	0	10 ^a	41,3	14	18,9	1.412.572
Inv. Ex. 2	Catalisador 2	0,3	Sc	180	10 ^a	38,4	11	15,5	1.149.274
Inv. Ex. 3	Catalisador 2	0,3	Sc	0	10 ^a , 90 ^b	41,2	0	0,5	37.370
Inv. Ex. 4	Catalisador 2	15	Sc	0	0	39	35,2	60,2	89.273
Inv. Ex. 5	Catalisador 2	8	Sc	0	0	39,3	3,3	8,2	22.800
Inv. Ex. 6	Catalisador 4	0,3	Sc	0	10 ^a	41,6	14,4	18,9	1.412.572
Inv. Ex. 7	Catalisador 3	0,3	Sc	0	10 ^a	41,4	11	14,7	1.098.667
Inv. Ex. 8	Catalisador 5	3	Y	0	10 ^a	41,1	2,1	6,3	23.620
Inv. Ex. 9	Catalisador 5	6,5	Y	0	10 ^a	41,1	8,4	11,9	20.592
Inv. Ex. 10	Catalisador 6	5	Er	0	10 ^a	41,3	8,3	11,4	13.632
Inv. Ex. 11	Catalisador 7	4,5	Lu	0	10 ^a	41,3	10,1	16,4	20.829

Condições: 140 ° C, 605 g de ISOPAR-E, 300 g de 1-octeno, 288 psi de etileno, 10 minutos de tempo de funcionamento

^a MMAO-3A adicionado ao reator como um eliminador antes da adição de solução de catalisador.

^b MMAO-3A pré-misturado com catalisador como um ativador antes da injeção no reator.

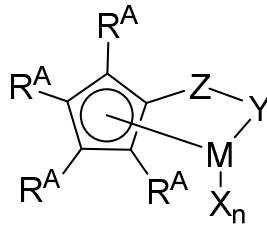
Tabela 2.

Exemplo de processo	Tg	Tm	Mm	Mm/Mn	Octeno
	(° C)	(° C)			% molar
Comp. Ex. A	-18,31	121,8	57,432	2,08	1,1
Comp. Ex. B	-	-	-	-	-
Inv. Ex. 1	-17,13	120,7	161,841	2,08	0,8
Inv. Ex. 2	-	121,8	34,454	2,04	1,3
Inv. Ex. 3	-	-	-	-	-
Inv. Ex. 4	-	117,1	80,961	2,86	2,1
Inv. Ex. 5	-	120,1	123,446	2,51	1
Inv. Ex. 6	-	117,4	195,024	2,10	1,3
Inv. Ex. 7	-	116,7	195,981	2,01	1,3
Inv. Ex. 8	-	112,3 118,6	16,735	9,32	4,4
Inv. Ex. 9	-	112,4 119,4	27,519	16,29	4,8
Inv. Ex. 10	-	110,8 117,6	8,322	5,88	5,2
Inv. Ex. 11	-	111,8 117,6	9,858	3,76	4,1

[0075] O Exemplo Comparativo 1 mostrou o catalisador 1 do estado da técnica com a ativação do di-hidrogênio. O Exemplo Comparativo 2 mostra o Catalisador 1 sem di-hidrogênio; nestas condições, não foi observada a absorção de etileno. O Exemplo Inventivo 1 mostra que catalisador 2 polimeriza monômeros sem um ativador. O Exemplo Inventivo 2 mostra o efeito prejudicial do di-hidrogênio no peso molecular do polímero. O Exemplo Inventivo 3 mostra que o MMAO a níveis de ativador inibe a absorção de etileno para catalisador 2. Os Exemplos Inventivos 4 e 5 mostram que o MMAO não é necessário para polimerizações. Em cargas mais elevadas, o catalisador 2 atua como um eliminador, bem como um catalisador que pode polimerizar o monômero. A falta de MMAO ou qualquer outro ativador admite que este sistema não requer um ativador. Os Exemplos Inventivos 6-11 são outros exemplos de outros análogos do catalisador. A presente invenção pode ser configurada em outras modalidades sem se afastar do escopo e dos seus atributos essenciais e, conseqüentemente, deve ser feita referência às reivindicações anexas, em vez do relatório descritivo anterior, como indicando o escopo da invenção.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para produzir uma poliolefina, caracterizado pelo fato de compreender contatar um ou mais monômeros olefínicos em pelo menos um reator na presença de um ou mais catalisadores e na ausência de um agente de ativação, em que um ou mais dos catalisadores tem a seguinte estrutura:



em que M é um metal do Grupo III ou lantanídeo que está em um estado de oxidação formal +3;

cada R^A é, independente, selecionado a partir do grupo que consiste em (C_1-C_{40}) hidrocarbíl; (C_1-C_{40}) hetero-hidrocarbíl; $Si(R^B)_3$; átomo de halogênio; átomo de hidrogênio; e qualquer combinação dos mesmos;

opcionalmente, dois ou mais grupos R^A podem combinar em conjunto em uma ou mais estruturas de anel, com tais estruturas de anel tendo de 3 a 50 átomos em cada estrutura de anel, excluindo quaisquer átomos de hidrogênio;

Z é $[(R^D)_nG]_m$, em que m é 1, 2, 3 ou 4, e G é independentemente selecionado a partir de carbono, silício, germânio ou boro; e quando G é carbono, silício ou germânio, n é 2; quando G é boro, n é 1;

Y está ligado a M e Z e é selecionado a partir do grupo que consiste em -O-, -S-, $-NR^{E-}$ e $-PR^{E-}$;

cada R^B , R^D ou R^E é independentemente (C_1-C_{30}) hidrocarbíl ou (C_1-C_{30}) hetero-hidrocarbíl;

cada X é independentemente mono-aniônico ou neutro em que n é maior que 0, e cada X é independentemente (C_1-C_{40}) de

hidrocarboneto, (C₁-C₄₀) hetero-hidrocarboneto, (C₁-C₄₀) hidrocarbíl; (C₁-C₄₀) hetero-hidrocarbíl; Si(R^C)₃; Ge(R^C)₃; P(R^C)₂; N(R^C)₂; OR^C; SR^C; CN; CF₃; R^CS(O)-; R^CS(O)₂-; (R^C)₂C=N-; R^CC(O)O-; R^COC(O)-; R^CC(O)N(R)-; (R^C)₂NC(O)-; átomo de halogênio; ou átomo de hidrogênio ;

cada R^C é independentemente (C₁-C₃₀) hidrocarbíl ou (C₁-C₃₀) hetero-hidrocarbíl;

cada um dentre hidrocarbíl, hetero-hidrocarbíl, Si(R^C)₃, hidrocarbílileno e grupos hetero-hidrocarbíl é independentemente não substituído ou substituído com um ou mais substituintes R^S;

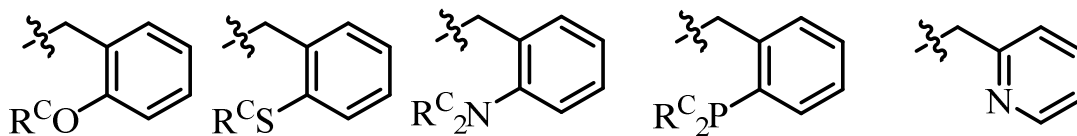
cada R^S é independentemente um átomo de halogênio; substituição de polifluoro; substituição de perfluoro; (C₁-C₁₈) alquil não substituído; ou dois dos R^S são tomados em conjunto para formar um (C₁-C₁₈) alquílileno não substituído, em que cada R é independentemente um (C₁-C₁₈) alquil não substituído; e

opcionalmente, R^C ou R^S podem ter uma interação adicional com M.

2. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de X ser (C₁-C₄₀) hidrocarbíl, (C₁-C₄₀) hetero-hidrocarbíl, Si(R^C)₃, ou um grupo de hidrogênio.

3. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de X ser um benzil substituído ou heteroarilbenzil substituído.

4. Processo, de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo fato de X ser selecionado a partir do grupo que consiste em:

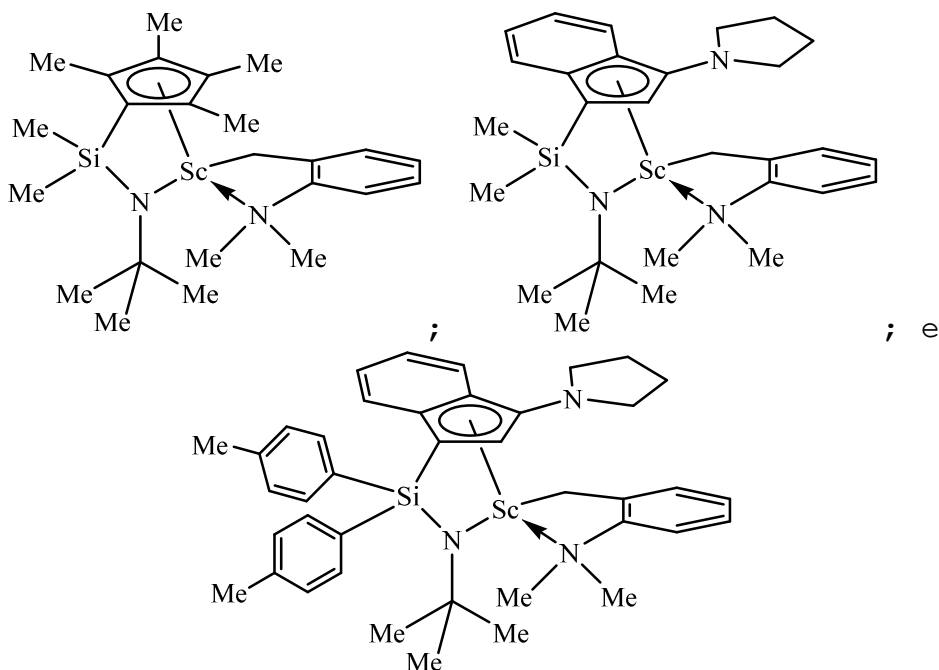


5. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de o um ou mais monômeros olefínicos compreender etileno.

6. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de o um ou mais monômeros olefínicos ser uma α -olefina.

7. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de o um ou mais monômeros olefínicos ser um dieno.

8. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de o um ou mais catalisadores compreenderem um ou mais dos seguintes:



9. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de o processo ser conduzido em um ou mais processos de polimerização selecionados a partir do grupo que consiste em processo de polimerização em fase de solução, processo de

polimerização em fase gasosa e polimerização em fase de suspensão.

10. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de o processo ser conduzido em mais de um reator conectado em série ou paralelo.