



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

**(11) PI 0617001-3 B1**

**(22) Data do Depósito:** 14/09/2006

**(45) Data de Concessão:** 14/02/2018



---

**(54) Título:** PROCESSO PARA A POLIMERIZAÇÃO DE UM OU MAIS MONÔMEROS POLIMERIZÁVEIS POR ADIÇÃO, COPOLÍMERO DE ALTO PESO MOLECULAR E MISTURA DE POLÍMEROS

**(51) Int.Cl.:** C08F 297/08

**(30) Prioridade Unionista:** 15/09/2005 US 60/717,545

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

**(72) Inventor(es):** TIMOTHY T. WENZEL; EDMUND M. CARNAHAN; ROGER L. KUHLMAN; PHILLIP D. HUSTAD

“PROCESSO PARA A POLIMERIZAÇÃO DE UM OU MAIS MONÔMEROS POLIMERIZÁVEIS POR ADIÇÃO, COPOLÍMERO DE ALTO PESO MOLECULAR E MISTURA DE POLÍMEROS”

Campo da invenção

[0001] A presente invenção refere-se a um processo para polimerizar um monômero ou misturas de dois ou mais monômeros tais como misturas de etileno e um ou mais comonômeros, para formar um produto de interpolímero tendo propriedades físicas únicas, a um processo para preparar tais interpolímeros, e aos produtos de polímeros resultantes. Em um outro aspecto, a invenção refere-se aos artigos preparados a partir desses polímeros. Os polímeros inventivos compreendem duas ou mais regiões ou segmentos (blocos) diferentes, cada bloco sendo caracterizado por uma composição química geralmente uniforme, ocasionando que o polímero possua propriedades físicas únicas. Esses copolímeros em pseudo-blocos compreendendo os mesmos são utilmente empregados na preparação de artigos sólidos, tais como moldagens, películas, folhas, e objetos espumados moldando, extrudando, ou por outros processos, e são úteis como componentes ou ingredientes em adesivos, laminados, misturas poliméricas, e outros usos finais. Os produtos resultantes são usados na manufatura de componentes para automóveis, tais como perfis, pára-choques e peças de acabamento; isolamento de cabos elétricos, e outras aplicações.

[0002] Já é conhecido de longa data que polímeros contendo uma estrutura tipo em bloco freqüentemente têm propriedades superiores comparativamente com copolímeros aleatórios e misturas. Por exemplo, copolímeros em tribloco de estireno e butadieno (SBS) e versões hidrogenadas dos mesmos (SEBS) têm

uma excelente combinação de resistência térmica e elasticidade. Outros copolímeros em bloco também são conhecidos na técnica. Geralmente, copolímeros em bloco conhecidos como elastômeros termoplásticos (TPEs) têm propriedades desejadas devido à presença de segmentos de blocos elastoméricos conectando blocos ou cristalizáveis ou vítreos "duros" no mesmo polímero. Em temperaturas até a temperatura de fusão ou temperatura de transição vítrea dos segmentos duros, os polímeros demonstram um caráter elastomérico. Em temperaturas mais altas, os polímeros tornam-se fluíveis, exibindo comportamento termoplástico. Métodos conhecidos para preparar copolímeros em bloco incluem polimerização aniônica e polimerização via radical livre controlada. Infelizmente, esses métodos para preparar copolímeros em bloco requerem uma adição seqüencial de monômero com polimerização até a relativa complementação e os tipos de monômeros que poderão ser utilmente empregados em tais métodos são limitados. Por exemplo, na polimerização aniônica de estireno e butadieno para formar um copolímero em bloco tipo SBS, cada cadeia polimérica requer uma quantidade estequiométrica de iniciador e os polímeros resultantes têm distribuição de peso molecular,  $M_w/M_n$ , extremamente estreita, preferivelmente de 1,0 a 1,3. Isto é, os comprimentos de blocos dos polímeros são substancialmente idênticos. Adicionalmente, processos aniônicos e via radical livre são relativamente lentos, resultando em custos de processo pobres, e não sendo prontamente adaptáveis à polimerização de  $\alpha$ -olefinas.

[0003] Seria desejável produzir copolímeros em bloco cataliticamente, isto é, em um processo onde mais que uma

molécula de polímero fosse produzida para cada molécula de catalisador ou iniciador. Adicionalmente, seria altamente desejável produzir copolímeros tendo propriedades assemelhando-se a copolímeros em bloco a partir de monômeros de olefinas, tais como etileno, propileno e alfa-olefinas superiores que são geralmente inadequadas para uso em polimerizações aniônicas ou via radical livre. Em certos desses polímeros, é altamente desejável que alguns ou todos os blocos de polímeros compreendam polímeros amorfos, tais como um copolímero de etileno e um comonômero, especialmente copolímeros aleatórios amorfos compreendendo etileno e uma alfa-olefina tendo 3 ou mais átomos de carbono. Finalmente, seria desejável preparar copolímeros em pseudo-bloco onde uma fração substancial das moléculas do polímero fossem de um número de blocos controlado, especialmente diblocos ou triblocos, mas onde os comprimentos de blocos fossem uma distribuição mais provável, ao invés de comprimentos de bloco idênticos ou quase idênticos.

[0004] Pesquisadores do passado afirmavam que certos catalisadores de polimerização de coordenação homogênea poderiam ser usados para preparar polímeros tendo estruturas substancialmente "tipo bloco" suprimindo a transferência de cadeia durante a polimerização, por exemplo, conduzindo o processo de polimerização na ausência de um agente de transferência de cadeia e a uma temperatura suficientemente baixa tal que a transferência de cadeia por eliminação de  $\beta$ -hidreto ou outros processos de transferência de cadeia seja essencialmente eliminada. Sob tais condições, dizia-se que a adição seqüencial de diferentes monômeros acoplados com alta conversão resultasse na formação de polímeros tendo

seqüências ou segmentos com diferentes teores de monômero. Diversos exemplos de tais composições de catalisador e processos são revistos por Coates, Hustad, e Reinartz em Angew. Chem Int. Ed., 41, 2236-2257 (2002) bem como US-A-2003/0114623.

[0005] Desvantajosamente, tais processos requerem a adição seqüencial de monômero e resulta na produção de apenas uma cadeia de polímero por centro de catalisador ativo, o que limita a produtividade do catalisador. Adicionalmente, o requisito de temperaturas de processo relativamente baixas porém alta conversão aumenta os custos operacionais de processo, tornando tais processos inadequados para implementação comercial. Ademais, o catalisador não pode ser otimizado para formação de cada tipo de polímero respectivo, e por este motivo todo o processo resulta na produção de blocos ou segmentos de menos que máxima eficiência e/ou qualidade. Por exemplo, a formação de certa quantidade de polímero prematuramente terminado é geralmente inevitável, resultando na formação de misturas tendo copolímeros em bloco propriedades de polímero inferiores. Conseqüentemente, sob condições de operação normais, para copolímeros em bloco seqüencialmente preparados tendo  $M_w/M_n$  de 1,5 ou maior resultando na distribuição de comprimentos de blocos relativamente não homogênea, não uma distribuição mais provável.

[0006] Por estas razões, seria altamente desejável prover um processo para prover copolímeros de olefinas compreendendo pelo menos alguma quantidade de blocos ou segmentos tendo propriedades físicas diferenciadas em um processo usando catalisadores de polimerização por coordenação capaz de

operação a altas eficiências de catalíticas e altas temperaturas de reator. Adicionalmente, seria desejável prover um processo e polímeros resultantes onde a inserção de blocos terminais ou o seqüenciamento de blocos dentro do polímero pudesse ser influenciado pela seleção apropriada de condições de processo. Finalmente, seria altamente desejável ser capaz de usar um processo contínuo para a produção de copolímeros em pseudo-bloco.

[0007] O uso de certos compostos de alquila metálicos e outros compostos, tais como hidrogênio, como agentes de transferência de cadeia para interromper o crescimento de cadeia em polimerizações de olefinas é bem conhecido na técnica. Ademais, é conhecido empregar tais compostos, especialmente compostos de alquil alumínio, como expurgadores ou como cocatalisadores em polimerizações de olefinas. Em Macromolecules, 33, 9192-9199 (2000) o uso de certos compostos de triálquil alumínio como agentes de transferência de cadeia em combinação com certas composições de catalisadores de zirconoceno emparelhados resultou em misturas de polipropileno contendo pequenas quantidades de frações de polímeros contendo tanto segmentos de cadeia isotáticos quanto atáticos. Em Liu e Rytter, Macromolecular Rapid Comm., 22, 952-956 (2001) e Bruaseth e Rytter, Macromolecules, 36, 3026-3034 (2003) misturas de etileno e 1-hexeno foram polimerizados com uma composição de catalisador semelhante contendo agente de transferência de cadeia de trimetilalumínio. Na última referência, os autores sumarizaram os estudos da técnica anterior da seguinte maneira (algumas citações omitidas).

[0008] "A misturação de dois metallocenos com comportamento

de polimerização conhecido poderá ser usada para controlar a microestrutura de polímeros. Diversos estudos foram realizados de polimerização de eteno misturando dois metallocenos. Observações comuns foram que, combinando catalisadores que separadamente dão polieteno com diferentes  $M_w$ , poderá ser obtido polieteno com distribuição de peso molecular mais ampla e em alguns casos bimodal. Soares e Kin (J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem., 38, 1408-1432 (2000)) desenvolveram um critério para testar a bimodalidade da distribuição de peso molecular de polímeros feitos com catalisadores de duplo sítio único, conforme exemplificado por copolimerização de etileno/1-hexeno da mistura  $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2/\text{Cp}_2\text{HfCl}_2/\text{CGC}$  (catalisador de geometria constrita) suportado sobre sílica. Heiland e Kaminsky (Makromol. Chem., 193, 601-610 (1992)) estudaram a mistura de  $\text{Et}-(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$  e o análogo de háfnio na copolimerização de eteno e 1-buteno.

[0009] Esses estudos não têm nenhuma indicação de interação entre os dois diferentes sítios, por exemplo, por readsorção de uma cadeia terminada em um sítio alternativo. Tais relatórios foram emitidos, entretanto, para a polimerização de propeno. Chien et al. (J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem., 37, 2439-2445 (1999), Makromol., 30, 3447-3458 (1997)) estudaram a polimerização de propeno com catalisadores de zirconeno binário homogêneos. Uma mistura de polipropileno isotático (i-PP), polipropileno atático (a-PP), e uma fração de estereobloco (i-PP-b-a-PP) foi obtida com um sistema binário compreendendo um precursor iso-específico e um específico com um borato e TIBA como cocatalisador. Usando uma mistura binária de zirconocenos iso-específicos e

sindioespecíficos, uma mistura de polipropileno isotático (i-PP), polipropileno sindiotático (s-PP), e uma fração de estereobloco (i-PP-*b*-s-PP) foi obtida. O mecanismo para a formação da fração de estereobloco foi proposto envolvendo a troca de cadeias em propagação entre os dois sítios catalíticos diferentes. Przybyla e Fink (Acta Polym., 50, 77-83 (1999)) usaram dois tipos diferentes de metallocenos (isoespecífico e sindioespecífico) suportados na mesma sílica para a polimerização de propeno. Eles reportaram que, com um certo tipo de suporte de sílica, ocorreu a transferência de cadeia entre as espécies ativas no sistema catalisador, e foi obtido um estereobloco de PP. Lieber e Brintzinger (Macromol., 3, 9192-9199 (2000)) propuseram uma explanação mais detalhada de como ocorre a transferência de uma cadeia de polímero em crescimento de um tipo de metalloceno para o outro. Eles estudaram a polimerização de propeno com misturas de catalisadores de dois *ansa*-zirconocenos diferentes. Os diferentes catalisadores foram primeiro estudados individualmente com relação à sua tendência à troca alquila-polimerila com o ativador de alquilalumínio e então aos pares com relação à sua capacidade em produzir polímeros com uma estrutura de estereobloco. Eles reportaram que a formação de polímeros em estereobloco por uma mistura de catalisadores de zirconoceno com diferentes estereosseletividades depende de uma eficiente troca de polimerilas entre os centros de catalisadores de Zr e os centros de Al do cocatalisador."

[0010] Brusath e Rytter então divulgaram suas próprias observações usando catalisadores de zirconoceno emparelhados para polimerizar misturas de etileno /1-hexeno e reportaram que os efeitos da influência do catalisador de sítio duplo na

atividade de polimerização, incorporação de comonômero, e a microestrutura de polímero usando um cocatalisador de metilalumoxano.

[0011] Análises dos resultados acima indicam que Rytter e colaboradores provavelmente falharam em utilizar combinações de catalisadores, cocatalisadores, e terceiros componentes que fossem capazes de readsorção da cadeia de polímero do agente de transferência de cadeia sobre ambos os sítios catalíticos ativos, i. é, readsorção em mão dupla. Enquanto que indicando que provavelmente ocorreu a terminação de cadeia devido à presença de trimetilalumínio provavelmente ocorreu com relação ao polímero formado a partir do catalisador incorporar um mínimo de comom, e em seguida que ocorreu a troca de polimerila com o sítio catalítico mais aberto seguido de polimerização continuada, aparenta ter faltado evidência do fluxo reverso de ligantes de polímero. De fato, em uma comunicação posterior, em Rytter et al., Polymer, 45, 7853-7861 (2004) foi reportado que de fato não ocorreu nenhuma transferência de cadeias entre os sítios de catalisador nos experimentos anteriores. Polimerizações semelhantes foram reportadas em WO 98/34970.

[0012] Nas patentes U.S. n<sup>os</sup> 6.380.341 e 6.169.151, dizia-se que o uso de um catalisador de metalloceno "fluxional", que é um metalloceno capaz de conversão relativamente fácil entre duas formas estereoisoméricas tendo características de polimerização diferentes tal como razões de reatividade diferentes, resultava na produção de copolímeros de olefina tendo uma estrutura "blocosa". Desvantajosamente, os respectivos estereoisômeros geralmente falham em possuir diferença significativa nas propriedades de formação de

polímero e são incapazes de formar segmentos de copolímeros ambos cristalinos e em bloco, por exemplo, a partir de uma dada mistura de monômeros sob condições de reação fixas. Ademais, pelo fato de a razão relativa das duas formas "fluxionais" do catalisador não poder ser variada, não há uma habilidade, usando catalisadores "fluxionais", para variar a composição ou para variar a razão dos respectivos blocos. Para certas aplicações, é desejável produzir polímeros tendo blocos terminais que sejam altamente cristalinos, funcionalizados ou mais prontamente funcionalizados, ou que possuam outras propriedades distintivas. Por exemplo, acredita-se que os polímeros onde os segmentos terminais sejam cristalinos ou vítreos, ao invés de amorfos, possuam resistência à abrasão melhorada. Adicionalmente, polímeros onde os blocos tendo propriedades amorfas sejam internos ou primariamente conectados entre blocos cristalinos ou vítreos, têm propriedades elastoméricas melhoradas, tais como força retrativa e recuperação melhoradas, particularmente em temperaturas elevadas.

[0013] Em JACS, 2004, 126, 10701-10712, Gibson et al. discutem os efeitos de "polimerização viva catalisada" na distribuição de peso molecular. Os autores definem a polimerização viva catalisada da seguinte maneira:

"...se a transferência de cadeia para o alumínio constituir o único meio de transferência e a troca da cadeia de polímero em crescimento entre os centros do metal de transição e do alumínio for muito rápida e reversível, as cadeias de polímero parecerão estar crescendo nos centros de alumínio. Isto poderá então ser razoavelmente descrito como uma reação de crescimento de cadeia catalisada... Uma manifestação

atrativa deste tipo de reação de crescimento é uma distribuição Poisson dos pesos moleculares do produto, em oposição à distribuição de Schulz-Flory que surge quando uma transferência  $\beta$ -H acompanha a propagação".

[0014] Os autores reportaram resultados para a homopolimerização viva catalisada de etileno usando um catalisador contendo ferro em combinação com  $\text{ZnEt}_2$ ,  $\text{ZnMe}_2$ , ou  $\text{Zn}(\text{i-Pr})_2$ . Alquilas homolépticos de alumínio, boro, estanho, lítio, magnésio e chumbo não induzem a distribuição do crescimento de cadeia catalisado. Usando  $\text{GaMe}_3$  como cocatalisador resultou na produção de um polímero tendo distribuição de peso molecular estreita. Entretanto, após análise de distribuição de produto dependente do tempo, os autores concluíram que a reação "não era uma simples reação de crescimento de cadeia catalisada simples". Consequentemente, o produto não teria constituído um copolímero em pseudo-bloco. Processos semelhantes empregando catalisadores únicos foram descritos nas patentes U.S. n<sup>os</sup> 5.210.338, 5.276.220 e 6.444.867.

[0015] Trabalhadores anteriores tiveram reivindicações semelhantes para formar copolímeros em bloco usando um único catalisador tipo Ziegler-Natta em reatores múltiplos arranjados em série. Exemplos de tais ensinamentos incluem as patentes U.S. n<sup>os</sup> 3.970.719 e 4.039.632. É agora conhecido que nenhuma formação substancial de copolímero em bloco ocorre sob essas condições de reação.

[0016] Nas patentes U.S. n<sup>os</sup> 6.319.989 e 6.683.149, foi divulgado o uso de reatores de laço duplo conectados em série e operando sob condições de polimerização diferenciadas para preparar produtos de polímeros de pesos moleculares amplos ou

estreitos. As referências falham em divulgar o uso de agentes de translado de cadeia e a formação de produtos de copolímeros em pseudo-bloco.

[0017] Consequentemente, permanece uma necessidade na técnica de um processo de polimerização que seja capaz de preparar copolímeros tendo propriedades aproximadas daquelas de copolímeros em multi-bloco, em um processo de alto rendimento para utilização comercial. Ademais, seria desejável se fosse provido um processo melhorado para preparar polímeros, especialmente copolímeros de dois ou mais comonômeros tais como etileno e um ou mais comonômeros, usando um agente de translado de cadeia (CSA) ("chain shuttle agent") para introduzir propriedades tipo de bloco no polímero resultante (copolímeros em pseudo-bloco). Adicionalmente, seria desejável prover um tal processo melhorado operando a temperaturas elevadas que fosse capaz de economicamente preparar copolímeros em dibloco, tribloco ou multi-bloco superiores tendo a distribuição mais provável de comprimentos de cadeia. Finalmente, seria desejável prover um processo melhorado para preparar os produtos de copolímeros em pseudo-bloco acima em um processo contínuo.

#### Sumário da invenção

[0018] De acordo com a presente invenção, é agora provido um processo para a polimerização de um ou mais monômeros polimerizáveis por adição, preferivelmente dois ou mais monômeros polimerizáveis por adição, especialmente etileno e pelo menos um comonômero copolimerizável, propileno e pelo menos um comonômero copolimerizável, ou 4-metil-1-penteno e pelo menos um monômero copolimerizável, para formar um copolímero compreendendo blocos ou segmentos múltiplos de

composição ou propriedades de polímero diferenciadas, especialmente blocos ou segmentos compreendendo níveis de incorporação de comonômero diferenciados, o dito processo compreendendo contatar um monômero ou mistura de monômeros polimerizável(is) por adição sob condições de polimerização por adição com uma composição compreendendo pelo menos um catalisador de polimerização por adição, um cocatalisador e um agente de translado de cadeia, o dito processo sendo caracterizado pela formação de pelo menos algumas das cadeias de polímero em crescimento sob condições de processo diferenciadas em dois ou mais reatores operando sob condições de polimerização em estado estacionário ou em duas ou mais zonas de um reator operando sob condições de polimerização sob fluxo pistonar.

[0019] Pelo fato de o polímero ser compreendido de dois ou mais blocos ou segmentos, preferivelmente dois ou três blocos ou segmentos, que são unidos para formar um único polímero, e cada bloco ou segmento sendo quimicamente ou fisicamente distinguível (de outra maneira que não pelo peso molecular ou distribuição de peso molecular) de blocos ou segmentos adjacentes, o copolímero em pseudo-bloco resultante possui propriedades físicas e químicas únicas comparado com copolímeros aleatórios com a mesma composição química bruta.

[0020] Em uma outra concretização da invenção, é provido um copolímero, especialmente um copolímero tal compreendendo na forma polimerizada etileno e um comonômero copolimerizável, propileno e pelo menos um comonômero copolimerizável, ou 4-metil-1-penteno e pelo menos um comonômero copolimerizável, o dito copolímero compreendendo duas ou mais, preferivelmente duas ou três regiões

intramoleculares diferentes, especialmente regiões de incorporação de comonômero diferenciadas. Altamente preferido, o copolímero possui uma distribuição de peso molecular,  $M_w/M_n$ , de menos que 3,0, preferivelmente menos que 2,8.

[0021] Em ainda uma outra concretização, é provido um processo e o copolímero em pseudo-bloco resultante, o processo compreendendo:

polimerizar um ou mais monômeros de olefina na presença de um catalisador de polimerização de olefinas e um agente de translado de cadeia (CSA) em um reator ou zona de polimerização operando sob condições de polimerização substancialmente em estado estacionário resultando na formação de pelo menos alguma quantidade de um segmento de polímero inicial terminado por agente de translado de cadeia dentro de um reator ou zona;

descarregar o produto de reação do primeiro reator ou zona para um segundo reator ou zona de polimerização operando sob condições de polimerização que são distinguíveis daquelas do primeiro reator ou zona de polimerização;

transferir pelo menos algum do segmento de polímero inicial terminado com agente de translado de cadeia para um sítio de catalisador ativo no segundo reator ou zona de polimerização;

e

conduzir a polimerização no segundo reator ou zona de polimerização de maneira a formar um segundo segmento de polímero e tendo propriedades de polímero distinguíveis das propriedades do segmento de polímero inicial.

[0022] De maneira altamente desejável, os produtos de polímero aqui compreendem pelo menos alguma quantidade de um

polímero contendo dois segmentos ou blocos distinguíveis caracterizados por uma distribuição a mais provável de tamanhos de blocos. O polímero recuperado do segundo reator ou zona de um processo de dois reatores ou duas zonas, podeerá ser terminado por um copolímero em dibloco, acoplado com o uso de um agente de acoplamento polifuncional para formar um copolímero em tribloco ou multibloco, incluindo dendrímeros, ou funcionalizado por conversão do agente de translado de cadeia terminal em vinila, hidroxila, amina, silano, ácido carboxílico, éster de ácido carboxílico, ionomérico, ou outro grupo funcional, de acordo com técnicas conhecidas.

[0023] Em ainda uma outra concretização da invenção, o agente de translado empregado nos processos acima possui múltiplos sítios para experimentar troca de polímero, isto é, ele é multi-centrado, especialmente bi-centrado, o que causa ineditamente a formação de um produto de polímero compreendendo copolímeros de acordo com a invenção contendo três ou mais segmentos de polímero distintos após experimentar uma polimerização seqüencial em dois reatores ou zonas conectados em série.

[0024] De maneira altamente desejável, os copolímeros em pseudo-bloco formados de acordo com a presente invenção são caracterizados por blocos ou segmentos terminais de polímero tendo taticidade ou cristalinidade mais alta do bloco ou segmento central. Ainda mais preferivelmente, o bloco ou segmento de polímero central é relativamente amorfo ou até elastomérico.

[0025] Em ainda uma outra concretização da presente invenção, é provida uma mistura de polímeros compreendendo

(1) um polímero orgânico ou inorgânico, preferivelmente um homopolímero de etileno ou de propileno e/ou um copolímero de etileno e propileno com um ou mais comonômeros copolimerizáveis, e (2) um copolímero em pseudo-bloco de acordo com a presente invenção ou preparado pelo processo de acordo com a presente invenção. Em uma concretização desejável, o componente (1) é um polímero matriz compreendendo polietileno de alta densidade ou polipropileno isotático e o componente (2) é um copolímero em pseudo-bloco elastomérico contendo duas ou três regiões distintas de incorporação de comonômero diferenciada. Em uma concretização preferida, o componente (2) compreende oclusões do polímero matriz formadas durante o compostamento dos componentes (1) e (2).

[0026] Conquanto o processo acima tenha sido descrito como preferivelmente formando um produto em dibloco, é um objetivo adicional da invenção preparar copolímeros em multi-bloco, incluindo copolímeros hiper-ramificados ou dendriméricos, acoplando um polímero terminado com agente de traslado de cadeia saindo do segundo reator ou zona (ou qualquer reator ou zona subsequente) usando um agente de acoplamento difuncional ou polifuncional. Adicionalmente, se mais que dois reatores forem empregados, o produto parece aquele feito por polimerização viva em mais que um reator, com a diferença de que cada bloco dos presentes polímeros possui uma distribuição e composição de pesos moleculares mais prováveis. Em particular, a polidispersidade dos presentes polímeros é geralmente menor que 2,0 e se aproxima de 1,5 para produto feito em dois reatores. O limite teórico de  $M_w/M_n$  geralmente é igual ao valor de  $(1 + 1/n)$ , onde  $n$  é o

número de reatores empregado na produção do polímero, de acordo com os cálculos de J. Appl. Poly. Sci., 92, 539-542 (2004). Em geral, o número médio de blocos na ausência de um acoplamento dos presentes polímeros será igual ao número de reatores empregados. Aquele entendido no assunto apreciará que o produto da presente polimerização normalmente incluirá quantidades de polímero convencional dependendo da eficiência do agente de traslado em particular empregado sob as condições de polimerização.

#### Breve descrição dos desenhos

[0027] A seguir, a invenção será descrita com relação aos desenhos em anexo, nos quais:

[0028] A figura 1 é uma representação esquemática do processo de formação de copolímeros de acordo com a presente invenção em dois ou mais diferentes reatores;

[0029] As figuras 3-5 são resultados de ensaios para o polímero do Exemplo 1, partida A; e

[0030] As figuras 6-9 são resultados de ensaios para o polímero do Exemplo 1, partida 1.

#### Descrição detalhada da invenção

[0031] Todas as referências à Tabela Periódica dos Elementos aqui referir-se-ão à Tabela Periódica dos Elementos publicada pela CRC Press, Inc., 2003. Também, todas as referências a Grupo ou Grupos serão ao Grupo ou Grupos refletidos nesta Tabela Periódica dos Elementos usando o sistema IUPAC para numerar os grupos. Salvo afirmação em contrário, implícito no contexto, ou costumeiro na técnica, todas as partes e porcentagens são baseadas em peso. Para fins da prática nos Estados Unidos, o conteúdo de qualquer patente, pedido de patente, ou publicação referenciado aqui,

é aqui integralmente incorporado por referência (ou a versão US equivalente do mesmo é assim incorporado por referência) especialmente com relação à divulgação de técnicas sintéticas, definições (até onde não sejam inconsistentes com quaisquer definições providas aqui) e conhecimentos gerais da técnica.

[0032] O termo "compreendendo" e derivados deste não são pretendidos para excluir a presença de qualquer porção, componente, etapa ou procedimento adicional, igual ou não, esteja ou não divulgado aqui. Para evitar qualquer dúvida, todas as composições reivindicadas aqui com o uso do termo "compreendendo" poderão incluir qualquer aditivo, adjuvante ou composto adicional, polimérico ou não, salvo afirmação em contrário. Em contrapartida, o termo "consistindo essencialmente de" exclui da abrangência de apresentação a seguir qualquer outra(o) porção, componente, etapa ou procedimento, excetuando aqueles que não sejam essenciais à operabilidade. O termo "consistindo de" exclui qualquer porção, componente, etapa ou procedimento não especificamente delineado ou listado. O termo "ou", salvo afirmação em contrário, refere-se aos membros listados individualmente bem como em qualquer combinação.

[0033] O termo "polímero", inclui tanto homopolímeros, isto é, polímeros homogêneos preparados a partir de um único monômero, quanto copolímeros (intercambiavelmente referidos aqui como interpolímeros), significando polímeros preparados por reação de pelo menos dois monômeros ou de outra forma contendo segmentos ou blocos quimicamente diferenciados nos mesmos mesmo se formados de um único monômero. Mais especificamente, o termo "polietileno" inclui homopolímeros

de etileno e copolímeros de etileno e uma ou mais  $\alpha$ -olefinas C<sub>3-8</sub>. O termo "cristalino", caso empregado, refere-se a um polímero que possua um ponto de fusão  $T_m$  de primeira ordem de transição ou cristalino, conforme determinado por calorimetria de varredura diferencial (DSC) ou técnica equivalente. O termo poderá ser usado intercambiavelmente com o termo "semicristalino". O termo "amorfo" refere-se a um polímero carente de um ponto de fusão cristalino. O termo "elastômero" refere-se a um polímero ou segmento de polímero tendo uma  $T_g$  de menos que 0°C, mais preferivelmente menos que -15°C, o mais preferivelmente, menos que -25°C.

[0034] O termo "pseudo-bloco" refere-se a um copolímero compreendendo dois ou mais blocos ou segmentos de diferentes propriedades químicas ou físicas, tal como um teor de comonômero, cristalinidade, taticidade, região-erro, ou outra propriedade variável. Blocos não adjacentes não são necessariamente de composição química idêntica, mas poderão variar segundo um ou mais aspectos acima, da composição de todos os outros blocos ou regiões. Comparados com polímeros aleatórios, os copolímeros em pseudo-bloco possuem diferenças suficientes em propriedades químicas, especialmente cristalinidade, entre blocos ou segmentos, e suficiente comprimento aos respectivos blocos para alcançar uma ou mais das propriedades desejadas dos copolímeros em bloco verdadeiros, tais como propriedades termoplásticas/elastoméricas, enquanto que ao mesmo tempo sendo passíveis de preparação em processos de polimerização de olefinas convencionais, especialmente processos de polimerização em solução contínuos empregando quantidades catalíticas de catalisadores de polimerização.

[0035] Comparados com copolímeros em bloco da técnica anterior, incluindo copolímeros produzidos por adição de monômero seqüencial, catalisadores fluxionais, ou técnicas de polimerização aniônica, os copolímeros da invenção são caracterizados por distribuições únicas de polidispersidade (PDI ou  $M_w/M_n$ ) de polímeros e distribuição de comprimento de bloco, com duas ou três, preferivelmente duas composições de bloco diferentes. Isto se deve, em uma concretização preferida, ao efeito do uso de um ou mais agentes de translado em combinação com um catalisador de polimerização baseado em complexo metálico de alta atividade em dois ou mais reatores ou zonas de polimerização operando sob condições de polimerização diferenciadas. Mais especificamente, os copolímeros da invenção desejavelmente possuem uma PDI de 1,5 a 20, preferivelmente de 1,7 a 13, e o mais preferivelmente de 1,8 a 10.

[0036] Os respectivos blocos de um copolímero em pseudo-bloco desejavelmente possuem uma PDI ajustando-se a uma distribuição de Schulz-Flory ao invés de a uma distribuição de Poisson. O uso do presente processo de polimerização resulta em um produto tendo um número de blocos distinguíveis por polímero igual ao número de reatores ou zonas de reação distintos empregados no processo, com uma distribuição polidispersa de tamanho de bloco. Encerra-se assim a formação de produtos de polímero tendo propriedades físicas melhoradas e distinguíveis. Ademais, os novos produtos acima podem ser formados na presença de copolímeros aleatórios ou homopolímeros formados em um ou mais dos processos de polimerização associados devido à terminação de cadeia prematura ou intencional sem transferência de cadeia para o

CSA. Desta maneira, uma mistura de polímeros contendo um modificador de impacto ou compatibilizante borrachoso preparado *in situ* poderá ser preparado em dois ou mais reatores ou zonas de reação operando em série.

[0037] Poderá ser prontamente apreciado pelo entendido no assunto que, em uma concretização do presente processo inventivo, o CSA poderá ser adicionado uma vez, mais que uma vez (intermitentemente) ou ser adicionado continuamente a cada reator ou zona de polimerização, preferivelmente ao inicial. Apesar de o CSA ser adicionado em um ponto imediatamente antes da descarga do primeiro reator ou zona, ou mesmo em um conduto ou condutor interveniente conectando os respectivos reatores ou zonas, é preferido que o CSA seja adicionado à mistura reagente antes da iniciação da polimerização, ao mesmo tempo que a polimerização é iniciada, ou pelo menos durante uma porção significativa do tempo no qual a polimerização é conduzida no primeiro reator. Uma mistura completa do CSA e a mistura reagente poderá ser ocasionada por dispositivos de misturação ativa ou estática ou com o uso de qualquer dispositivo de agitação ou bombeamento empregado para misturar ou transferir a mistura reagente.

[0038] Conforme usado aqui com relação ao composto químico, salvo indicação específica em contrário, o singular inclui todas as formas isoméricas e vice-versa (por exemplo, "hexano", inclui todos os isômeros de hexano individualmente ou coletivamente). Os termos "composto" e "complexo" são usados aqui intercambiavelmente para se referirem a compostos orgânicos, inorgânicos e organometálicos. O termo "átomo" refere-se ao menor constituinte de um elemento

independentemente do estado iônico, isto é, caso o mesmo carregue ou não uma carga ou uma carga parcial ou esteja ligado a outro átomo. O termo "heteroátomo" refere-se a um átomo outro que não carbono ou hidrogênio. Heteroátomos preferidos são F, Cl, Br, N, O, P, B, S, Si, Sb, Al, Sn, As, Se e Ge.

[0039] O termo "hidrocarbila" refere-se a substituintes univalentes contendo apenas hidrogênio e átomos de carbono incluindo espécies ramificadas ou não ramificadas, saturadas ou insaturadas, cíclicas ou acíclicas. Exemplos incluem grupos alquil-, cicloalquil-, alquenil-, alcadienil-, cicloalquenil-, cicloalcaldienil, aril-, e alquinil-. "Hidrocarbila substituído" refere-se a um grupo hidrocarbila que seja substituído com um ou mais substituintes diferentes de hidrocarbila. Os termos "hidrocarbila contendo heteroátomo" ou "heterohidrocarbila" refere-se a grupos univalentes nos quais pelo menos um átomo outro que não hidrogênio ou carbono esteja presente juntamente com um ou mais átomos de carbono e um ou mais átomos de hidrogênio. O termo "heterocarbila" refere-se a grupos contendo um ou mais átomos de carbono e um ou mais heteroátomos e átomos diferentes de hidrogênio. A ligação entre o átomo de carbono e qualquer heteroátomo bem como ligações entre dois heteroátomos, poderá(ao) ser saturada(s) ou insaturada(s). Daí, um grupo alquila substituído com um grupo heterocicloalquil-, heterocicloalquil-, heteroaril- alcóxi-, arilóxi-, dihidrocarbilmoril-, dihidrocarbilmfos-fino-, dihidrocarbilmamino-, dihidrocarbilmamino-, trihidrocarbilmilil-, hidrocarbilmtio-, ou dihidrocarbilmseleño- substituído estará dentro da abrangência do

termo heteroalquila. Exemplos de grupos heteroalquila adequados incluem grupos ciano-, benzoil-, (2-piridil)metil-, e trifluormetil-.

[0040] Conforme usado aqui, o termo "aromático" refere-se a um sistema de anel conjugado, cíclico, poliatômico, contendo  $(4\delta+2)$  elétrons  $\pi$ , onde  $\delta$  é um número inteiro maior que ou igual a 1. O termo "fusionado" conforme usado aqui com relação ao sistema de anel contendo dois ou mais anéis poliatômicos, cíclicos significa que com relação a pelo menos dois anéis deste, pelo menos um par de átomos adjacentes estará incluído em ambos os anéis. O termo "arila" refere-se a um substituinte que poderá ser um único anel aromático ou anéis aromáticos múltiplos que sejam fusionados entre si, ligados covalentemente, ou ligados a um grupo comum tal como uma parcela metileno ou etileno. O(s) anel(éis) aromático(s) poderá(ão) incluir fenila, naftila, atracenila, e bifenila, dentre outros.

[0041] "Arila substituído" refere-se a um grupo arila no qual um ou mais átomos de hidrogênio ligados a qualquer carbono seja(m) substituído(s) por um ou mais grupos funcionais tais como alquila, alquila substituído, cicloalquila, cicloalquila substituído, heterocicloalquila, halogênio, alquilhalos (p. ex.,  $\text{CF}_3$ ), hidróxi, amino, fosfido, alcóxi, amino, tio, nitro, e tanto hidrocarbonetos cíclicos saturados quanto insaturados que estejam fusionados ao(s) anel(éis) aromático(s), covalentemente ligados a um grupo comum tal como uma parcela metileno ou etileno. O grupo de ligação comum também poderá ser uma carbonila tal como na benzofenona ou oxigênio como em éter de difenila ou nitrogênio em difenilamina.

[0042] O termo "índice de incorporação de comonômero", refere-se ao percentual de comonômero incorporado ao copolímero preparado com o catalisador em consideração. A seleção de composições de complexos metálicos ou catalisadores tendo os maiores índices de diferença na incorporação de comonômero sob diferentes condições de polimerização, em uma concretização da presente invenção, resulta em polímeros tendo a maior diferença em propriedades de bloco ou segmento, tais como densidade, para a mesma distribuição de composição de comonômero. O índice de incorporado de comonômero é geralmente determinado pelo uso de técnicas espectroscópicas de NMR. Poderá também ser estimado com base na reatividade dos monômeros e cinética de reator de acordo com técnicas teóricas conhecidas.

[0043] Em uma concretização muito altamente preferida, os polímeros da invenção possuem uma distribuição a mais provável de comprimentos de blocos. Polímeros preferidos de acordo com a invenção são copolímeros em pseudo-bloco tendo 2 ou 3 blocos ou segmentos. Em um polímero contendo três ou mais segmentos (isto é, blocos separados por um bloco distinguível), cada bloco podendo ser igual ou quimicamente diferente e geralmente caracterizado por uma distribuição de propriedades. A invenção envolve o conceito de usar translado de cadeia como uma maneira de prolongar a vida de uma cadeia polimérica de maneira tal que uma fração substancial das cadeias poliméricas saia pelo menos do primeiro reator de uma série de múltiplos reatores ou da primeira zona de reator em um reator de zonas múltiplas operando substancialmente sob condições de fluxo pistonar na forma de um polímero terminado com um agente de translado de cadeia, e a cadeia de polímero

experimenta diferentes condições de polimerização no segundo reator ou zona de polimerização. Diferentes condições de polimerização nos respectivos reatores ou zonas incluem o uso de diferentes monômeros, comonômeros, ou razão de monômero(s)/comonômero(s), diferentes de temperaturas de polimerização, pressões ou pressões parciais de diversos monômeros, diferentes catalisadores, diferentes gradientes de monômero ou qualquer outra diferença conduzindo à formação de um segmento de polímero distinguível. Daí, pelo menos uma porção do polímero resultante do presente processo compreende dois, três, ou mais, preferivelmente dois ou três, segmentos de polímero diferenciados arranjados intramolecularmente. Devido aos diversos reatores ou zonas formarem uma distribuição de polímeros ao invés de uma composição de um único polímero específico, o produto resultante aproxima-se das propriedades físicas de um copolímero em bloco e é referido como um copolímero em pseudo-bloco.

[0044] Em contraste com as técnicas de polimerização seqüenciais discutidas anteriormente onde nenhum agente de translado de cadeia é utilizado, produtos de polímeros poderão agora ser obtidos de acordo com a presente invenção selecionando composições de catalisadores altamente ativas capazes de rápida transferência de segmentos de polímeros tanto para como de um agente de translado de cadeia adequado de maneira tal que blocos ou regiões de polímeros do catalisador resultante possuam propriedades de polímero distinguíveis. Devido ao uso de agentes de translado de cadeia e catalisadores capazes de intercâmbio rápido e eficiente de cadeias de polímeros em crescimento, o polímero em crescimento experimenta crescimento de polímero

descontínuo, tal que regiões intramoleculares do polímero sejam formadas sob duas ou mais diferentes condições de polimerização.

[0045] O seguinte tratamento matemático dos polímeros resultantes é baseado em parâmetros teoricamente derivados, que se acredita aplicarem-se aos presentes polímeros inventados e demonstrarem que, especialmente em dois ou mais reatores ou zonas conectados em série contínuos, em estado estacionário, tendo condições de polimerização diferenciadas aos quais o polímero em crescimento é exposto, os comprimentos de blocos do polímero sendo formado conformar-se-ão a uma mais provável distribuição, derivada da seguinte maneira, onde  $p_i$  é a probabilidade de propagação do polímero em um reator com relação a seqüências de bloco do catalisador  $i$ . O tratamento teórico é baseado em suposições e métodos padrões conhecidos na técnica e usados para predizer os efeitos de cinéticas de polimerização na arquitetura molecular, incluindo o uso de expressões de taxa de reação mássicas que não sejam afetadas por comprimentos de cadeia ou blocos, e a suposição de que o crescimento de cadeia do polímero seja completado em um tempo muito curto comparativamente com o tempo de residência médio em reator. Tais métodos foram anteriormente divulgados em W.H.Ray, L. Macromol. Sci. Ver. Macrom. Chem., C8, 1(1972) e A.E.Hamielec e J.F.MacGregor, "Polymer Reaction Engineering", K.H.Reichert e W.Geisler, Eds., Hanser, Munique, 1983. Adicionalmente, é assumido que cada incidência da reação de translado de cadeia em um dado reator resulte na formação de um bloco de polímero único, enquanto que a transferência do polímero terminado com agente de translado de cadeia para um reator ou zona

diferente e exposição a diferentes condições de polimerização resulte na formação de um bloco diferente. Para o catalisador  $i$ , a fração de seqüências de comprimento  $n$  sendo produzidas no reator é dada por  $X_i[n]$ , onde  $n$  é um número inteiro de 1 a infinito representando o número total de unidades de comonômero no bloco.

$$X_i[n] = (1-p_i)p_i^{(n-1)} \quad \text{distribuição mais provável de comprimentos de blocos}$$

[0046] Caso mais que um catalisador estejam presentes em um reator ou zona, cada catalisador tem uma probabilidade de propagação ( $p_i$ ) e daí possui um único comprimento de bloco médio e distribuição para polímero sendo feito naquele reator ou zona. Em uma concretização mais preferida, a probabilidade de propagação é definida como:

$$P_i = \frac{Rp[i]}{Rp[i] + Rt[i] + Rs[i] + [C_i]} \quad \text{para cada catalisador } i = \{1, 2, \dots\},$$

onde

$Rp[i]$  = Taxa local de consumo de monômero pelo catalisador  $i$  (moles/L/tempo),

$Rt[i]$  = Taxa total de transferência de cadeia e terminação para o catalisador  $i$  (moles/L/tempo), e

$Rs[i]$  = Taxa local de translado de cadeia com polímero dormente, (moles/L/tempo). Para um dado reator, a taxa de propagação de polímero,  $Rp[i]$ , é definida usando uma constante de taxa aparente  $\overline{k_{pi}}$ , multiplicada por uma concentração de monômero total,  $[M]$ , e multiplicada pela concentração local de catalisador  $i$ ,  $[C_i]$ , conforme segue:

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

[0047] A taxa de transferência de cadeia, terminação e

translado é determinada como uma função de transferência de cadeia para hidrogênio ( $H_2$ ), eliminação de beta hidreto, e transferência de cadeia para agente de translado de cadeia (CSA). As quantidades de  $[H_2]$  e  $[CSA]$  são concentrações molares e cada valor de  $k$  subscrito é uma constante de taxa para o reator ou zona:

$$R_t[i] = k_{pi(\text{méd})}[H_2]\{C_i\} + k_{\beta i}[C_i] + k_{ai}[CSA][C_i]$$

[0048] Cadeias de polímero dormentes são criadas quando uma parcela de polímero se transfere para um CSA e todas as parcelas de CSA que reagem são assumidas cada uma estando emparelhada com uma cadeia de polímero dormente. A taxa de translado de cadeia de polímero dormente para catalisador  $i$  é dada conforme segue, onde  $[CSA_f]$  é a concentração de alimentação de CSA, e a quantidade  $([CSA_f]-[CSA])$  representa a concentração de cadeias de polímero dormente:

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

[0049] Como resultado do tratamento teórico acima, poderá ser visto que a distribuição de comprimento de bloco total para cada bloco do copolímero em pseudo-bloco resultante é a soma da distribuição de comprimento de bloco dada previamente por  $X_i[n]$ , ponderada pela taxa de produção de polímero local para o catalisador  $i$ . Isto significa que o polímero feito sob pelo menos duas condições de formação de polímero diferentes terá pelo menos dois blocos ou segmentos distinguíveis cada qual possuindo uma distribuição de comprimento de bloco mais provável.

#### Monômeros

[0050] Monômeros adequados para preparar os copolímeros da presente invenção incluem qualquer monômero polimerizável por adição, preferivelmente um monômero de olefina ou diolefina,

mais preferivelmente qualquer  $\alpha$ -olefina, e mais preferivelmente etileno e pelo menos um comonômero copolimerizável, propileno e pelo menos um comonômero copolimerizável tendo 4 a 20 átomos de carbono, ou 4-metil-1-penteno e pelo menos um comonômero copolimerizável diferente tendo 4 a 10 átomos de carbono. Exemplos de monômeros adequados incluem  $\alpha$ -olefinas de cadeia linear ou de cadeia ramificada de 2 a 30, preferivelmente 2 a 20 átomos de carbono, tais como etileno, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 3-metil-1-buteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 3-metil-1-penteno, 1-octeno, 1-deceno, 1-dodeceno, 1-tetradeceno, 1-hexadeceno, 1-octadeceno, e 1-eicoseno; cicloolefinas de 3 a 30, preferivelmente de 3 a 20 átomos de carbono, tais como ciclopenteno, ciclohepteno, norborneno, 5-metil-2-norborneno, tetraciclododeceno, e 2-metil-1,4,5,8-dimetano-1,2,3,4,4a,5,8,8a-octahidronaftaleno; di- e poli-olefinas, tais como butadieno, isopreno, 4-metil-1,3-pentadieno, 1,3-pentadieno, 1,4-pentadieno, 1,5-hexadieno, 1,4-hexadieno, 1,3-hexadieno, 1,3-octadieno, 1,4-octadieno, 1,5-octadieno, 1,6-octadieno, 1,7-octadieno, etilideno norborneno, vinil norborneno, diciclopentadieno, 7-metil-1,6-octadieno, 4-etilideno-8-metil-1,7-nonadieno, e 5,9-dimetil-1,4,8-decatríeno; compostos aromáticos de vinila tais como mono- ou poli-alquilestirenos (incluindo estireno, o-metilestireno, m-metilestireno, p-metilestireno, o,p-dimetilestireno, o-etilestireno, m-etilestireno, p-etilestireno), e derivados contendo grupos funcionais, tais como metoxiestireno, etoxiestireno, ácido vinilbenzóico, vinilbenzoato de metila, acetato de vinilbenzila, o-cloroestireno, p-cloroestireno, divinilbenzeno, 3-fenilpropeno, 4-fenilpropeno, e  $\alpha$ -

metilestireno, cloreto de vinila, 1,2-difluoretileno, 1,2-dicloroetileno, tetrafluoretileno, e 3,3,3-trifluor-1-propeno, com a ressalva de que o monômero seja polimerizável sob as condições empregadas.

[0051] Monômeros ou misturas de monômeros para uso em combinação com pelo menos um CSA aqui inclui etileno; propileno; misturas de etileno com um ou mais monômeros selecionados do grupo consistindo de propileno, 1-butenos, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 1-octeno, e estireno; e misturas de etileno propileno e um dieno conjugado ou não conjugado.

#### Agentes de Translado de Cadeia

[0052] O termo "agente de translado" ou "agente de translado de cadeia", refere-se a um composto ou mistura de compostos que seja capaz de causar uma transferência de polimerila entre os diversos sítios ativos de catalisador sob as condições de polimerização. Isto é, a transferência de um fragmento de polímero ocorre tanto de quanto para um sítio ativo de catalisadores de uma maneira fácil. Em contraste com um agente de translado, um "agente de transferência de cadeia" ocasiona a terminação do crescimento de cadeia de polímero e redonda em uma transferência de uma vez de polímero em crescimento do catalisador para o agente de transferência. Desejavelmente, o intermediário formado entre o agente de translado de cadeia e a cadeia de polimerila é suficientemente estável para que a terminação de cadeia seja relativamente rara. Desejavelmente, menos que 10 por cento, preferivelmente menos que 50 por cento, mais preferivelmente menos que 75 por cento, e o mais preferivelmente menos que 90 por cento de produtos de agente de translado-polimerila são terminados antes de atingir 2 segmentos ou blocos de polímero

intramoleculares, distinguíveis.

[0053] Enquanto ligado à cadeia de polímero em crescimento, o agente de translado de cadeia também não possui propriedades catalíticas significativas para a polimerização de interesse. Diferentemente, o agente de translado forma uma interação metal-alquila ou outro tipo com a parcela polímero, por um período de tempo tal que possa ocorrer a transferência da parcela de polímero para um sítio catalisador de polimerização ativo em um reator subsequente. Conseqüentemente, a região de polímero formada subsequente possui uma propriedade física ou química distinguível, tal como uma diferente identidade de monômero ou comonômero, uma diferença na distribuição de composição de comonômero, cristalinidade, densidade, taticidade, régio-erro, ou outra propriedade. Repetições subsequentes do processo acima poderão resultar na formação de segmentos ou blocos tendo diferentes propriedades, ou uma repetição de uma composição de polímero anteriormente formada, dependendo das taxas de troca de polimerila, número de reatores ou zonas dentro do reator, e transporte entre os reatores ou zonas. Os polímeros da invenção são desejavelmente caracterizados por pelo menos dois blocos ou segmentos individuais tendo uma diferença de composição e uma distribuição de comprimento de bloco mais provável. Isto é, blocos adjacentes têm a composição alterada dentro do polímero e uma distribuição de tamanho ( $M_w/M_n$ ) maior que 1,0, preferivelmente maior que 1,2.

[0054] O processo da invenção empregando um catalisador, um ou mais cocatalisadores e agente de translado de cadeia poderá ser adicionalmente elucidado com referência à figura 1, onde está ilustrado um catalisador ativado, 10, que em um

primeiro reator operando sob condições de polimerização em estado estacionário ou em uma primeira zona de polimerização operando sob condições de polimerização de fluxo pistonar forma uma cadeia de polímero, 12. Um agente de translado de cadeia, 14, adicionado juntamente com a carga inicial de reagentes ou mais tarde no processo de polimerização, incluindo imediatamente antes da ou durante a transferência a um segundo reator ou zona, liga-se à cadeia de polímero produzida por um sítio de catalisador ativo evitando assim a terminação da cadeia de polímero antes de entrar no segundo reator ou zona. Na presença de condições de polimerização modificadas, o bloco de polímero ligado ao agente de translado de cadeia é transferido de volta para o sítio de catalisador, e um novo segmento de polímero, 16, que preferivelmente é distinguível do segmento de polímero 12, é produzido. O copolímero em dibloco também poderá se ligar a um agente de translado de cadeia formando a combinação de um agente de translado de cadeia com o polímero em dibloco, 18, antes de sair do segundo reator ou zona. Poderá ocorrer a transferência do polímero em crescimento múltiplas vezes para um sítio de catalisador ativo com crescimento continuado do segmento de polímero. Sob condições de polimerização uniformes, a cadeia de polímero em crescimento é substancialmente homogênea, apesar de que moléculas individuais poderão diferir em tamanho. O primeiro e o segundo segmentos de polímero formados no processo são distinguíveis porque as condições de polimerização em existência ao tempo da formação dos respectivos blocos ou segmentos são diferentes e o agente de translado de cadeia é capaz de prolongar o tempo de vida do polímero (isto é, o

tempo durante o qual crescimento adicional de polímero poderá ocorrer) até serem experimentados dois ou mais diferentes ambientes de polimerização. As cadeias de copolímeros em dibloco, 20, poderão ser recuperadas por terminação, tal como por reação com água ou outra fonte de prótons, ou funcionalizadas, caso desejado, formando vinila, hidroxila, silano, ácido carboxílico, éster de ácido carboxílico, ioméricos, ou outros grupos terminais funcionais para substituir o agente de translado de cadeia. Alternativamente, o segmento de polímero em dibloco poderá ser acoplado a um agente de acoplamento polifuncional, especialmente um agente de acoplamento difuncional, tal como diclorodimetilsilano, ou dicloreto de etileno, e recuperado como um copolímero em tribloco, 22. Também é possível continuar a polimerização em um terceiro reator ou zona sob condições diferentes daquelas no segundo reator ou zona, e recuperar o copolímero em tribloco resultante, 21. Se as condições do terceiro reator forem substancialmente idênticas àquelas do reator ou zona inicial, o produto será substancialmente semelhante a um copolímero em tribloco convencional, porém com comprimentos de bloco que terão a distribuição mais provável.

[0055] Idealmente, a taxa de translado de cadeia é equivalente a ou mais rápida que a taxa de terminação do polímero, até 10 ou até 100 vezes mais rápida que a taxa de terminação de polímero e significativa com relação à taxa de polimerização. Isto permite a formação de blocos de polímero distintos em um primeiro reator ou zona e o descarregamento do dito reator ou zona para um reator ou zona subsequente de uma mistura reagente contendo quantidades significativas de cadeias de polímero terminadas com agentes de translado de

cadeia e capazes de inserção continuada de monômero sob condições de polimerização distinguíveis.

[0056] Selecionando diferentes agentes ou misturas de agentes de translado com um catalisador, alterando composição, temperatura, pressão de monômero, agente de terminação de cadeia opcional, tal como H<sub>2</sub>, ou outras condições de reação em reatores ou zonas separadas operando sob condições de fluxo pistonar, produtos de polímero tendo segmentos com densidades ou concentrações de comonômero, teor de monômero, e/ou outras propriedades distintas variáveis poderão ser preparados. Por exemplo, em um processo típico empregando dois reatores de polimerização em solução contínua conectados em série e operando sob condições de polimerização diferenciadas, os segmentos de polímero resultantes terão cada qual uma distribuição de peso molecular relativamente ampla característica de catalisadores de polimerização por coordenação de olefinas, preferivelmente uma  $M_w/M_n$  de 1,7 a 15, mais preferivelmente de 1,8 a 10, mas refletirá o polímero formado sob as condições de polimerização diferentes. Adicionalmente, certas quantidades de um copolímero aleatório convencional também poderão ser formadas coincidentemente com a formação do copolímero em pseudo-dibloco da presente invenção, resultando em uma mistura de resinas. Os comprimentos de blocos médios nos polímeros resultantes poderão ser controlados pela taxa de translado de cadeia do CSA, a quantidade de CSA adicionada, e outras variáveis de processo, tal como a taxa de produção de polímero, e a quantidade de agente de terminação de cadeia opcional, tal como hidrogênio, empregada. Comprimentos de blocos médios de cada tipo de bloco poderão ser controlados

individualmente alterando as variáveis de processo em cada reator.

[0057] Copolímeros altamente desejados compreendem pelo menos um bloco ou segmento que seja polietileno ou polipropileno altamente cristalino, especialmente polipropileno altamente isotático, unido intermolecularmente com um ou mais blocos separados compreendendo um polímero amorfo, especialmente um copolímero de etileno e um comonômero C<sub>3-8</sub>, ou um copolímero de propileno com etileno e/ou um comonômero C<sub>4-8</sub>. Desejavelmente, o polímero acima é um copolímero em pseudo-dibloco. Copolímeros desejáveis adicionais são copolímeros em pseudo-tribloco, compreendendo um bloco de polímero central relativamente amorfo entre dois blocos de polímero de poliolefina relativamente cristalinos.

[0058] Uma composição adequada compreendendo catalisador, cocatalisador, e um agente de translado de cadeia especialmente adaptado para uso aqui poderá ser selecionada por meio do seguinte procedimento em multi-etapa:

I. Um ou mais monômeros polimerizáveis por adição, preferivelmente de olefina são polimerizados usando uma mistura compreendendo um catalisador potencial e um agente de translado de cadeia potencial. Este ensaio de polimerização é desejavelmente realizado usando um reator de batelada ou semi-batelada (isto é, sem ressuprimento de catalisador ou agente de translado), preferivelmente com concentração de monômero relativamente constante, operando sob condições de polimerização em solução, tipicamente usando uma razão molar de catalisador para agente de translado de cadeia de 1:5 a 1:500. Após formar uma quantidade adequada de polímero, a reação é terminada por adição de um veneno de catalisador, e

as propriedades do polímero ( $M_w$ ,  $M_n$ , e  $M_w/M_n$  ou PDI) medidas.

II. A polimerização e o ensaio de polímero acima são repetidos para diversos tempos de reação diferentes, provendo uma série de polímeros tendo uma faixa de rendimentos e valores de PDI.

III. Pares de catalisador/agente de translado de cadeia demonstrando significativa transferência de polímero tanto do quanto para o agente de translado de cadeia são caracterizados por uma série de polímeros onde o PDI mínimo é de menos que 2,0, mais preferivelmente de menos que 1,5, e o mais preferivelmente de menos que 1,3. Ademais, caso ocorra translado de cadeia, o  $M_n$  do polímero aumentará, preferivelmente de maneira quase linear, à medida que a conversão aumenta. Os pares mais preferidos de catalisador/agente de translado são aqueles dando o  $M_n$  do polímero como uma função da conversão (ou rendimento de polímero) ajustando-se a uma linha com uma precisão estatística ( $R^2$ ) maior que 0,95, preferivelmente mais que 0,99.

[0059] As etapas I-III são então realizadas para uma ou mais pares de catalisadores potenciais e/ou agentes de translado optativos.

[0060] Adicionalmente, é preferível que o agente de translado de cadeia não reduza a atividade do catalisador (medida em peso de polímero produzida por peso de catalisador por unidade de tempo) em mais que 60 por cento, mais preferivelmente tal atividade de catalisador não é reduzida em mais que 20 por cento, e o mais preferivelmente a atividade de catalisador do catalisador não é aumentada comparativamente com a atividade de catalisador na ausência

do agente de translado de cadeia. Uma consideração adicional do ponto de vista de processo é que a mistura de reação deve possuir uma viscosidade tão baixa quanto possível para reduzir o consumo de energia para produzir uma mistura reagente homogênea ou para transportar a mistura reagente. A este respeito, um agente de translado monofuncional é preferido a um agente difuncional, que por sua vez é preferido a um agente trifuncional.

[0061] O ensaio acima é prontamente adaptável a técnicas de varredura rápida de produção usando reatores automatizados e sondas analíticas e da formação de blocos de polímeros tendo diferentes propriedades distintivas. Por exemplo, um número de candidatos potenciais a agente de translado de cadeia poderá ser pré-identificado ou sintetizado *in situ* combinando os diversos compostos organometálicos com diversas fontes de prótons e o composto ou produto de reação sendo adicionado a uma reação de polimerização empregando uma composição de catalisador de polimerização. Diversas polimerizações são conduzidas segundo razões molares variáveis de agente de translado para catalisador. Como um requisito mínimo, agentes de translado adequados são aqueles que produzam um PDI de menos que 2,0 em experimentos de rendimento variáveis conforme descrito acima, enquanto que não afetando de maneira significativamente adversa a atividade do catalisador, e preferivelmente melhorando a atividade do catalisador, conforme descrito acima.

[0062] Alternativamente, também é possível detectar pares de catalisador/agente de translado desejáveis realizando uma série de polimerizações sob condições de reação em batelada padrões e medindo os pesos moleculares médios numéricos, PDI

e rendimento em polímero ou taxa de produção resultantes. Agentes de translado adequados são caracterizados pelo abaixamento do  $M_n$  resultante sem alargar significativamente o PDI ou a perda de atividade (redução em rendimento ou velocidade).

[0063] Independentemente do método para identificar, *a priori*, um agente de translado, o termo é pretendido para se referir a um composto que seja capaz de preparar os presentemente identificados copolímeros em pseudo-bloco sob as condições de polimerização aqui divulgadas.

[0064] Agentes de translado adequados para uso aqui incluem compostos de metais dos Grupos 1, 2, 12 e 13 ou complexos contendo pelo menos um grupo hidrocarbila  $C_{1-20}$ , preferivelmente hidrocarbila substituído com compostos de alumínio, gálio ou zinco contendo de 1 a 12 átomos de carbono em cada grupo hidrocarbila, e produtos de reação destes com uma fonte de prótons. Grupos hidrocarbila preferidos são grupos alquila, preferivelmente grupos alquila  $C_{2-4}$  lineares ou ramificados. Os agentes de translado mais preferidos para uso na presente invenção são compostos de trialquil alumínio e de dialquil zinco, especialmente trietilalumínio, tri(*i*-propil)alumínio, tri(*i*-butil)alumínio, tri(*n*-hexil)alumínio, tri(*n*-octil)alumínio, trietilgálio, ou dietilzinco. Agentes de translado adicionais adequados incluem o produto de reação ou mistura formada combinando o composto organometálico acima, preferivelmente um composto de trialquil ( $C_{1-8}$ ) alumínio ou dialquil ( $C_{1-8}$ ) zinco, especialmente trietilalumínio, tri(*n*-propil)alumínio, tri(*i*-butil)alumínio, tri(*n*-hexil) alumínio, tri(*n*-octil) alumínio, ou dietilzinco, com menos que uma quantidade estequiométrica

(relativamente ao número de grupos hidrocarbila) de uma amina secundária ou um composto de hidroxila, especialmente bis(trimetilalil)amina, t-butil(dimetil)siloxano, 2-hidroximetilpiridina, di(n-pentil)amina, 2,-6-di(t-butil)fenol, etil(1-naftil)amina, bis(2,3,6,7-dibenzoazacicloheptanoamina), ou 2,6-difenilfenol. Desejavelmente, suficiente reagente de amina ou hidroxila é usado de maneira tal que um grupo hidrocarbila permaneça por átomo de metal. Os produtos de reação primários das combinações acima mais desejados para uso na presente invenção como agentes de translado são n-octilalumínio di(bis(trimetilsilil)amida), i-propilalumínio bis(dimetil(t-butil)silóxico) e di(piridinil-2-metóxido) de n-octilalumínio, i-butilalumínio bis(dimetil(t-butil)siloxano), i-butilalumínio bis(di(trimetilsilil)amida), di(piridina-2-metóxido) de n-octilalumínio, i-butilalumínio bis(di(n-pentil)amida), bis(2,6-di-t-butilfenóxido) de n-octilalumínio, n-octilalumínio di(etil(t-naftil)amida), bis(t-butildimetilsilóxico) de etilalumínio, etilalumínio di(bis(trimetilsilil) amida, etilalumínio bis(2,3,6,7-dibenzo-1-azaciclo-heptanamida), n-octilalumínio bis(2,3,6,7-dibenzo-1-azacicloheptanamida), bis(dimetil (t-butil)silóxico) de n-octilalumínio, (2,6-difenil-fenóxido) de etilzinco e (t-butóxido) de etilzinco.

[0065] Agentes de translado preferidos possuem as taxas de transferência mais altas de transferência de polímero bem como as eficiências de transferência mais altas (incidências de terminação de cadeia reduzidas). Tais agentes de translado poderão se usados em concentrações reduzidas e ainda assim alcançar o desejado grau de translado. De maneira altamente desejada, agentes de translado de cadeia com um único sítio

de troca são empregados devido ao fato de que o peso molecular efetivo do polímero no reator é abaixado, reduzindo assim a viscosidade da mistura reagente e conseqüentemente reduzindo custos operacionais.

#### Catalisadores

[0066] Catalisadores adequados para uso aqui incluem qualquer composto ou combinação de compostos que seja adaptado para preparar polímeros da desejada composição ou tipo. Tanto catalisadores heterogêneos quanto homogêneos poderão ser empregados. Exemplos de catalisadores heterogêneos incluem as bem conhecidas composições de Ziegler-Natta, especialmente haletos de metais do Grupo 4 suportados em haletos de metais do Grupo 2 ou haletos e alcóxidos mistos e os bem conhecidos catalisadores baseados em cromo e vanádio. Entretanto, preferivelmente, para facilidade de uso e para a produção de segmentos de polímero com distribuição estreita de peso molecular em solução, os catalisadores para uso aqui são catalisadores homogêneos compreendendo um composto organometálico ou complexo metálico relativamente puro, especialmente compostos ou complexos baseados em metais selecionados dos Grupos 3-15 ou da série dos Lantanídeos da Tabela Periódica dos Elementos.

[0067] Complexos metálicos preferidos para uso aqui incluem complexos de metais selecionados dos Grupos 3 a 15 da Tabela Periódica dos Elementos contendo um ou mais ligantes ligados em  $\pi$ , deslocalizados ou ligantes básicos de Lewis polivalentes. Exemplos incluem metalocenos, meio-metalocenos, complexos de geometria constricta, e de piridilamina polivalentes, ou outros complexos básicos poliquelantes. Os complexos são geralmente indicados pela fórmula  $MK_xX_zZ_z$  ou um

dímero deste, onde

M é um metal selecionado dos Grupos 3-15, preferivelmente 3-10, mais preferivelmente 4-10, e o mais preferivelmente do Grupo 4 da Tabela Periódica dos Elementos;

K é independentemente em cada ocorrência um grupo contendo elétrons  $\pi$  deslocalizados ou um ou mais pares de elétrons através dos quais K é ligado a M, o dito grupo K contendo até 50 átomos não contando átomos de hidrogênio, opcionalmente dois ou mais grupos K poderão ser unidos entre si formando uma estrutura em ponte, e ademais opcionalmente um ou mais grupos K poderão estar ligados a Z, a X ou a ambos Z e X;

X independente em cada ocorrência é uma parcela monovalente, aniônica tendo até 40 átomos diferentes de hidrogênio, opcionalmente um ou mais grupos X poderão estar ligados entre si formando assim um grupo aniônico divalente ou polivalente, e ademais opcionalmente, um ou mais grupos X e um ou mais grupos Z poderão ser ligados entre si formando assim uma parcela que esteja tanto covalentemente ligada a M quanto coordenativamente ao mesmo;

Z independentemente em cada ocorrência é um ligante doador básico de Lewis, neutro de até 50 átomos diferentes de hidrogênio contendo pelo menos um elétron não compartilhado por meio do qual Z é coordenado com M;

k é um número inteiro de 0 a 3;

x é um número inteiro de 1 a 4;

z é um número inteiro de 0 a 3; e

a soma,  $k+x$ , é igual ao estado de oxidação formal de M.

[0068] Complexos metálicos adequados incluem aqueles contendo 1 a 3 ânions ligados em  $\pi$  aniônicos ou neutros, que poderão ser grupos ligantes aniônicos cíclicos ou acíclicos

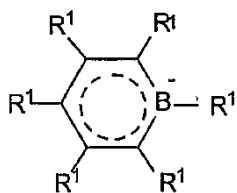
ligados em  $\pi$  deslocalizados. Exemplificativos de tais grupos ligados em  $\pi$  são grupos dieno e dienila, grupos alila, grupos boratabenzeno, grupos fosfol e areno cíclicos ou acíclicos, conjugados ou não conjugados. Pelo termo "ligado em  $\pi$ ", quer-se dizer que o grupo ligante está ligado ao metal de transição compartilhando os elétrons de uma ligação  $\pi$  parcialmente deslocalizada.

[0069] Cada átomo no grupo ligado em  $\pi$  deslocalizado poderá independentemente ser substituído com um radical selecionado do grupo consistindo de hidrogênio, halogênio, hidrocarbila, halohidrocarbila, heteroátomos substituídos com hidrocarbila onde o heteroátomo é selecionado do Grupo 14-16 da Tabela Periódica dos Elementos, e tais radicais de heteroátomos substituídos com hidrocarbila adicionalmente substituídos com uma parcela contendo hetero átomo do Grupo 15 ou 16. Adicionalmente, dois ou mais de tais radicais poderão em conjunto formar um sistema de anel fusionado, incluindo sistemas de anéis fusionados parcialmente ou plenamente hidrogenados, ou eles poderão formar um metalociclo com o metal. Incluídos no termo "hidrocarbila" estão radicais alquila  $C_{1-20}$ , lineares, ramificados, radicais aromáticos  $C_{6-20}$ , radicais aromáticos substituídos com alquila  $C_{7-20}$ , e radicais alquila substituídos com arila  $C_{7-20}$ . Radicais heteroatômicos substituídos com hidrocarbila adequados incluem radicais mono-, di-, e tri-substituídos de boro, silício, germânio, nitrogênio, fósforo ou oxigênio onde cada um dos grupos hidrocarbila contém 1 a 20 átomos de carbono. Exemplos incluem grupos N,N-dimetilamino, pirrolidinila, trimetilsilila, treietilsilila, t-butildimetilsilila, metildi(t-butil)silila, trifenilgermila, e

trimetilgermila. Exemplos de parcelas contendo hetero átomo do Grupo 15 ou 16 incluem parcelas amino, fosfino, alcóxi, ou alquiltio ou derivados divalentes destes, por exemplo, amida, fosfido, alquilenóxi ou alquilenotio ligados ao metal de transição ou metal Lantanídeo, e ligado ao grupo hidrocarbila, grupo ligado em  $\pi$ , ou heteroátomo substituído com hidrocarbila.

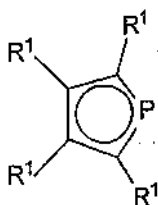
[0070] Exemplos de grupos ligados em  $\pi$  aniônicos, deslocados adequados incluem grupos ciclopentadienila, indenila, flurenila, tetrahydroindenila, tetrahydrofluorenila, octahydrofluorenila, pentadienila, ciclohexadienila, dihydroantracena, hexahydroantracena, decahydroantracena, grupos fosfol e boratabenzila, bem como derivados inertemente substituídos destes, especialmente derivados substituídos com hidrocarbila  $C_{1-10}$  ou substituídos com tris(hidrocarbila  $C_{1-10}$ )silila destes. Grupos ligados em  $\pi$  deslocados aniônicos preferidos são ciclopentadienila, pentametilciclopentadienila, trimetilciclopentadienila, tetrametilciclopentadienila, tetrametilsililciclopentadienila, indenila, 2,3-dimetilindenila, fluorenila, 2-metilindenila, 2-metil-4-fenilindenila, tetrahydrofluorenila, octahydrofluorenila, 1-indacena, 3-pirrolidinoindenil-1-ila; 3,4-(ciclopenta(*I*))fenantren-1-ila, e tetrahydroindenila.

[0071] Os ligantes de boratabenzila são ligantes aniônicos que são análogos do benzeno contendo boro. Eles são anteriormente conhecidos na técnica tendo sido descritos por G. Herberich, et al., em Organometallics, 14,1, 471-480 (1995). Ligantes de boratabenzila preferidos correspondem à fórmula:



onde  $R^1$  é um substituinte inerte, preferivelmente selecionado do grupo consistindo de hidrogênio, hidrocarbila, silila, halo ou germila, o dito  $R^1$  tendo até 20 átomos não contando hidrogênio, e opcionalmente dois grupos  $R^1$  adjacentes poderão ser unidos entre si. Em complexos envolvendo derivados de tais grupos ligados em  $\pi$  deslocalizados, um átomo destes é ligado por meio de uma ligação covalente ou um grupo divalente covalentemente ligado a outro átomo do complexo formando assim um sistema em ponte.

[0072] Fosfóis são ligantes aniônicos que são análogos contendo fósforo de um grupo ciclopentadienila. Eles eram anteriormente conhecidos a técnica tendo sido descritos por WO 98/50392 e outras fontes. Ligantes de fosfóis preferidos correspondem à fórmula:



onde  $R^1$  é conforme anteriormente descrito.

Complexos metálicos de metais de transição para uso aqui correspondem à fórmula  $MK_xX_xZ_z$  ou um dímero deste, onde M é um metal do Grupo 4;

K é um grupo contendo elétrons  $\pi$  deslocalizados através dos quais K é ligado a M, o dito grupo K contendo até 50 átomos de carbono não contando átomos de hidrogênio, opcionalmente dois grupos K poderão ser unidos entre si formando uma estrutura e ponte e, adicionalmente, ainda opcionalmente um K

poderá ser ligado a X ou Z;

X em cada ocorrência é uma parcela aniônica, monovalente tendo 40 átomos diferentes de hidrogênio, opcionalmente um ou mais grupos X e um ou mais K são ligados entre si para formar um metalociclo, e ademais adicionalmente um ou mais grupos X e um ou mais Z são ligados entre si formando assim uma parcela que é tanto covalentemente ligado a M quanto coordenado com o mesmo;

Z independentemente em cada ocorrência é um ligante doador básico de Lewis, neutro, de até 50 átomos diferentes de hidrogênio contendo pelo menos um par de elétrons não compartilhado a partir do qual Z é coordenado com M;

k é um número inteiro de 0 a 3;

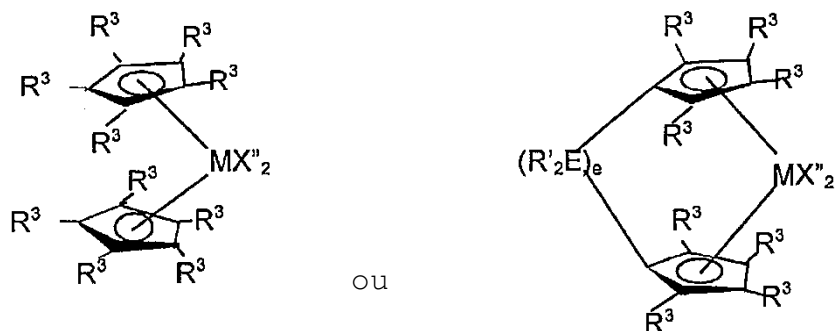
x é um número inteiro de 1 a 4;

z é um número inteiro de 0 a 3; e

a soma,  $k+x$ , é igual ao estado e oxidação formal de M.

[0073] Complexos preferidos incluem aqueles contendo um ou dois grupos K. Os últimos complexos incluem aqueles contendo um grupo ponte ligando os dois grupos K. Grupos ponte preferidos são aqueles correspondentes à fórmula  $(ER'_2)_e$ , onde E é silício, germânio, estanho ou carbono, R' é independentemente em cada ocorrência hidrogênio ou um grupo selecionado dentre silila, hidrocarbila, hidrocarbiloxi e combinações destes, o dito R' tendo até 30 átomos de carbono ou silício, e e é 1 a 8. Preferivelmente, R' independentemente em cada ocorrência é metila, etila, propila, benzila, ter-butila, fenila, metóxi, etóxi ou fenóxi.

[0074] Exemplos de complexos contendo dois grupos K são compostos correspondentes à fórmula:



onde

M é titânio, zircônio ou háfnio, no estado de oxidação formal +2 ou +4;

$R^3$  em cada ocorrência é independentemente selecionado do grupo consistindo de hidrogênio, hidrocarbila, silila, germila, ciano, halo e combinações destes, o dito  $R^3$  tendo até 20 átomos diferentes de hidrogênio, ou grupos  $R^3$  adjacentes em conjunto formam um derivado divalente (isto é, grupo hidrocarbadiila, siladiila, germadiila) formando assim um sistema de anéis fusionados, e

$X''$  independentemente em cada ocorrência é um grupo ligante de até 40 átomos diferentes de hidrogênio, ou dois grupos " $X''$ " em conjunto formam um grupo ligante de até 40 átomos diferentes de hidrogênio ou em conjunto são um dieno conjugado tendo 4 a 30 átomos diferentes de hidrogênio ligados a M por meio de elétrons  $\pi$  deslocalizados, pelo que M está no estado de oxidação formal +2, e

$R'$  é conforme definido anteriormente.

[0075] Exemplificativos de ligantes em ponte contendo dois grupos ligados em  $\pi$  são:

dimetilbis(ciclopentadienil)silano, dimetilbis(tetrametilciclopentadienil) silano, dimetilbis(2-etilciclopentadienil)silano, dimetilbis(2-t-butilciclopentadienil)silano, 2,2-bis(tetrametilciclopentadienil) propano,

dimetilbis(inden-1-il)silano, dimetilbis (fluoren-1-il)silano, dimetilbis(tetrahydrofluoren-1-il) silano, dimetilbis(2-metil-4-fenilinden-1-il)silano, dimetilbis(2-metilinden-1-il)silano, dimetilbis(ciclopentadienil)(fluoren-1-il) silano, dimetilbis(ciclopentadienil)(octahydrofluoren-1-il)silano, dimetilbis(ciclopentadienil)(tetrahydrofluoren-1-il)silano, (1,1,2,2-tetrametil)-1,2-bis(ciclopentadienil)silano, (1,2)bis(ciclopentadienil)etano, e dimetil(ciclopentadienil)-1-(fluoren-1-il)metano.

[0076] Grupos "X" preferidos são selecionados dentre grupos hidreto, hidrocarbila, silila, germila, halohidrocarbila, halosilila, sililhidrocarbila, e aminohidrocarbila, ou dois grupos "X" em conjunto formam um derivado divalente de um dieno conjugado ou por outro modo formam um dieno conjugado, ligado em  $\pi$ , neutro. Grupos "X" mais preferidos são grupos hidrocarbila C<sub>1-20</sub>.

[0077] Exemplos de complexos metálicos da fórmula acima adequados para uso na presente invenção incluem:

bis(ciclopentadienil)zircônio dimetila,  
 bis(ciclopentadienil)zircônio dibenzila,  
 bis(ciclopentadienil)zircônio metil benzila,  
 bis(ciclopentadienil)zircônio metil fenila,  
 bis(ciclopentadienil)zircônio difenila,  
 bis(ciclopentadienil)titânio alila,  
 metóxido de bis(ciclopentadienil)zircônio metila,  
 cloreto de bis(ciclopentadienil)zircônio metila,  
 bis(pentametilciclopentadienil)zircônio dimetila,  
 bis(pentametilciclopentadienil)titânio dimetila,  
 bis(indenil)zircônio dimetila,

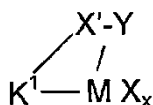
indenilfluorenilzircônio dimetila,  
bis(indenil)zircôniometil(2-(dimetilamino)benzila),  
bis(indenil)zircôniometiltrimetilsilila,  
bis(tetrahidroindenil)zircônicometiltrimetilsilila,  
bis(pentametilciclopentadienil)zircôniometilbenzila,  
bis(pentametilciclopentadienil)zircôniodibenzila,  
metóxido de bis(pentametilciclopentadienil)zircônio metila,  
cloreto de bis(pentametilciclopentadienil) zircônio metila,  
bis(metiletilciclopentadienil)zircônio dimetila,  
bis(butilciclopentadienil)zircônio dibenzila,  
bis(t-butilciclopentadienil)zircônio dimetila,  
bis(etiltetrametilciclopentadienil)zircônio dimetila,  
bis(metilpropilciclopentadienil)zircônio dibenzila,  
dimetilsililbis(ciclopentadienil)zircônio dimetila,  
dimetilsililbis(tetrametilciclopentadienil)titânio(III)  
alila,  
dicloreto de dimetilsililbis(t-butilciclopentadienil)  
zircônio,  
dicloreto de dimetilsililbis(n-butilciclopentadienil)  
zircônio,  
(metilenobis(tetrametilciclopentadienil)titânio(III) 2-  
(dimetilamino)benzila,  
(metilenobis(n-butilciclopentadienil)titânio(III) 2-  
(dimetilamino)benzila,  
cloreto de dimetilsililbis(indenil)zircôniodibenzila,  
dimetilsililbis(2-metilindenil)zircônio dimetila,  
dimetilsililbis(2-metil-4-fenilindenil)zircônio dimetila,  
dimetilsililbis(2-metilindenil)zircônio 1,4-difenil-1,3-  
butadieno,  
dimetilsililbis(2-metil-4-fenilindenil)zircônio(II) 1,4-

difenil-1,3-butadieno,  
dimetilsililbis(tetrahydroindenil) zircônio(II) 1,4-difenil-  
1,3-butadieno,  
dimetilsililbis(tetrametilciclopentadienil) zircônio dimetila,  
dimetilsililbis(fluorenil) zircônio dimetila,  
dimetilsililbis(tetrahydrofluorenil) zircônio  
bis(trimetilsilila),  
(isopropilideno) (ciclopentadienil) (fluorenil) zircônio  
dibenzila, e  
dimetilsilil(tetrametilciclopentadienil) (fluorenil) zircônio  
dimetila.

[0078] Uma classe adicional de complexos metálicos utilizados na presente invenção corresponde à fórmula precedente  $MKZ_zX_x$ , ou um dímero deste, onde M, K, X, x e z são conforme anteriormente definidos, e Z é um substituinte de até 50 átomos diferentes de hidrogênio que, em conjunto com K, forma um metalociclo com M.

[0079] Substituintes Z preferidos incluem grupos contendo até 30 átomos diferentes de hidrogênio compreendendo pelo menos um átomo que seja de oxigênio, enxofre, boro, ou um membro do Grupo 14 da Tabela Periódica dos Elementos, diretamente ligado a K, e um átomo diferente, selecionado do grupo consistindo de nitrogênio, fósforo, oxigênio ou enxofre que esteja covalentemente ligado a M.

[0080] Mais especificamente, esta classe de complexos de metais do Grupo 4 usada de acordo com a presente invenção inclui "catalisadores de geometria constricta" correspondentes à fórmula:



onde

M é titânio ou zircônio, preferivelmente titânio no estado de oxidação formal +2, +3 ou +4;

K<sup>1</sup> é um grupo ligante ligado em π, deslocalizado, opcionalmente substituído com de 1 a 5 grupos R<sup>2</sup>,

R<sup>2</sup> independentemente em cada ocorrência é selecionado do grupo consistindo de hidrogênio, hidrocarbila, silila, germila, ciano, halo e combinações destes, o dito R<sup>2</sup> tendo até 20 átomos diferentes de hidrogênio, ou grupos R<sup>2</sup> adjacentes em conjunto formam um derivado divalente (isto é, grupo hidrocarbadiila, siladiila ou germadiila) formando assim um sistema de anéis fusionados,

cada X é um grupo halo, hidrocarbila, hidrocarbiloxi ou silila, o dito grupo tendo até 20 átomos diferentes de hidrogênio, ou dois grupos X em conjunto formam um dieno conjugado C<sub>5-30</sub> ou um derivado divalente deste;

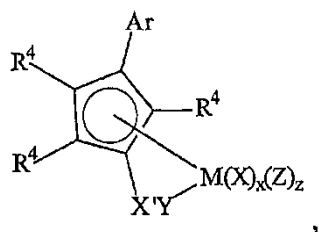
x é 1 ou 2;

Y é -O-, -S-, -NR'-, -PR'-; e

X' é SiR'<sub>2</sub>, CrR'<sub>2</sub>, SiR'<sub>2</sub>SiR'<sub>2</sub>, CrR'<sub>2</sub>CrR'<sub>2</sub>, CrR'=CrR', ou GeR'<sub>2</sub>, sendo que

R' independentemente em cada ocorrência é hidrogênio ou um grupo selecionado dentre silila, hidrocarbila, hidrocarbiloxi, e combinações destes, o dito R' tendo até 30 átomos de carbono ou silício.

[0081] Exemplos específicos dos complexos metálicos de geometria constricta acima incluem compostos correspondentes à fórmula:



onde

Ar é um grupo arila com 6 a 30 átomos não contando hidrogênio;

$R^4$  independentemente em cada ocorrência é hidrogênio, ou um grupo diferente de Ar selecionado dentre hidrocarbila, trihidrocarbilsilila, trihidrocarbilvermila, haleto, hidrocarbiloxi, trihidrocarbilsilóxi, bis(trihidrocarbilsilil)amino, di(hidrocarbilar)amino, hidrocarbadiilamino, hidrocarbilarimino, di(hidrocarbilar)fosfino, di(hidrocarbadiil)fosfino, hidrocarbilarfosfeto, hidrocarbilar halo-substituído, hidrocarbilar substituído com hidrocarbilaróxi, hidrocarbilar substituído com trihidrocarbilsilóxi, hidrocarbilar substituído com bis(trihidrocarbilsilil) amino, hidrocarbilar substituído com di(hidrocarbilar) amino-, hidrocarbilar substituído com hidrocarbilarenoamina, di(hidrocarbilar)fosfino-, hidrocarbilar substituído com hidrocarbilarenofosfino-, ou hidrocarbilar substituído com hidrocarbilsufeto-, o dito grupo R tendo até 40 átomos não contando átomos de hidrogênio, e opcionalmente dois grupos  $R^4$  adjacentes poderão ser unidos entre si formando um grupo de anéis fusionados policíclico;

M é titânio;

X é  $SiR^6_2$ ,  $CrR^6_2$ ,  $SiR^6_2SiR^6_2$ ,  $CrR^6_2CrR^6_2$ ,  $CrR^6=CrR^6$ ,  $CrR^6_2SiR^6_2$ ,  $BR^6_2$ ,  $BR^6_2L''$  ou  $GeR^6_2$ ;

Y é  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $-NR^5-$ ,  $-PR^5-$ ;  $-NR^5_2-$ ,  $-PR^5_2-$ ;

$R^5$  independentemente em cada ocorrência é hidrocarbilar,

trihidrocarbilsilila, ou trihidrocarbilsililhidrocarbila, o dito  $R^5$  tendo até 20 átomos diferentes de hidrogênio, e opcionalmente dois grupos  $R^5$  em conjunto com Y e Z formam um sistema anelar;

$R^6$  independentemente em cada ocorrência é hidrogênio, ou um membro selecionado dentre hidrocarbila, hidrocarbiloxi, silila, alquila halogenado, arila halogenado,  $-NR^5_2$ , e combinações destes, o dito  $R^6$  tendo até 20 átomos de diferentes de hidrogênio, e opcionalmente, dois grupos  $R^4$  ou  $R^6$  em conjunto com Z formam um sistema anelar;

Z é um dieno neutro ou uma base de Lewis monodentada ("monodentate") ou polidentada, opcionalmente ligada a  $R^5$ ,  $R^6$  ou X;

X é hidrogênio, um grupo ligante aniônico monovalente tendo até 60 átomos não contando hidrogênio, ou dois grupos X são unidos entre si formando assim um grupo ligante divalente;

x é 1 ou 2; e

z é 0, 1 ou 2.

[0082] Exemplos preferidos dos complexos metálicos acima são substituídos em ambas as posições 3- e 4- de um grupo ciclopentadienila ou indenila com um grupo Ar.

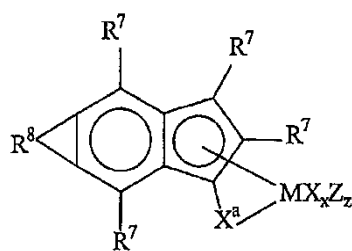
[0083] Exemplos dos complexos metálicos acima incluem:  
 dicloreto de (3-fenilciclopentadien-1-il)dimetil(t-butilamido)silanotitânio,  
 (3-fenilciclopentadien-1-il)dimetil(t-butilamido)silano  
 titânio dimetila,  
 (3-fenilciclopentadien-1-il)dimetil(t-butilamido)silano  
 titânio (II) 1,3-difenil-1,3-butadieno,  
 dicloreto de (3-(pirrol-1-il)ciclopentadien-1-il)dimetil-(t-butilamido)silanotitânio,

(3-(pirrol-1-il)ciclopentadien-1-il)dimetil-(t-butilamido)silanotitânio dimetila,  
(3-(pirrol-1-il)ciclopentadien-1-il)dimetil-(t-butilamido)silanotitânio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno,  
dicloreto de (3-(1-metilpirrol-3-il)ciclopentadien-1-il)dimetil-(t-butilamido)silanotitânio,  
(3-(1-metilpirrol-3-il)ciclopentadien-1-il)dimetil-(t-butilamido)silanotitânio dimetila,  
(3-(1-metilpirrol-3-il)ciclopentadien-1-il)dimetil-(t-butilamido)silanotitânio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno,  
dicloreto de (3,4-difenilciclopentadien-1-il)dimetil-(t-butilamido)silanotitânio,  
(3,4-difenilciclopentadien-1-il)dimetil-(t-butilamido)silanotitânio dimetila,  
(3,4-difenilciclopentadien-1-il)dimetil-(t-butilamido)silanotitânio (II) 1,3-pentadieno,  
dicloreto de (3-(3-N,N-dimetilamino)fenilciclopentadien-1-il)dimetil-(t-butilamido)silanotitânio,  
(3-(3-N,N-dimetilamino)fenilciclopentadien-1-il)dimetil-(t-butilamido)silanotitânio dimetila,  
(3-(3-N,N-dimetilamino)fenilciclopentadien-1-il)dimetil-(t-butilamido)silanotitânio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno,  
dicloreto de (3-fenil-4-metoxiciclopentadien-1-il)-dimetil-(t-butilamido)silanotitânio,  
(3-fenil-4-metoxiciclopentadien-1-il)dimetil-(t-butilamido)silanotitânio dimetila,  
(3-(4-metoxifenil)-4-fenilciclopentadien-1-il)dimetil-(t-butilamido)silanotitânio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno,  
dicloreto de (3-fenil-4-metoxiciclopentadien-1-il) dimetil-(t-butilamido)silanotitânio,

(3-fenil-4-metoxiciclopentadien-1-il)dimetil-(t-butilamido)silanotitânio dimetila,  
(3-fenil-4-metoxiciclopentadien-1-il)dimetil-(t-butilamido)silanotitânio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno,  
dicloreto de (3-fenil-4-(N,N-dimetilamino)ciclopentadien-1-il) dimetil-(t-butilamido)silanotitânio,  
(3-fenil-4-(N,N-dimetilamino)ciclopentadien-1-il)dimetil-(t-butilamido)silanotitânio dimetila,  
(3-fenil-4-(N,N-dimetilamino)ciclopentadien-1-il)dimetil-(t-butilamido)silanotitânio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno,  
dicloreto de 2-metil-(3,4-di(4-metilfenil)ciclopentadien-1-il)dimetil-(t-butilamido)silanotitânio,  
2-metil-(3,4-di(4-metilfenil)ciclopentadien-1-il)dimetil-(t-butilamido)silanotitânio dimetila,  
2-metil-(3,4-di(4-metilfenil)ciclopentadien-1-il)dimetil-(t-butilamido)silanotitânio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno,  
dicloreto de ((2,3-difenil)-4-(N,N-dimetilamino)ciclopentadien-1-il)dimetil-(t-butilamido)silanotitânio,  
((2,3-difenil)-4-(N,N-dimetilamino)ciclopentadien-1-il)dimetil-(t-butilamido)silanotitânio dimetila,  
((2,3-difenil)-4-(N,N-dimetilamino)ciclopentadien-1-il)dimetil-(t-butilamido)silanotitânio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno,  
dicloreto de (2,3,4-trifenil-5-metilciclopentadien-1-il)dimetil-(t-butilamido)silanotitânio,  
(2,3,4-trifenil-5-metilciclopentadien-1-il)dimetil-(t-butilamido)silanotitânio dimetila,  
(2,3,4-trifenil-5-metilciclopentadien-1-il)dimetil-(t-butilamido)silanotitânio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno,  
dicloreto de (3-fenil-4-metoxiciclopentadien-1-il)dimetil-(t-

butilamido) silanotitânio,  
 (3-fenil-4-metoxiciclopentadien-1-il) dimetil-(t-butilamido) silanotitânio dimetila,  
 (3-fenil-4-metoxiciclopentadien-1-il) dimetil-(t-butilamido) silanotitânio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno,  
 dicloreto de (2,3-difenil-4-(n-butil) ciclopentadien-1-il) dimetil-(t-butilamido) silanotitânio,  
 (2,3-difenil-4-(n-butil) ciclopentadien-1-il) dimetil-(t-butilamido) silanotitânio dimetila,  
 (2,3-difenil-4-(n-butil) ciclopentadien-1-il) dimetil-(t-butilamido) silanotitânio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno,  
 dicloreto de (2,3,4,5-tetrafenilciclopentadien-1-il) dimetil-(t-butilamido) silanotitânio,  
 (2,3,4,5-tetrafenilciclopentadien-1-il) dimetil-(t-butilamido) silanotitânio dimetila,  
 (2,3,4,5-tetrafenilciclopentadien-1-il) dimetil-(t-butilamido) silanotitânio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno.

Exemplos adicionais de complexos metálicos adequados para uso aqui são complexos policíclicos correspondentes à fórmula:



onde M é titânio no estado de oxidação formal +2, +3 ou +4;  
 $R^7$  independentemente em cada ocorrência é um grupo hidreto, hidrocarbila, silila, germila, haleto, hidrocarbiloxi, hidrocarbilsilóxi, hidrocarbilsililamino, di(hidrocarbilo)amino, hidrocarbilenamino, di(hidrocarbilo)fosfino, hidrocarbilenofosfino, hidrocarbilsfosfito, hidrocarbila halo-substituído, hidrocarbila substituído com

hidrocarbiloxi, hidrocarbila substituído com silila, hidrocarbila substituído com hidrocarbilsilóxi, hidrocarbila substituído com hidrocarbilsililamino, hidrocarbila substituído com di(hidrocarbilo)amino, hidrocarbila substituído com hidrocarbilenamino, hidrocarbila substituído com di(hidrocarbilo)fosfino, hidrocarbila substituído com hidrocarbilenofosfino, ou hidrocarbila substituído com hidrocarbilsulfito, o dito grupo  $R^7$  tendo até 40 átomos sem contar hidrogênio, e opcionalmente dois ou mais dos grupos acima poderão em conjunto formar um derivado divalente;

$R^8$  é um grupo hidrocarbilenos ou hidrocarbilenos substituído formando um sistema fusionado com o restante do complexo metálico, o dito  $R^8$  contendo de 1 a 8 átomos não contando hidrogênio;

$X^a$  é uma parcela divalente, ou uma parcela compreendendo uma ligação  $\sigma$  e uma parêntese de dois elétrons neutros para formar uma ligação coordenativa-covalente com M, o dito  $X^a$  compreendendo boro, ou um membro do Grupo 14 da Tabela Periódica dos Elementos, e também compreendendo nitrogênio, fósforo, enxofre ou oxigênio;

X é um grupo ligante aniônico monovalente tendo até 60 átomos exclusive os da classe de ligantes que são grupos ligantes ligados em  $\pi$  cíclicos, deslocalizados e opcionalmente dois grupos X em conjunto formam um grupo ligante divalente;

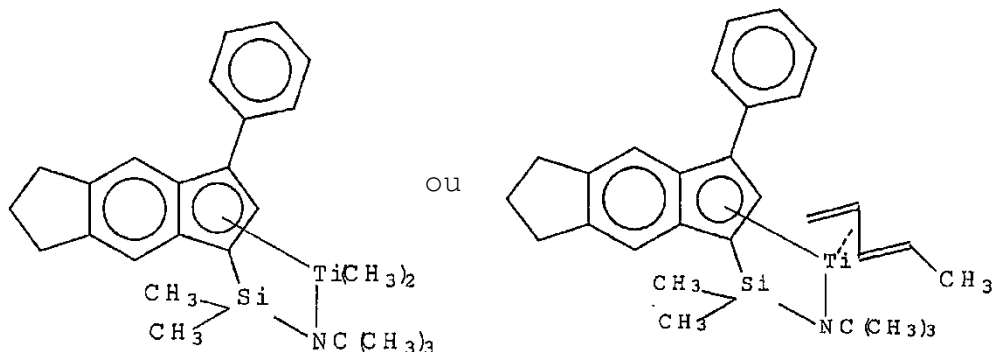
Z independentemente em cada ocorrência é um composto ligante neutro tendo até 20 átomos;

x é 0, 1 ou 2; e

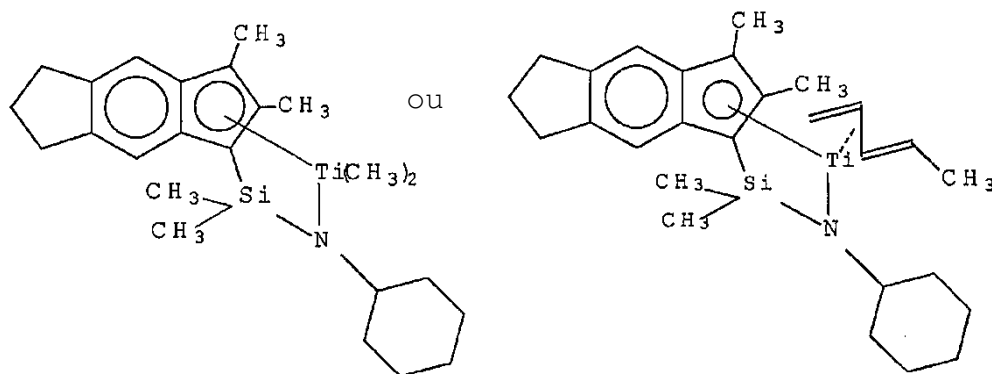
z é zero ou 1.

[0084] Exemplos preferidos de tais complexos são complexos de s-indecnila substituídos com 3-fenila correspondentes à

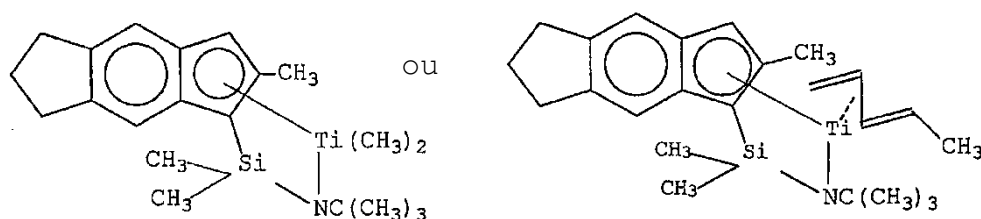
fórmula:



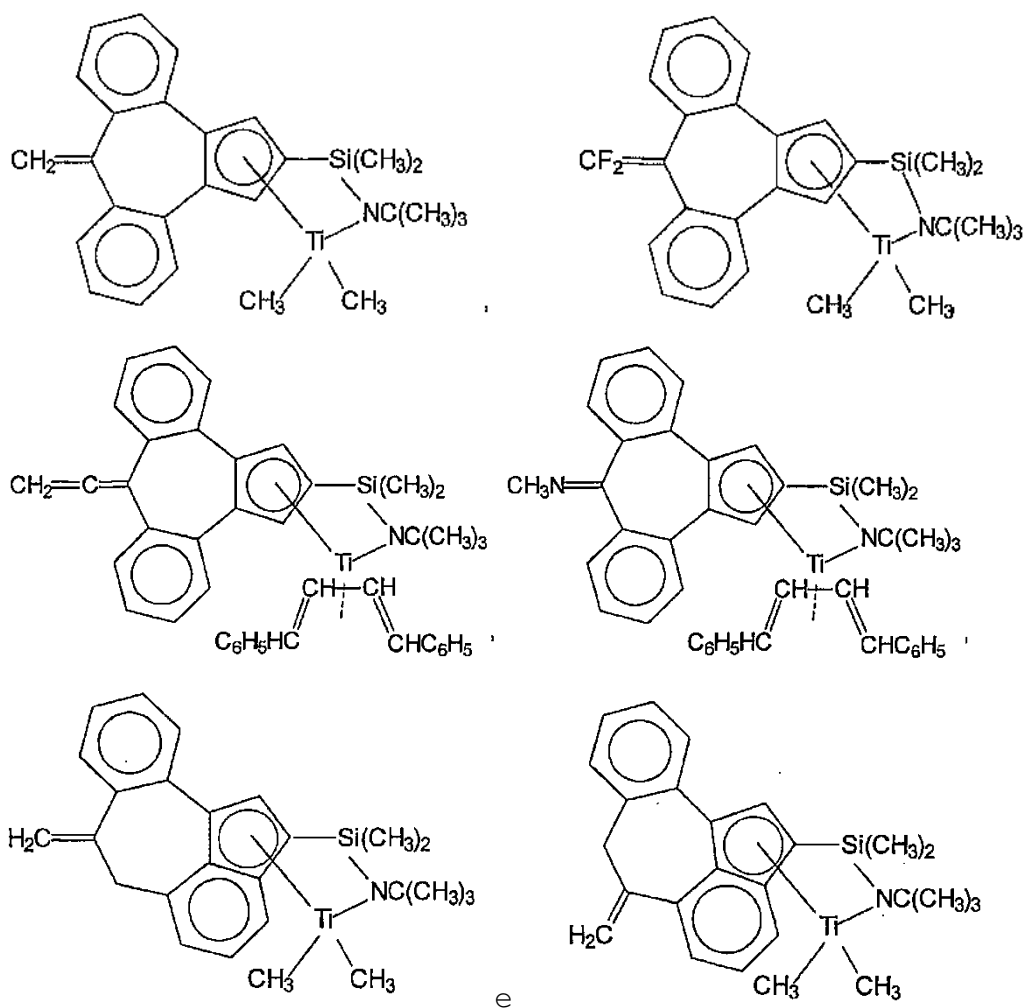
complexos de s-indecenila substituídos com 2,3-dimetila correspondentes à fórmula:



ou complexos de s-indecenila substituídos com 2-metila correspondentes à fórmula:



[0085] Exemplos adicionais de complexos metálicos que são utilmente empregados de acordo com a presente invenção incluem aqueles da fórmula:



[0086] Complexos metálicos específicos incluem:

(8-metileno-1,8-dihidrobenzo[*e,h*]azulen-1-il)-N-(1,1-dimetiletil)dimetilsilanamida titânio(II)1,4-difenil-1,3-butadieno,

(8-metileno-1,8-dihidrobenzo[*e,h*]azulen-1-il)-N-(1,1-dimetiletil)dimetilsilanamida titânio(II)1,3-pentadieno,

(8-metileno-1,8-dihidrobenzo[*e,h*]azulen-1-il)-N-(1,1-dimetiletil)dimetilsilanamida titânio(III)2-(N,N-dimetilamino)benzila,

dicloreto de (8-metileno-1,8-dihidrobenzo[*e,h*]azulen-1-il)-N-(1,1-dimetiletil)dimetilsilanamida titânio(IV),

(8-metileno-1,8-dihidrobenzo[*e,h*]azulen-1-il)-N-(1,1-

dimetiletil)dimetilsilanamida titânio(IV) dimetila,  
(8-metileno-1,8-dihidrobenzo[e,h]azulen-1-il)-N-(1,1-  
dimetiletil)dimetilsilanamida titânio(IV) dibenzila,  
(8-difluormetileno-1,8-dihidrobenzo[e,h]azulen-1-il)-N-(1,1-  
dimetiletil)dimetilsilanamida titânio(II) 1,4-difenil-1,3-  
butadieno,  
(8-difluormetileno-1,8-dihidrobenzo[e,h]azulen-1-il)-N-(1,1-  
dimetiletil)dimetilsilanamida titânio(II) 1,3-pentadieno,  
(8-difluormetileno-1,8-dihidrobenzo[e,h]azulen-1-il)-N-(1,1-  
dimetiletil)dimetilsilanamida titânio(III) 2-(N,N-  
dimetilamino)benzila,  
dicloreto de (8-difluormetileno-1,8-dihidrobenzo[e,h] azulen-  
1-il)-N-(1,1-dimetiletil)dimetilsilanamida titânio(IV),  
(8-difluormetileno-1,8-dihidrobenzo[e,h]azulen-1-il)-N-(1,1-  
dimetiletil)dimetilsilanamida titânio(IV) dimetila,  
(8-metileno-1,8-dihidrobenzo[e,h]azulen-2-il)-N-(1,1-  
dimetiletil)dimetilsilanamida titânio(II)1,4-difenil-1,3-  
butadieno,  
(8-metileno-1,8-dihidrobenzo[e,h]azulen-2-il)-N-(1,1-  
dimetiletil)dimetilsilanamida titânio(II)1,3-pentadieno,  
(8-metileno-1,8-dihidrobenzo[e,h]azulen-2-il)-N-(1,1-  
dimetiletil)dimetilsilanamida titânio(III)2-(N,N-  
dimetilamino)benzila,  
dicloreto de (8-metileno-1,8-dihidrobenzo[e,h]azulen-2-il)-N-  
(1,1-dimetiletil)dimetilsilanamida titânio(IV),  
(8-metileno-1,8-dihidrobenzo[e,h]azulen-2-il)-N-(1,1-  
dimetiletil)dimetilsilanamida titânio(IV) dimetila,  
(8-metileno-1,8-dihidrobenzo[e,h]azulen-2-il)-N-(1,1-  
dimetiletil)dimetilsilanamida titânio(IV) dibenzila,  
(8-difluormetileno-1,8-dihidrobenzo[e,h]azulen-2-il)-N-(1,1-

dimetiletil)dimetilsilanamida titânio(II) 1,4-difenil-1,3-butadieno,

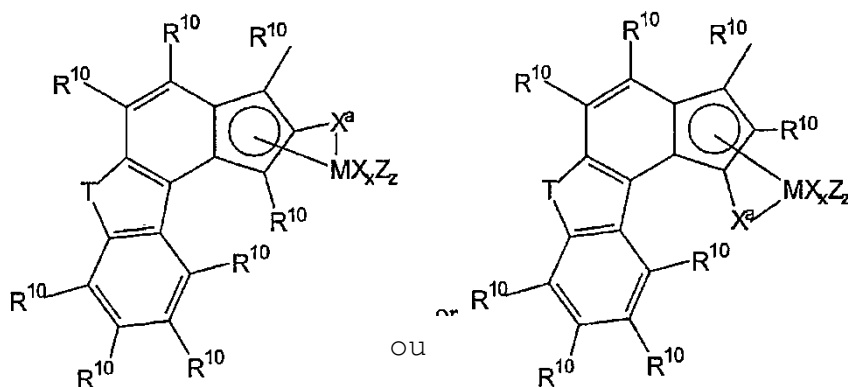
(8-difluormetileno-1,8-dihidrobenzo[e,h]azulen-2-il)-N-(1,1-dimetiletil)dimetilsilanamida titânio(II) 1,3-pentadieno,

(8-difluormetileno-1,8-dihidrobenzo[e,h]azulen-2-il)-N-(1,1-dimetiletil)dimetilsilanamida titânio(III) 2-(N,N-dimetilamino)benzila,

dicloreto de (8-difluormetileno-1,8-dihidrobenzo[e,h]azulen-2-il)-N-(1,1-dimetiletil)dimetilsilanamida titânio(IV),

(8-difluormetileno-1,8-dihidrobenzo[e,h]azulen-2-il)-N-(1,1-dimetiletil)dimetilsilanamida titânio(IV) dimetila, e misturas destes, especialmente misturas de isômeros posicionais.

[0087] Exemplos ilustrativos adicionais de complexos metálicos para uso de acordo com a presente invenção correspondem à fórmula:



onde  $M$  é titânio no estado de oxidação formal +2, +3 ou +4;  
 $T$  é  $NR^9-$  ou  $-O-$ ;

$R^9$  é hidrocarbila, silila, germila, dihidrocarbilsilila ou até 10 átomos não contando hidrogênio;

$R^{10}$  é independentemente em cada ocorrência hidrogênio, hidrocarbila, trihidrocarbilsilila, trihidrocarbilsilil-hidrocarbila, germila, haleto, hidrocarbiloxi,

hidrocarbilsilóxi, hidrocarbilsililamino, di(hidrocarbíl) amino, hidrocarbilenamino, di(hidrocarbíl) fosfino, hidrocarbilenofosfino, hidrocarbilsulfeto, hidrocarbila halo-substituído, hidrocarbila substituído com hidrocarbilsilóxi, hidrocarbila substituído com silila, hidrocarbila substituído com hidrocarbilsilóxi, hidrocarbila substituído com hidrocarbilsililamino, hidrocarbila substituído com di(hidrocarbíl) amino, hidrocarbila substituído com hidrocarbilenamino, hidrocarbila substituído com di(hidrocarbíl) fosfino, hidrocarbila substituído com hidrocarbilenofosfino, ou hidrocarbila substituído com hidrocarbilsulfeto, o dito grupo  $R^{10}$  tendo até 40 átomos não contando átomos de hidrogênio, e opcionalmente dois ou mais dos grupos  $R^{10}$  adjacentes poderão em conjunto formar um derivado divalente formando assim um anel fusionado saturado ou insaturado.

$X^a$  é uma parcela divalente carecendo de elétrons  $\pi$  deslocalizados, ou uma tal parcela compreendendo uma ligação em  $\sigma$  e uma parêlha de dois elétrons neutros capaz de formar uma ligação coordenativa-covalente com M, o dito  $X'$  compreendendo boro, ou um membro do Grupo 14 da Tabela Periódica dos Elementos, e também compreendendo nitrogênio, fósforo, enxofre ou oxigênio;

X é um ligante aniônico monovalente tendo até 60 átomos exclusive da classe dos ligantes que são ligantes cíclicos ligados a M por meio de elétrons  $\pi$  deslocalizados ou dois grupos X em conjunto são um grupo ligante aniônico divalente; Z independentemente em cada ocorrência é um composto ligante neutro tendo até 20 átomos;

x é 0, 1, 2 ou 3; e

z é 0 ou 1.

[0088] De maneira altamente preferida, T é - N(CH<sub>3</sub>), X é halo ou hidrocarbila, x é 2, X' é dimetilsilano, z é 0 e R<sup>10</sup> em cada ocorrência é um grupo hidrogênio, hidrocarbila, hidrocarbílóxi, hidrocarbílamo, um grupo hidrocarbila substituído com dihidrocarbílamo, ou um grupo hidrocarbila substituído com hidrocarbílamo, de até 20 átomos não contando hidrogênio, e opcionalmente dois grupos R<sup>10</sup> podem ser unidos entre si.

[0089] Complexos metálicos ilustrativos da fórmula acima que poderá ser empregado na prática da presente invenção incluem os seguintes compostos:

(t-butilamido)dimetil-[6,7]benzo-[4,5,2',3'] (1-metilisoindol)-(3H)-inden-2-il) silanotitânio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno,

(t-butilamido)dimetil-[6,7]benzo-[4,5,2',3'] (1-metilisoindol)-(3H)-inden-2-il) silanotitânio (II) 1,3-pentadieno,

(t-butilamido)dimetil-[6,7]benzo-[4,5,2',3'] (1-metilisoindol)-(3H)-inden-2-il) silanotitânio (III) 2-(N,N-dimetilamino)benzila,

dicloreto de (t-butilamido)dimetil-[6,7]benzo-[4,5,2',3'] (1-metilisoindol)-(3H)-inden-2-il) silanotitânio (IV),

(t-butilamido)dimetil-[6,7]benzo-[4,5,2',3'] (1-metilisoindol)-(3H)-inden-2-il) silanotitânio (IV) dimetila,

(t-butilamido)dimetil-[6,7]benzo-[4,5,2',3'] (1-metilisoindol)-(3H)-inden-2-il) silanotitânio (IV) dibenzila,

(t-butilamido)dimetil-[6,7]benzo-[4,5,2',3'] (1-metilisoindol)-(3H)-inden-2-il) silanotitânio (IV)

bis(trimetilsilila),

(ciclohexilamido) dimetil-[6,7]benzo-[4,5,2',3'] (1-metilisoindol)-(3H)-inden-2-il) silanotitânio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno,

(ciclohexilamido) dimetil-[6,7]benzo-[4,5,2',3'] (1-metilisoindol)-(3H)-inden-2-il) silanotitânio (II) 1,3-pentadieno,

(ciclohexilamido) dimetil-[6,7]benzo-[4,5,2',3'] (1-metilisoindol)-(3H)-inden-2-il) silanotitânio (III) 2-(N,N-dimetilamino) benzila,

dicloreto de (ciclohexilamido) dimetil-[6,7]benzo-[4,5,2',3'] (1-metilisoindol)-(3H)-inden-2-il) silanotitânio (IV),

(ciclohexilamido) dimetil-[6,7]benzo-[4,5,2',3'] (1-metilisoindol)-(3H)-inden-2-il) silanotitânio (IV) dimetila,

(ciclohexilamido) dimetil-[6,7]benzo-[4,5,2',3'] (1-metilisoindol)-(3H)-inden-2-il) silanotitânio (IV) dibenzila,

(ciclohexilamido) dimetil-[6,7]benzo-[4,5,2',3'] (1-metilisoindol)-(3H)-inden-2-il) silanotitânio (IV) bis(trimetilsilila),

(t-butilamido) di (p-metilfenil)-[6,7]benzo-[4,5,2',3'] (1-metilisoindol)-(3H)-inden-2-il) silanotitânio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno,

(t-butilamido) di (p-metilfenil)-[6,7]benzo-[4,5,2',3'] (1-metilisoindol)-(3H)-inden-2-il) silanotitânio (II) 1,3-pentadieno,

(t-butilamido) di (p-metilfenil)-[6,7]benzo-[4,5,2',3'] (1-metilisoindol)-(3H)-inden-2-il) silanotitânio (III) 2-(N,N-dimetilamino) benzila,

dicloreto de (t-butilamido) di (p-metilfenil)-[6,7]benzo-[4,5,2',3'] (1-metilisoindol)-(3H)-inden-2-il) silanotitânio (IV),

(t-butilamido) di (p-metilfenil)-[6,7]benzo-[4,5,2',3'] (1-metilisoindol)-(3H)-inden-2-il) silanotitânio (IV) dimetila,  
 (t-butilamido) di (p-metilfenil)-[6,7]benzo-[4,5,2',3'] (1-metilisoindol)-(3H)-inden-2-il) silanotitânio (IV) dibenzila,  
 (t-butilamido) di (p-metilfenil)-[6,7]benzo-[4,5,2',3'] (1-metilisoindol)-(3H)-inden-2-il) silanotitânio (IV) bis(trimetilsilila),  
 (ciclohexilamido) di (p-metilfenil)-[6,7]benzo-[4,5,2',3'] (1-metilisoindol)-(3H)-inden-2-il) silanotitânio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno,  
 (ciclohexilamido) di (p-metilfenil)-[6,7]benzo-[4,5,2',3'] (1-metilisoindol)-(3H)-inden-2-il) silanotitânio (II) 1,3-pentadieno,  
 (ciclohexilamido) di (p-metilfenil)-[6,7]benzo-[4,5,2',3'] (1-metilisoindol)-(3H)-inden-2-il) silanotitânio (III) 2-(N,N-dimetilamino)benzila,  
 dicloreto de (ciclohexilamido) di (p-metilfenil)-[6,7]benzo-[4,5,2',3'] (1-metilisoindol)-(3H)-inden-2-il) silanotitânio (IV),  
 (ciclohexilamido) di (p-metilfenil)-[6,7]benzo-[4,5,2',3'] (1-metilisoindol)-(3H)-inden-2-il) silanotitânio (IV) dimetila,  
 (ciclohexilamido) di (p-metilfenil)-[6,7]benzo-[4,5,2',3'] (1-metilisoindol)-(3H)-inden-2-il) silanotitânio (IV) dibenzila;  
 e  
 (ciclohexilamido) di (p-metilfenil)-[6,7]benzo-[4,5,2',3'] (1-metilisoindol)-(3H)-inden-2-il) silanotitânio (IV) bis(trimetilsilila).

Ilustrativo de complexos de metais do Grupo 4 que poderão ser empregados na prática da presente invenção incluem ainda:

(ter-butilamido) (1,1-dimetil-1,2,3,4,9,10, $\eta$ ,1,4,5,6,7,8,-

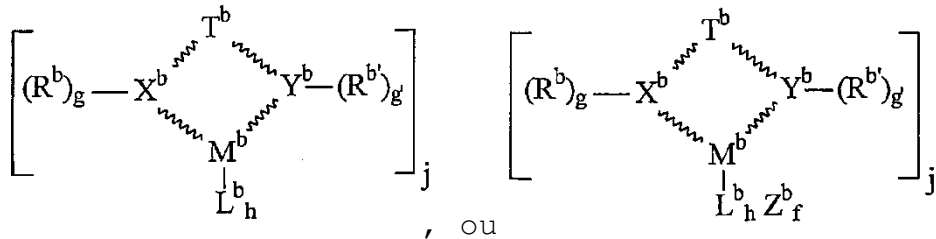
hexahidronaftalenil) dimetilsilanotitâniodimetila,  
(ter-butílamido) (1,1,2,3-tetrametil-  
1,2,3,4,9,10,η,1,4,5,6,7,8,-hexahidronaftalenil)  
dimetilsilanotitâniodimetila,  
(ter-butílamido) (tetrametil-η<sup>5</sup>-ciclopentadienildimetil-  
silanotitânio dibenzila,  
(ter-butílamido) (tetrametil-η<sup>5</sup>-ciclopentadienildimetil-  
silanotitânio dimetila,  
(ter-butílamido) (tetrametil-η<sup>5</sup>-ciclopentadienil-1,2-  
etanodiiltitânio dimetila,  
(ter-butílamido) (tetrametil-η<sup>5</sup>-indenil) dimetilsilano-titânio  
dimetila,  
(ter-butílamido) (tetrametil-η<sup>5</sup>-ciclopentadienil) dimetil-  
silanotitânio(III) 2-dimetilamino) benzila,  
(ter-butílamido) (tetrametil-η<sup>5</sup>-ciclopentadienildimetil-  
silanotitânio(III) alila,  
(ter-butílamido) (tetrametil-η<sup>5</sup>-ciclopentadienildimetil-  
silanotitânio(III) 2,4-dimetilpentadienila,  
(ter-butílamido) (tetrametil-η<sup>5</sup>-ciclopentadienildimetil-  
silanotitânio(II) 1,4-difenil-1,3-butadieno,  
(ter-butílamido) (tetrametil-η<sup>5</sup>-ciclopentadienildimetil-  
silanotitânio(II) 1,3-pentadieno,  
(ter-butílamido) (2-metilindenil) dimetilsilanotitânio(II) 1,4-  
difenil-1,3-butadieno,  
(ter-butílamido) (2-metilindenil) dimetilsilanotitânio(IV) 2,3-  
dimetil-1,3-butadieno,  
(ter-butílamido) (2-metilindenil) dimetilsilanotitânio(IV)  
isopreno,  
(ter-butílamido) (2-metilindenil) dimetilsilanotitânio(IV) 1,3-  
butadieno,

(ter-butilamido) (2,3-metilindenil) dimetilsilanotitânio (IV)  
 2,3-dimetil-1,3-butadieno,  
 (ter-butilamido) (2,3-metilindenil) dimetilsilanotitânio (IV)  
 isopreno,  
 (ter-butilamido) (2,3-metilindenil) dimetilsilanotitânio (IV)  
 dimetila,  
 (ter-butilamido) (2,3-metilindenil) dimetilsilanotitânio (IV)  
 dibenzila,  
 (ter-butilamido) (2,3-metilindenil) dimetilsilanotitânio (IV)  
 1,3-butadieno,  
 (ter-butilamido) (2,3-metilindenil) dimetilsilanotitânio (IV)  
 1,3-pentadieno,  
 (ter-butilamido) (2,3-metilindenil) dimetilsilanotitânio (IV)  
 1,4-difenil-1,3-butadieno,  
 (ter-butilamido) (2-metilindenil) dimetilsilanotitânio (II)  
 1,3-pentadieno,  
 (ter-butilamido) (2-metilindenil) dimetilsilanotitânio (IV)  
 dimetila,  
 (ter-butilamido) (2-metilindenil) dimetilsilanotitânio (IV)  
 dibenzila,  
 (ter-butilamido) (2-metil-4-fenilindenil) dimetilsilano-titânio  
 (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno,  
 (ter-butilamido) (2-metil-4-fenilindenil) dimetilsilano-titânio  
 (II) 1,3-pentadieno,  
 (ter-butilamido) (2-metil-4-fenilindenil) dimetilsilano-titânio  
 (II) 1,3-hexadieno,  
 (ter-butilamido) (tetrametil- $\eta^5$ -ciclopentadienil) dimetil-  
 silanotitânio (IV) 1,3-butadieno,  
 (ter-butilamido) (tetrametil- $\eta^5$ -ciclopentadienil) dimetil-  
 silanotitânio (IV) 2,3-dimetil-1,3-butadieno,

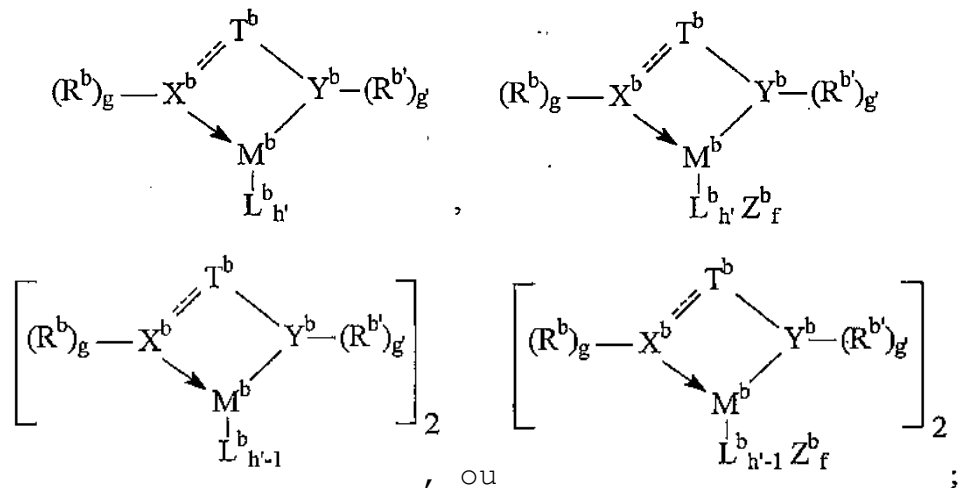
(ter-butilamido) (tetrametil- $\eta^5$ -ciclopentadienildimetil-silanotitânio(IV) isopreno,  
 (ter-butilamido) (tetrametil- $\eta^5$ -ciclopentadienildimetil-silanotitânio(II) 1,4-dibenzil-1,3-butadieno,  
 (ter-butilamido) (tetrametil- $\eta^5$ -ciclopentadienildimetil-silanotitânio(II) 2,4-hexadieno,  
 (ter-butilamido) (tetrametil- $\eta^5$ -ciclopentadienildimetil-silanotitânio(II) 3-metil-1,3-pentadieno,  
 (ter-butilamido) (2,4-dimetilpentadien-3-il) silanotitânio dimetila,  
 (ter-butilamido) (6,6-dimetilciclopentadienil) dimetil-silanotitânioidimetila,  
 (ter-butilamido) (1,1-dimetil-1,2,3,4,9,10, $\eta$ ,1,4,5,6,7,8,-hexahidronaftalen-4-il) dimetilsilanotitânioidimetila,  
 (ter-butilamido) (1,1,2,3-tetrametil-1,2,3,4,9,10, $\eta$ ,1,4,5,6,7,8,-hexahidronaftalen-4-il) dimetilsilanotitânioidimetila,  
 (ter-butilamido) (tetrametil- $\eta^5$ -ciclopentadienil) metil-fenilsilanotitânio(IV) 2-dimetila,  
 (ter-butilamido) (tetrametil- $\eta^5$ -ciclopentadienil) metil-fenilsilanotitânio(II) 1,4-difenil-1,3-butadieno, e  
 (ter-butilamido) (tetrametil- $\eta^5$ -ciclopentadienil) etano-diiltitânio(II) 1,4-difenil-1,3-butadieno.

[0090] Outros complexos ligados em  $\pi$ , deslocalizados, especialmente aqueles contendo metais do Grupo 4, obviamente, também se tornarão aparentes àqueles entendidos no assunto, e são divulgados, dentre outros lugares, em: WO 03/78480, WO/78483, WO 02/92610, WO 92/02577, US 2003/0004286 e patentes U.S. n<sup>os</sup> 6.515.155, 6.555.634, 6.150.297, 6.034.022, 6.268.444, 6.015.868, 5.866.704, e 5.470.993.

[0091] Exemplos adicionais de complexos metálicos que são utilmente empregados aqui incluem compostos básicos de Lewis polivalentes, correspondendo à fórmula:



preferivelmente



onde  $\text{T}^b$  é um grupo ponte, preferivelmente contendo 2 ou mais átomos diferentes de hidrogênio,  $\text{X}^b$  e  $\text{Y}^b$  são cada qual independentemente selecionado do grupo consistindo de nitrogênio, enxofre, oxigênio e fósforo; mais preferivelmente tanto  $\text{X}^b$  quanto  $\text{Y}^b$  são nitrogênio,

$\text{R}^b$  e  $\text{R}^{b'}$  são independentemente em cada ocorrência hidrogênio ou grupos hidrocarbila  $\text{C}_{1-50}$  opcionalmente contendo um ou mais heteroátomos ou derivado inertemente substituído destes. Exemplos não limitativos de grupos  $\text{R}^b$  e  $\text{R}^{b'}$  adequados incluem grupos alquila, alquenila, arila, aralquila, (poli)alquilarila, e cicloalquila, bem como derivados substituídos com nitrogênio, fósforo, oxigênio e halogênio

destes. Exemplos específicos de grupos  $R^b$  e  $R^{b'}$  adequados incluem metila, etila, isopropila, octila, fenila, 2,6-dimetilfenila, 2,6-di(isopropil)fenila, 2,4,6-trimetilfenila, pentafluorfenila, 3,5-trifluormetilfenila, e benzila;

$g$  é 0 ou 1;

$M^b$  é um elemento metálico selecionado dos Grupos 3 a 15, ou da série dos Lantanídeos da Tabela Periódica dos Elementos. Preferivelmente,  $M^b$  é um metal do Grupo 3-13, mais preferivelmente  $M^b$  é um metal do Grupo 4-10;

$L^b$  é um ligante aniônico monovalente, divalente ou trivalente contendo 1 a 50 átomos, não contando hidrogênio. Exemplos de grupos  $L_b$  adequados incluem haleto; hidreto; hidrocarbila, hidrocarbiloxi; di(hidrocarbilo)amido, hidrocarbilenamido, di(hidrocarbilo)fosfito; hidrocarbilsulfito; hidrocarbiloxi, tri(hidrocarbilsilil)alquila; e carboxilatos. Grupos  $L^b$  mais preferidos são alquila  $C_{1-20}$ , aralquila  $C_{7-20}$ , e cloreto;

$H$  é um número inteiro de 1 a 6, preferivelmente de 1 a 4, mais preferivelmente de 1 a 3, e  $j$  é 1 ou 2, com o valor  $h \times j$  selecionado de maneira a prover equilíbrio de cargas;

$Z^b$  é um grupo ligante neutro coordenado com  $M^b$ , e contendo até 50 átomos não contando hidrogênio. Grupos  $Z^b$  preferidos incluem aminas alifáticas e aromáticas, fosfinas, e éteres, alquenos, alcadienos, e derivados inertemente substituídos destes. Substituintes inertes adequados incluem grupos halogênio, alcóxi, arilóxi, alcoxycarbonila, ariloxycarbonila, di(hidrocarbilo)amina, tri(hidrocarbilo)silila, e nitrila. Grupos  $Z^b$  preferidos incluem trifenilfosfina, tetrahidrofurano, piridina, e 1,4-difenilbutadieno;

$F$  é um número inteiro de 1 a 3;

[0092] Dois ou três de  $T^b$ ,  $R^b$  e  $R^{b'}$  poderão ser unidos entre si para formar uma estrutura anelar unitária ou múltipla;

H é um número inteiro de 1 a 6, preferivelmente de 1 a 4, mais preferivelmente de 1 a 3;

^^^^^ indica qualquer forma de interação eletrônica compreendendo uma atração coulômbica líquida, especialmente ligações coordenativas ou covalentes, incluindo ligações múltiplas;

setas significam ligações coordenativas; e

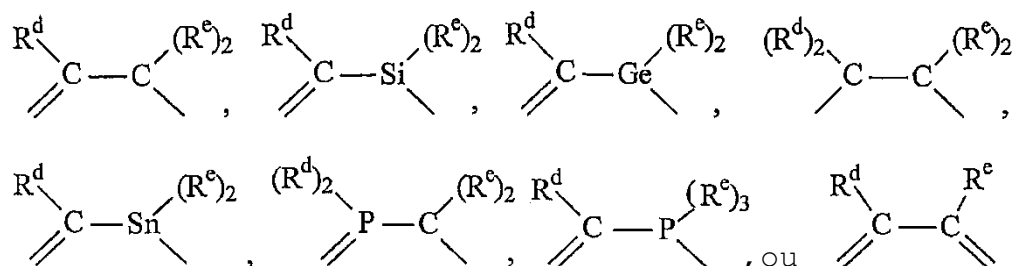
linhas pontilhadas indicam duplas ligações opcionais.

[0093] Em uma concretização, é preferido que  $R^b$  tenha baixo impedimento estérico com relação a  $X_b$ . Nesta concretização, grupos  $R^b$  mais preferidos são grupos alquila de cadeia linear, grupos alquenila de cadeia linear, grupos alquila de cadeia ramificada onde o ponto de ramificação mais próximo esteja a pelo menos 3 átomos afastado de  $X^b$ , e ou derivados substituídos com halo, dihidrocarbamilamino, alcóxi, ou trihidrocarbilsilila destes. Grupos  $R^b$  altamente preferidos nesta concretização são grupos alquila  $C_{1-8}$  de cadeia linear.

[0094] Ao mesmo tempo, nesta concretização  $R^{b'}$  preferivelmente tem um impedimento estérico relativamente alto com relação a  $Y^b$ . Exemplos não limitativos de grupos  $R^{b'}$  adequados para esta concretização incluem grupos alquila ou alquenila contendo um ou mais centros de carbono secundário ou terciário, grupos cicloalquila, arila, alcarila, grupos heterocíclicos alifáticos ou aromáticos, grupos oligoméricos orgânicos ou inorgânicos, grupos poliméricos ou cíclicos, e derivados substituídos com halo, dihidrocarbamilamina, alcóxi

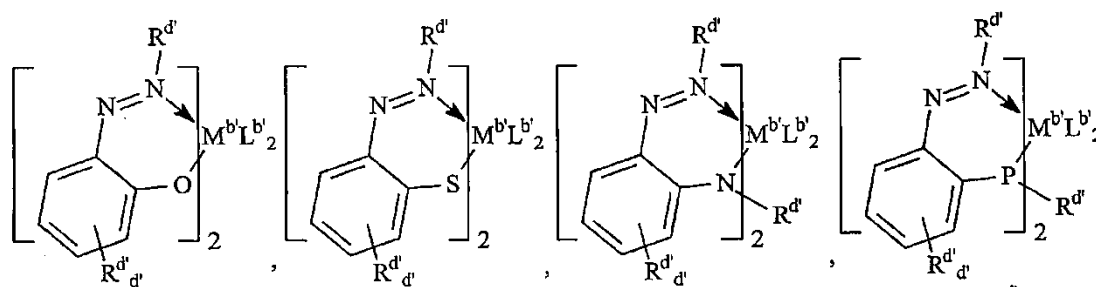
ou trihidrocarbilsilila destes. Grupos  $R^b$  preferidos nesta concretização contêm de 3 a 40, mais preferivelmente de 3 a 30, e o mais preferivelmente de 4 a 20 átomos não contando hidrogênio e são ramificados ou cíclicos.

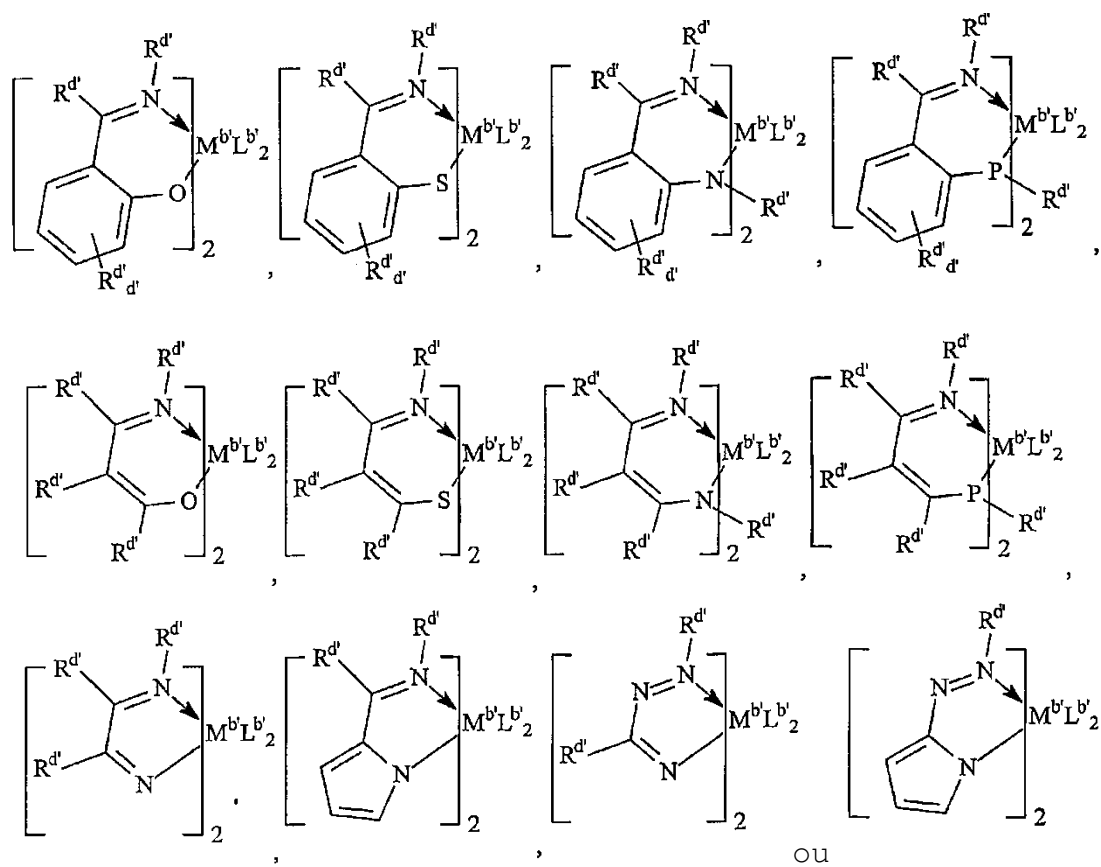
[0095] Exemplos de grupos  $T^b$  preferidos são estruturas correspondentes às seguintes fórmulas:



onde cada  $R^d$  é um grupo hidrocarbila  $C_{1-10}$ , preferivelmente metila, etila, n-propila, i-propila, t-butila, fenila, 2,6-dimetilfenila, benzila ou tolila. Cada  $R^e$  é hidrocarbila  $C_{1-10}$ , preferivelmente metila, etila, n-propila, i-propila, t-butila, fenila, 2,6-dimetilfenila, benzila, ou tolila. Adicionalmente, dois ou mais grupos  $R^d$  ou  $R^e$ , ou misturas de grupos  $R^d$  e  $R^e$  poderão em conjunto formar um derivado polivalente de um grupo hidrocarbila, tal como 1,4-butileno, 1,5-pentileno, ou um grupo hidrocarbila- ou heterohidrocarbila-multicíclico, de anel fusionado, polivalente. Tal como naftaleno-1,8-diila.

[0096] Exemplos preferidos dos complexos básicos de Lewis polivalentes incluem:





onde  $R^{d'}$  em cada ocorrência é independentemente selecionado do grupo consistindo de hidrogênio e grupos hidrocarbila  $C_{1-50}$  opcionalmente contendo um ou mais heteroátomos, ou derivados inertemente substituídos destes, ou ainda adicionalmente, dois grupos  $R^{d'}$  poderão em conjunto formar um grupo ponte divalente;

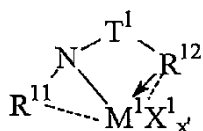
$d'$  é 4;

$M^{b'}$  é um metal do Grupo 4, preferivelmente titânio ou háfnio ou um metal do Grupo 10, preferivelmente Ni ou Pd;

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

[0097] Os complexos básicos de Lewis polivalentes para uso

na presente invenção especialmente incluem derivados de metais do Grupo 4, especialmente derivados de háfnio de compostos de heteroarila substituídos com hidrocarbílmina correspondendo à fórmula:



onde:

$R^{11}$  é selecionada dentre alquila, cicloalquila, heteroalquila, cicloheteroalquila, arila, e derivados inertemente substituídos destes contendo de 1 a 30 átomos não contando hidrogênio ou um derivado divalente destes;

$T^1$  é um grupo ponte divalente com 1 a 41 átomos diferentes de hidrogênio, preferivelmente 1 a 20 átomos diferentes de hidrogênio, e o mais preferivelmente um grupo metileno ou silano substituído com mono- ou di-hidrocarbílmina;

$R^{12}$  é um grupo heteroarila  $C_{5-20}$  contendo funcionalidade básica de Lewis, especialmente um grupo piridin-2-ila ou piridin-2-ila substituído ou um derivado divalente destes;

$M^1$  é um metal do Grupo 4, preferivelmente háfnio;

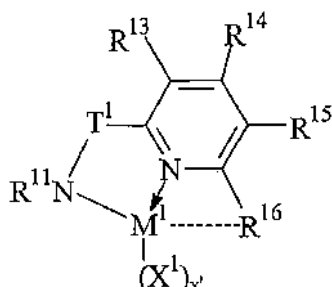
$X^1$  é um grupo ligante aniônico, neutro ou dianiônico;

$x'$  é um número de 0 a 5, indicando o número de tais grupos  $X^1$ ; e

ligações, ligações opcionais e interações doadoras de elétrons são representadas por linhas, linhas pontilhadas e setas, respectivamente.

[0098] Complexos preferidos são aqueles onde a formação de ligantes resulte da eliminação de hidrogênio do grupo amina e opcionalmente a perda de um ou mais grupos adicionais, especialmente de  $R^{12}$ . Adicionalmente, a doação de elétrons da funcionalidade básica de Lewis, preferivelmente um par de

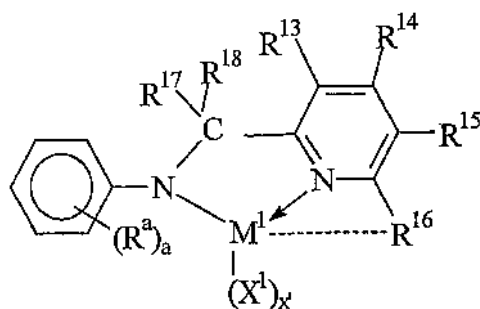
elétrons, provê estabilidade adicional ao centro metálico. Complexos metálicos preferidos correspondem à fórmula:



onde

$M^1$ ,  $X^1$ ,  $x'$ ,  $R^{11}$  e  $T^1$  são conforme descritos acima,  $R^{13}$ ,  $R^{14}$ ,  $R^{15}$  e  $R^{16}$  são hidrogênio, halo, ou um grupo alquila, heteroalquila, heterocicloalquila, arila ou silila de até 20 átomos não contando hidrogênio, ou grupos  $R^{13}$ ,  $R^{14}$ ,  $R^{15}$  e  $R^{16}$  adjacentes poderão ser unidos entre si formando assim derivados de anéis fusionados, e ligações, ligações opcionais e interações doadoras de elétrons são representadas por linhas, linhas pontilhadas e setas, respectivamente.

[0099] Exemplos mais preferidos dos complexos metálicos acima correspondem à fórmula:

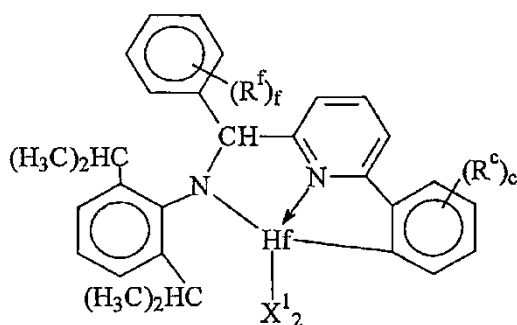


onde

$M^1$ ,  $X^1$ , e  $x'$  são conforme anteriormente definidos,  $R^{13}$ ,  $R^{14}$ ,  $R^{15}$  e  $R^{16}$  são conforme anteriormente definidos, preferivelmente  $R^{13}$ ,  $R^{14}$  e  $R^{15}$  são hidrogênio, ou alquila  $C_{1-4}$  e  $R^{16}$  é arila  $C_{6-20}$ , mais preferivelmente naftalenila;  $R^a$  independentemente em cada ocorrência é alquila  $C_{1-4}$ , e  $a$  é

1-5, mais preferivelmente  $R^a$  em duas posições orto- com relação ao nitrogênio é isopropila ou ter-butila;  
 $R^{17}$  e  $R^{18}$  independentemente em cada ocorrência são hidrogênio, halogênio, ou um grupo alquila ou arila  $C_{1-20}$ , mais preferivelmente um dentre  $R^{17}$  e  $R^{18}$  é hidrogênio e o outro é um grupo arila  $C_{6-20}$ , especialmente 2-isopropila, fenila ou um grupo arila policíclico fusionado, o mais preferivelmente um grupo antracênila, e  
 ligações, ligações opcionais e interações doadoras de elétrons são representadas por linhas, linhas pontilhadas e setas, respectivamente.

[0100] Complexos metálicos altamente preferidos para uso aqui correspondem à fórmula:

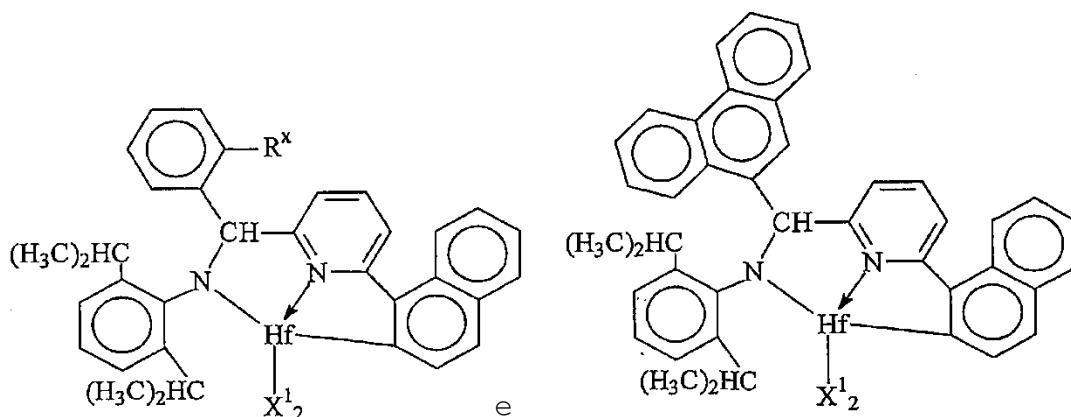


onde  $X^1$  em cada ocorrência é haleto, N,N-dimetilamido, ou alquila  $C_{-14}$ , e preferivelmente em cada ocorrência  $X^1$  é metila;

$R^f$  é independentemente em cada ocorrência é hidrogênio, halogênio, alquila  $C_{1-20}$ , ou arila  $C_{6-20}$ , ou dois grupos  $R^f$  adjacentes são unidos entre si formando assim um anel, e f é 1-5, e

$R^c$  é independentemente em cada ocorrência é hidrogênio, halogênio, alquila  $C_{1-20}$ , ou arila  $C_{6-20}$ , ou dois grupos  $R^c$  adjacentes são unidos entre si formando assim um anel, e c é 1-5.

[0101] Exemplos mais altamente preferidos de complexos metálicos para uso de acordo com a presente invenção são complexos das seguintes fórmulas:



onde  $R^x$  é alquila ou cicloalquila, preferivelmente metila, isopropila, t-butila ou ciclohexila; e  $X^1$  em cada ocorrência é haleto, N-N-dimetilamido ou alquila  $C_{1-4}$ , preferivelmente metila.

[0102] Exemplos de complexos metálicos utilmente empregados de acordo com a presente invenção incluem:

[N-(2,6-di(1-metiletíl)fenil)amido)(o-tolil)( $\alpha$ -naftalen-2-diil(6-piridin-2-diil)metano)]háfnio dimetila;

[N-(2,6-di(1-metiletíl)fenil)amido)(o-tolil)( $\alpha$ -naftalen-2-diil(6-piridin-2-diil)metano)]háfnio di(N,N-dimetilamido),

dicloreto de [N-(2,6-di(1-metiletíl)fenil)amido)(o-tolil)( $\alpha$ -naftalen-2-diil(6-piridin-2-diil)metano)]háfnio,

[N-(2,6-di(1-metiletíl)fenil)amido)((2-isopropilfenil)( $\alpha$ -naftalen-2-diil(6-piridin-2-diil)metano)]háfnio dimetila;

[N-(2,6-di(1-metiletíl)fenil)amido)(2-isopropilfenil)( $\alpha$ -naftalen-2-diil(6-piridin-2-diil)metano)]háfnio di(N,N-dimetilamido),

dicloreto de [N-(2,6-di(1-metiletíl)fenil)amido)(2-isopropilfenil)( $\alpha$ -naftalen-2-diil(6-piridin-2-

diil)metano)]háfnio,

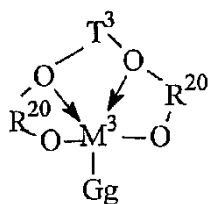
[N-(2,6-di(1-metiletil)fenil)amido)(fenantren-5-il)( $\alpha$ -naftalen-2-diil(6-piridin-2-diil)metano)]háfnio dimetila;

[N-(2,6-di(1-metiletil)fenil)amido)(fenantren-5-il)( $\alpha$ -naftalen-2-diil(6-piridin-2-diil)metano)]háfnio di(N,N-dimetilamido),

dicloreto de [N-(2,6-di(1-metiletil)fenil)amido)(fenantren-5-il)( $\alpha$ -naftalen-2-diil(6-piridin-2-diil)metano)]háfnio.

[0103] Sob as condições de reação usadas para preparar os complexos metálicos usados na presente invenção, o hidrogênio da posição 2 do grupo  $\alpha$ -naftaleno substituído na posição 6 do grupo piridin-2-ila está sujeito a eliminação, formando assim apenas complexos metálicos onde o metal esteja covalentemente ligado a ambos o grupo amida e à posição 2 do grupo  $\alpha$ -naftalenila, bem como estabilizado por coordenação com o átomo de nitrogênio da piridinila através do par de elétrons do átomo de nitrogênio.

[0104] Complexos metálicos adequados adicionais de bases de Lewis polivalentes para uso aqui incluem compostos correspondendo à fórmula:



onde:

$R^{20}$  é um grupo aromático ou aromático inertemente substituído contendo 5 a 20 átomos não contando hidrogênio, ou um derivado polivalente deste;

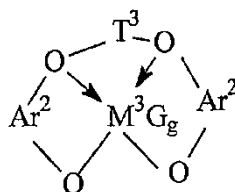
$T^3$  é um grupo hidrocarbilenos ou silano tendo 1 a 20 átomos não contando hidrogênio, ou um derivado inertemente

substituído deste;

$M^3$  é um metal do Grupo 4, preferivelmente zircônio ou háfnio;  
 G é um grupo ligante aniônico, neutro ou dianiônico;  
 preferivelmente um grupo haleto, hidrocarbila ou dihidrocarbila tendo até 20 átomos não contando hidrogênio;

g é um número de 1 a 5 indicando o número de tais grupos G; e ligações e interações doadoras de elétrons são representadas por linhas e setas, respectivamente.

Preferivelmente, tais complexos correspondem à fórmula:



onde:

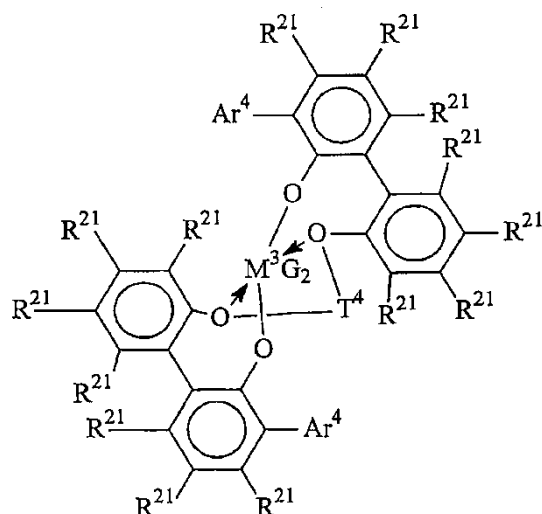
$T^3$  é um grupo ponte divalente com 2 a 20 átomos não contando hidrogênio, preferivelmente um grupo alquilenos  $C_{3-6}$ , substituído ou não substituído; e

$Ar^2$  independentemente em cada ocorrência é um grupo arileno ou arileno substituído com alquila ou arila com 6 a 20 átomos não contando hidrogênio;

$M^3$  é um metal do Grupo 4, preferivelmente zircônio ou háfnio;  
 G independentemente em cada ocorrência é um grupo ligante aniônico, neutro ou dianiônico;

g é um número de 1 a 5 indicando o número de tais grupos X; e interações doadoras de elétrons são representadas por setas.

[0105] Exemplos preferidos de complexos metálicos de fórmula acima incluem os seguintes compostos:



onde

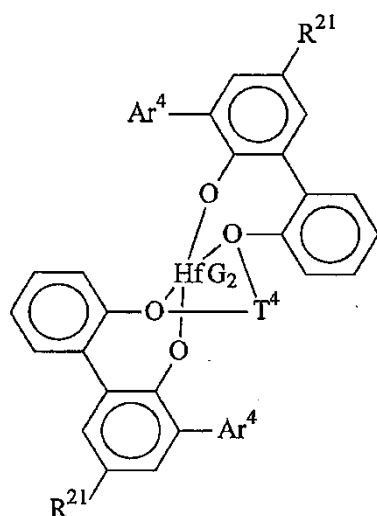
$M^3$  é Hf ou Zr;

$Ar^4$  é arila  $C_{6-20}$  ou derivados inertemente substituídos deste, especialmente 3,5-di(isopropil)fenila, 3,5-di(isobutil)fenila, dibenzo-1H-pirrol-1-ila, ou antracen-5-ila, e

$T^4$  independentemente em cada ocorrência compreende um grupo alquileno  $C_{3-6}$ , um grupo cicloalquileno  $C_{3-6}$ , ou um derivado inertemente substituído destes;

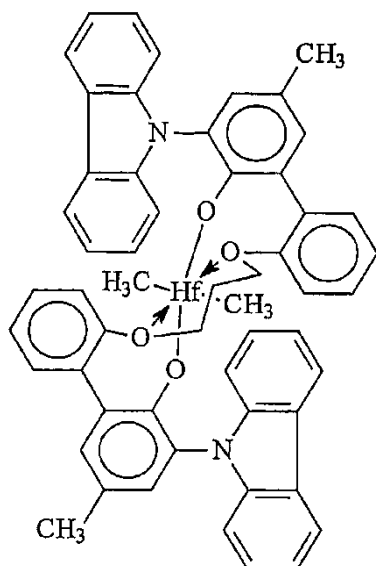
$R^{21}$  independentemente em cada ocorrência é hidrocarbila, trihidrocarbilsilila, ou trihidrocarbilsililhidrocarbila de até 50 átomos não contando hidrogênio; e

G, independentemente em cada ocorrência é halo ou um grupo hidrocarbila ou trihidrocarbilsilila de até 20 átomos não contando hidrogênio, ou dois grupos G em conjunto são um derivado divalente dos grupos hidrocarbila ou trihidrocarbilsilila acima.



[0106] Especialmente preferidos são compostos da fórmula: onde  $Ar^4$  é 3,5-di(isopropil)fenila, 3,5-di(isobutil) fenila, dibenzo-1H-pirrol-1-ila, ou antracen-5-ila,  $R^{21}$  é hidrogênio, halo, ou alquila  $C_{1-4}$ , especialmente metila  $T^4$  é propano-1,3-diila ou butano-1,4-diila; e  $G$  é cloro, metila ou benzila.

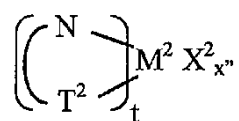
[0107] Um complexo metálico mais altamente preferido da fórmula acima é:



[0108] Os complexos básicos de Lewis polivalentes acima são convenientemente preparados por procedimentos de

metilação e troca de ligantes padrões envolvendo uma fonte de metal do Grupo 4 e a fonte de ligante neutro polifuncional. Adicionalmente, os complexos também poderão ser preparados por meio de um processo de eliminação de amida e hidrocarbilação partindo da correspondente tetraamida de metal do Grupo 4 e um agente de hidrocarbilação, tal como trimetilalumínio. Outras técnicas poderão ser usadas também. Esses complexos são conhecidos dos descritivos, por exemplo, das patentes U.S. n<sup>os</sup> 6.320.005, 6.103.657, WO 02/38628, WO 03/40195, e US 04/0220050.

[0109] Compostos metálicos adequados adicionais para uso aqui incluem derivados de metais dos Grupos 4-10 correspondendo à fórmula:



onde

M<sup>2</sup> é um metal dos Grupos 4-10 da Tabela Periódica dos Elementos, preferivelmente metais do Grupo 4, Ni(II) ou Pd(II), o mais preferivelmente zircônio;

T<sup>2</sup> é um grupo contendo nitrogênio, oxigênio, ou fósforo;

X<sup>2</sup> é halo, hidrocarbila, ou hidrocarbiloxi;

t é um ou dois;

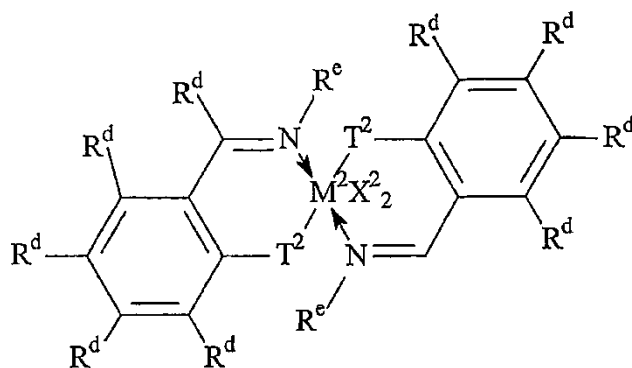
x'' é um número selecionado de maneira a prover equilíbrio de cargas;

e T<sup>2</sup> e N são ligados por um ligante ponte.

[0110] Tais catalisadores foram anteriormente divulgados em J. Am. Chem. Soc., 118, 267-268 (1996), J. Am. Chem. Soc., 117, 6414-6415 (1995), e Organometallics, 16, 1514-1516 (1997) dentre outras divulgações.

[0111] Exemplos preferidos dos complexos metálicos acima

são complexos de diiminas aromáticas ou dioximinas aromáticas de metais do Grupo 4, especialmente zircônio, correspondendo à fórmula:



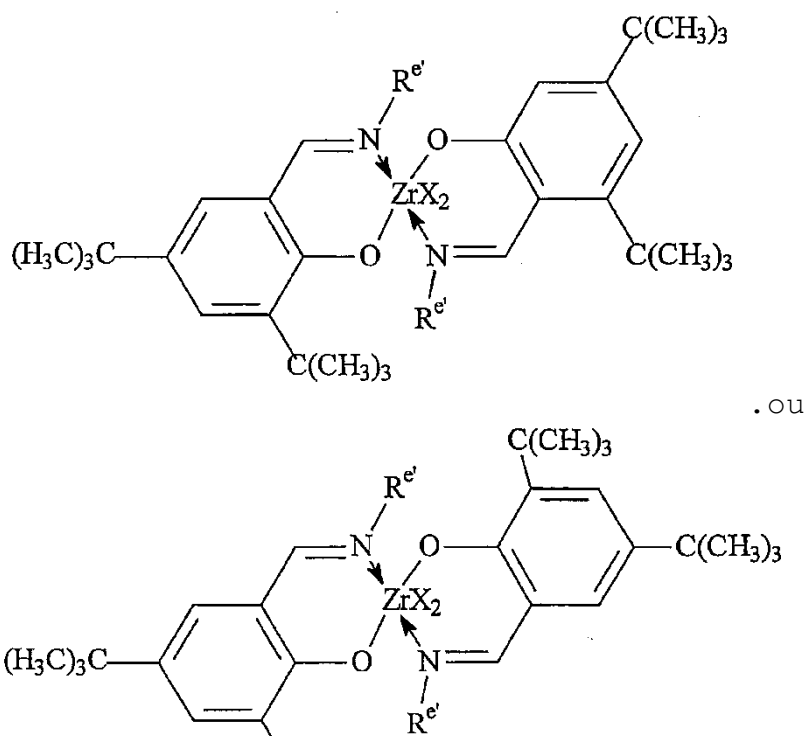
onde:

$M^2$ ,  $X^2$  e  $T^2$  são conforme anteriormente definidos;

$R^d$  independentemente em cada ocorrência é hidrogênio, halogênio, ou  $R^e$ ; e

$R^e$  independentemente em cada ocorrência é hidrocarbila  $C_{1-20}$  ou um heteroátomo-, especialmente um derivado substituído com F, N, S, ou P deste, mais preferivelmente hidrocarbila  $C_{1-10}$  ou um derivado deste substituído com F ou N, o mais preferivelmente alquila, dialquilaminoalquila, pirrolila, piperidinila, perfluorfenila, cicloalquila, (poli)alquilarila, ou aralquila.

[0112] Exemplos mais preferidos dos complexos metálicos acima são complexos de dioximina de zircônio, correspondentes à fórmula:



onde:

$X^2$  é conforme anteriormente definido, preferivelmente hidrocarbila  $C_{1-10}$ , mais preferivelmente metila ou benzila; e  $R^{e'}$  é metila, isopropila, t-butila, ciclopentila, ciclohexila, 2-metilciclohexila, 2,4-dimetilciclohexila, 2-pirrolila, N-metil-2-pirrolila, 2-piperidinila, N-metil-2-piperidinila, benzila, o-tolila, 2,6-dimetilfenila, perfluorfenila, 2,6-di(isopropil)fenila, ou 2,4,6-trimetilfenila.

[0113] Os complexos acima também incluem certos complexos de fosfinimina que são divulgados em EP-A-890581. Esses complexos correspondem à fórmula  $[(R^f)_3-P=N]_gM(K^2)(R^f)_{3-5}$ , onde:

$R^f$  é um ligante monovalente ou dois  $R^f$  em conjunto são um ligante divalente, preferivelmente  $R^f$  é hidrogênio ou alquila  $C_{1-4}$ ;

M é um metal do Grupo 4,

$K^2$  é um grupo contendo elétrons  $\pi$  deslocalizados o qual  $K^2$  está ligado a M, o dito grupo  $K^2$  contendo até 50 átomos não contando hidrogênio; e

f é 1 ou 2.

[0114] Catalisadores tendo altas propriedades de incorporação de monômero também são conhecidos por reincorporar olefinas de cadeia longa preparadas *in situ* resultando incidentalmente durante a polimerização através da eliminação de  $\beta$ -hidreto e terminação de cadeia de polímero em crescimento, ou outro processo. A concentração de tais olefinas é particularmente intensificada pelo uso de condições de polimerização em solução contínua segundo altas conversões, especialmente conversões de etileno de 95 por cento ou mais, mais preferivelmente segundo conversões de etileno de 97 por cento ou mais. Sob tais condições uma quantidade pequena, mas detectável de polímero terminado com grupo vinila poderá ser reincorporada à cadeia de polímero em crescimento, resultando na formação de ramificações de cadeia longa, isto é, ramificações de um comprimento em carbonos maior do que resultaria de outro comonômero deliberadamente adicionado. Ademais, tais cadeias refletem a presença de outros comonômeros presentes na mistura reagente. Isto é, as cadeias poderão também incluir ramificações de cadeias curtas ou longas, dependendo da composição de comonômero da mistura reagente. Entretanto, a presença de um CSA durante a polimerização poderá limitar seriamente a incidência de ramificações de cadeia longa, uma vez que uma ampla maioria das cadeias poliméricas tornam-se ligadas a uma espécie de CSA e são impedidas de sofrer eliminação de  $\beta$ -hidreto.

[0115] Na presente invenção, a incidência do polímero com ramificação de cadeia longa acima contendo segmentos ou blocos poderá ser intensificada adiando a adição do CSA até um ponto no reator ou zona de polimerização inicial que seja imediatamente antes ou até depois da saída do mesmo. Desta maneira, alcança-se uma polimerização plena sob condições convencionais e o CSA é contatado com segmentos de polímero pré-formados formados sob condições de polimerização em estado estacionário.

#### Cocatalisadores

[0116] Cada um dos complexos metálicos (também intercambiavelmente referidos aqui como procatalisadores) poderá ser ativado de maneira a formar a composição de catalisador ativo por combinação com um cocatalisador, preferivelmente um cocatalisador formador de cátion, um ácido de Lewis forte, ou uma combinação destes. Em uma concretização preferida, o agente de translado é empregado para ambos os propósitos de transferência de cadeia e como o componente cocatalisador opcional da composição de catalisador.

[0117] Os complexos metálicos são desejavelmente tornados cataliticamente ativos por combinação com um cocatalisador formador de cátions, tal como aqueles anteriormente conhecidos na técnica para uso com complexos de polimerização de olefinas de metais do Grupo 4. Cocatalisadores formadores de cátions adequados para uso aqui incluem ácidos de Lewis neutros, tais como compostos do Grupo 13 substituídos com hidrocarbila, especialmente de tri(hidrocarbíl)alumínio ou tri(hidrocarbíl)boro e derivados halogenados (incluindo perhalogenados) destes, tendo de 1 a 10 carbonos em cada

grupo hidrocarbila ou hidrocarbila halogenado, mais especialmente compostos de tri(aril)boro perfluorados, e o mais especialmente tris(pentafluor-fenil)borano; compostos formadores de íons, não coordenativos, compatíveis, não poliméricos (incluindo o uso de tais compostos sob condições oxidantes), especialmente o uso de sais de amônio, fosfônio, oxônio, carbônio, silílio, ou sulfônio de ânions não coordenativos, compatíveis, ou sais de ferrocênio, chumbo, ou prata de ânions não coordenativos, compatíveis; e combinações dos cocatalisadores e técnicas formadores de cátions acima. Os cocatalisadores ativadores e técnicas de ativação acima foram anteriormente ensinados com relação a diferentes complexos metálicos para polimerização de olefinas nas seguintes referências: EP-A-277.003, US-A-5.153.157, US-A-5.064.802, US-A-5.321.106, US-A-5.721.185, US-A-5.350.723, US-A-5.425.872, US-A-5.625.087, US-A-5.883.204, US-A-5.919.983, US-A-5.783.512, WO 99/15534, e WO 99/42467.

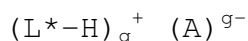
[0118] Combinações de ácidos de Lewis neutros, especialmente a combinação de um composto de trialquil alumínio tendo 1 a 4 carbonos em cada grupo alquila e um composto de tri(hidrocarbila)boro halogenado tendo 1 a 20 carbonos em cada grupo hidrocarbila, especialmente tris(pentafluorfenil)borano, combinações adicionais de tais ácidos de Lewis neutros com um alumoxano polimérico ou oligomérico, e combinações de um único ácido de Lewis neutro, especialmente tris(pentafluorfenil)borano com um alumoxano polimérico ou oligomérico poderão ser usados como cocatalisadores ativadores. Razões molares preferidas de complexo metálico:tris(pentafluorfenil) borano:alumoxano são de 1:1:1 a 1:5:20 e mais preferivelmente de 1:1:1,5 a 1:5:10.

[0119] Compostos formadores de íons adequados úteis em uma concretização da presente invenção compreendem um cátion que seja um ácido de Brønsted capaz de doar um próton, e um ânion não coordenativo, compatível,  $A^-$ . Conforme usado aqui, o termo "não coordenativo" significa um ânion ou substância que ou não se coordene com o complexo precursor contendo metal do Grupo 4 e o derivado catalítico derivado deste, ou que esteja apenas fracamente coordenado com tais complexos permanecendo assim suficientemente lábil para ser deslocado por uma base de Lewis neutra. Um ânion não coordenativo refere-se especificamente a um ânion que, quando funcionando como um ânion equilibrador de carga em um complexo metálico catiônico, não transfira um substituinte aniônico ou fragmento deste para o dito cátion formando assim complexos neutros. "Ânions compatíveis" são ânions que não sejam degradados à neutralidade quando o complexo inicialmente formado se decompõe e são não interferentes com a desejada polimerização subsequente ou outros usos do complexo.

[0120] Ânions preferidos são aqueles contendo um único complexo de coordenação compreendendo um núcleo metálico ou metalóide portador de carga cujo ânion seja capaz de equilibrar a carga da espécie de catalisador ativador (o cátion metálico) que poderá ser formado quando dois componentes são combinados. Também, o dito ânion deverá ser suficientemente lábil para ser deslocado por compostos olefínicos, diolefínicos, e acetilenicamente insaturados ou outras bases de Lewis, tais como éteres ou nitrilas. Metais adequados incluem, mas não estão limitados a, boro, fósforo e silício. Compostos contendo ânions que compreendam complexos de coordenação contendo um único átomo de metal ou metalóide

são, evidentemente, bem conhecidos e muitos, particularmente compostos tais contendo um único átomo de boro na porção ânion, estão comercialmente disponíveis.

[0121] Preferivelmente, tais cocatalisadores poderão ser representados pela seguinte fórmula geral:



onde

$L^*$  é uma base de Lewis neutra;

$(L^*-H)_g^+$  é um ácido de Brönsted de  $L^*$  conjugado;

$A^{g-}$  é um ânion compatível, não coordenativo tendo uma carga  $g^-$ ; e

$g$  é um número inteiro de 1 a 3.

[0122] Mais preferivelmente,  $A^{g-}$  corresponde à fórmula  $[M'Q_4]^-$ ;

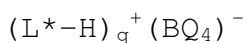
onde:

$M'$  é boro ou alumínio no estado de oxidação formal +3; e

$Q$  independentemente em cada ocorrência é selecionado dentre radicais hidreto, dialquilamido, haleto, hidrocarbila, hidrocarbilo, hidrocarbilo halo-substituído, hidrocarbilo halo-substituído, sililhidrocarbilo halo-substituído (incluindo radicais hidrocarbilo perhalogenado, hidrocarbilo perhalogenado, e sililhidrocarbilo perhalogenado), o dito  $Q$  tendo até 20 carbonos com a ressalva de que em não mais que uma ocorrência  $Q$  seja haleto. Exemplos de grupos hidrocarbilo adequados são divulgados em US-A-5.296.433.

[0123] Em uma concretização mais preferida,  $d$  é um, isto é, o contra íon possui uma única carga negativa e é  $A^-$ . Cocatalisadores ativadores compreendendo boro que são particularmente úteis na preparação de catalisadores desta

invenção poderão ser representados pela seguinte fórmula geral:



onde:

L\* é conforme anteriormente definido;

B é boro no estado de oxidação formal de 3; e

Q é um grupo hidrocarbila, hidrocarbilóxi, sililhidrocarbila, hidrocarbilóxi fluorado, ou sililhidrocarbila fluorado de até 20 átomos diferentes de hidrogênio, com a ressalva de que em não mais do que uma ocasião Q seja hidrocarbila.

[0124] Sais básicos de Lewis preferidos são sais de amônio, mais preferivelmente sais de trialquilamônio contendo um ou mais grupos alquila C<sub>12-40</sub>. Mais preferivelmente, Q em cada ocorrência é um grupo arila fluorado, especialmente um grupo pentafluorfenila.

[0125] Ilustrativos, mas não limitativos, exemplos de compostos de boro que poderão ser usados como um cocatalisador ativador na preparação dos catalisadores melhorados desta invenção são sais de amônio trissubstituídos, tais como:

tetraquis(pentafluorfenil)borato de trimetilamônio,  
 tetraquis(pentafluorfenil)borato de trietilamônio,  
 tetraquis(pentafluorfenil)borato de tripropilamônio,  
 tetraquis(pentafluorfenil)borato de tri(n-butil)amônio,  
 tetraquis(pentafluorfenil)borato de tri(sec-butil)amônio,  
 tetraquis(pentafluorfenil)borato de N,N dimetil anilínio,  
 n-butiltris(pentafluorfenil)borato de N,N dimetil anilínio,  
 benziltris(pentafluorfenil)borato de N,N dimetil anilínio,  
 tetraquis(4-(t-butildimetilsilil)-2,3,5,6-tetrafluorfe-  
 nil)borato de N,N dimetil anilínio,

tetraquis(4-(trispropilsilil)-2,3,5,6-tetrafluorfenil)borato de N,N dimetilanilínio,

pentafluorfenoxitris(oentafluorfenil)borato de N,N dimetilanilínio,

tetraquis(pentafluorfenil)borato de N,N dietilanilínio,

tetraquis(pentafluorfenil)borato de N,N dimetil-2,4,6-trimetilanilínio,

tetraquis(pentafluorfenil)borato de dimetiloctadecil amônio,

tetraquis(pentafluorfenil)borato de metildioctadecil amônio,

sais de dialquil amônio, tais como:

tetraquis(pentafluorfenil)borato de di(i-propil)amônio,

tetraquis(pentafluorfenil)borato de metiloctadecil amônio,

tetraquis(pentafluorfenil)borato de metiloctadecil amônio, e

tetraquis(pentafluorfenil)borato de dioctadecil amônio,

sais de fosfônio trissubstituídos, tais como:

tetraquis(pentafluorfenil)borato de trifenil fosfônio,

tetraquis(pentafluorfenil)borato de metildioctadecil fosfônio, e

tetraquis(pentafluorfenil)borato de tri(2,6-dimetilfenil) fosfônio,;

sais de oxônio dissubstituídos, tais como:

tetraquis(pentafluorfenil)borato de trifeniloxônio,

tetraquis(pentafluorfenil)borato de di(o-tolil)oxônio, e

tetraquis(pentafluorfenil)borato de di(octadecil)oxônio;

sais de sulfônio dissubstituídos, tais como:

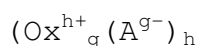
tetraquis(pentafluorfenil)borato de di(o-tolil)sulfônio, e

tetraquis(pentafluorfenil)borato de metildioctadecil sulfônio.

[0126] Cátions  $(L^*-H)^+$  preferidos são cátions metildioctadecilamônio, cátions dimetiloctadecilamônio, e

cátions amônio derivados de misturas de trialquil amins contendo um ou 2 grupos alquila C<sub>14-18</sub>.

[0127] Outro cocatalisador ativador, formador de íons adequado compreende um sal de um agente oxidante catiônico e um ânion compatível, não coordenativo representado pela fórmula:



onde:

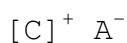
Ox<sup>h+</sup> é um agente oxidante catiônico tendo uma carga de h+;

h é um número inteiro de 1 a 3; e

A<sup>g-</sup> é conforme anteriormente definido.

[0128] Exemplos de agentes oxidantes catiônicos incluem: ferrocênio substituído com hidrocarbila, Ag<sup>+</sup> ou Pb<sup>+</sup>. Concretizações preferidas de A<sup>g-</sup> são aqueles ânions anteriormente definidos com relação aos cocatalisadores contendo ácido de Brönsted, especialmente borato de tetraquis(pentafluorfenila).

[0129] Outro cocatalisador ativador formador de íons adequado compreende um composto que seja um sal de um íon carbênio e um ânion compatível, não coordenativo representado pela fórmula:



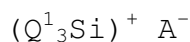
onde:

[C]<sup>+</sup> é um íon carbênio C<sub>1-30</sub>; e

A<sup>-</sup> é um ânion compatível não coordenativo tendo uma carga de -1. Um íon carbênio preferido é o cátion tritila, que é trifenilmetílio.

[0130] Um cocatalisador ativador formador de íons adicional compreende um composto que seja um sal de um íon silílio e um ânion compatível não coordenativo representado

pela fórmula:



onde:

$Q^1$  é hidrocarbila  $C_{1-10}$ , e  $A^-$  é conforme anteriormente definido.

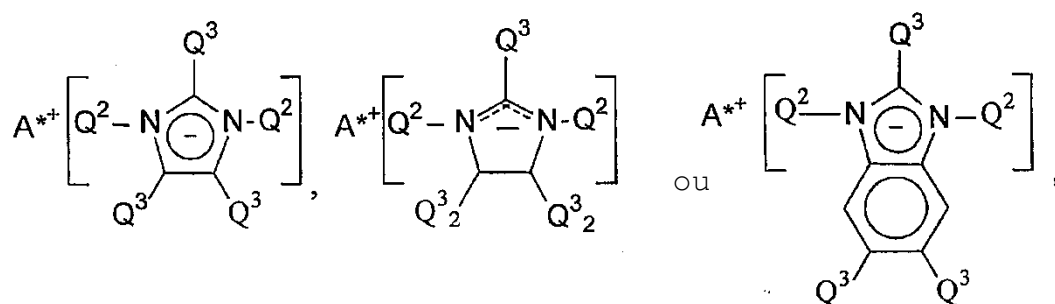
[0131] Cocatalisadores ativadores de sais de silício preferidos são tetraquispentafluorfenilborato de trimetilsilício e tetraquispentafluorfenilborato de trietilsilício e adutos substituídos com éter destes. Sais de silício foram anteriormente divulgados genericamente no J. Chem. Soc.Chem. Comm., 1993, 383-384 bem como em Lambert, J.B., et al., Organometallics, 1994, 13, 2430-2443. O uso dos sais de silício acima como cocatalisadores ativadores para catalisadores de polimerização por adição é divulgado em US-A-5.625.087.

[0132] Certos complexos de álcoois, mercaptanas, silanóis, e oximas com tris(pentafluorfenil)borano também são ativadores de catalisador eficazes e poderão ser usados de acordo com a presente invenção. Tais cocatalisadores são divulgados em US-A-5.296.433.

[0133] Cocatalisadores ativadores adequados para uso aqui incluem alumoxanos poliméricos ou oligoméricos, especialmente metilalumoxano (MAO), metilalumoxano modificado com triisobutil alumínio (MMAO), ou isobutilalumoxano; alumoxanos modificados com ácido de Lewis, especialmente alumoxanos modificados com tri(hidrocarbíl)alumínio pré-halogenado ou modificados com tri(hidrocarbíl)boro, tendo de 1 a 10 carbonos em cada grupo hidrocarbila ou hidrocarbila halogenado, e o mais especialmente alumoxanos modificados com tris(pentafluorfenil)borano. Tais cocatalisadores foram

anteriormente divulgados nas patentes U.S. n<sup>os</sup> 6.214.760, 6.140.521, e 6.696.379.

[0134] Uma classe de cocatalisadores compreendendo ânions não coordenativos geralmente referidos como ânions expandidos, adicionalmente divulgados na patente U.S. n<sup>o</sup> 6.395.671, poderá ser adequadamente empregada para ativar os complexos metálicos da presente invenção para polimerização de olefinas. Geralmente, esses cocatalisadores (ilustrados por aqueles tendo ânions imidazolida, imidazolida substituída, imidazolinida, imidazolinida substituída, benzimidazolida, ou benzimidazolida substituída) poderão ser mostrados conforme segue:



onde:

$A^{*+}$  é um cátion, especialmente um cátion contendo próton, e preferivelmente é um cátion trihidrocarbíl amônio contendo um ou dois grupos alquila  $C_{10-40}$ , especialmente um cátion metildi(alquila  $C_{14-20}$ )amônio,

$Q^3$ , independentemente em cada ocorrência, é hidrogênio ou um grupo halo, hidrocarbila, halocarbila, halohidrocarbila, sililhidrocarbila, ou silila (incluindo grupo mono-, di- ou tri(hidrocarbíl)silila), de até 30 átomos não contando hidrogênio, preferivelmente alquila  $C_{1-20}$ , e

$Q^2$  é tris(pentafluorfenil)borano ou tris(pentafluorfenil)alumano).

[0135] Exemplos desses ativadores de catalisador incluem sais de trihidrocarbamilamônio, especialmente sais de metildi(alquila C<sub>14-20</sub>)amônio de:

bis(tris(pentafluorfenil)borano)imidazolida,  
bis(tris(pentafluorfenil)borano)-2-undecilimidazolida,  
bis(tris(pentafluorfenil)borano)-2-heptadecilimidazolida,  
bis(tris(pentafluorfenil)borano)-4,5-bis(undecil)imidazolida,  
bis(tris(pentafluorfenil)borano)-4,5-bis(heptadecil)imidazolida,  
bis(tris(pentafluorfenil)borano)imidazolinida,  
bis(tris(pentafluorfenil)borano)-2-undecilimidazolinida,  
bis(tris(pentafluorfenil)borano)-2-heptadecilimidazolinida,  
bis(tris(pentafluorfenil)borano)-4,5-bis(undecil)imidazolinida,  
bis(tris(pentafluorfenil)borano)-4,5-bis(heptadecil)imidazolinida,  
bis(tris(pentafluorfenil)borano)-5,6-dimetilbenzimidazolida,  
bis(tris(pentafluorfenil)borano)-5,6-bis(undecil)benzimidazolida,  
bis(tris(pentafluorfenil)alumano)imidazolida,  
bis(tris(pentafluorfenil)alumano)-2-(undecilimidazolida,  
bis(tris(pentafluorfenil)alumano)-2-heptadecilimidazolida,  
bis(tris(pentafluorfenil)alumano)-4,5-bis(undecil)imidazolida,  
bis(tris(pentafluorfenil)alumano)-4,5-bis(heptadecil)imidazolida,  
bis(tris(pentafluorfenil)alumano)imidazolinida,  
bis(tris(pentafluorfenil)alumano)-2-undecilimidazolinida,  
bis(tris(pentafluorfenil)alumano)-2-heptadecilimidazolinida,

bis(tris(pentafluorfenil)alumano)-4,5-bis(undecil)imidazolinida,  
bis(tris(pentafluorfenil)alumano)-4,5-bis(heptadecil)imidazolinida,  
bis(tris(pentafluorfenil)alumano)-5,6-dimetilbenzimidazolinida, e  
bis(tris(pentafluorfenil)alumano)-5,6-bis(undecil)benzimidazolinida.

[0136] Outros ativadores incluem aqueles descritos na publicação PCT WO 98/07515, tais como fluoraluminato de (2,2',2''-nonafluorbifenila). Combinações de ativadores também são contemplados pela invenção, por exemplo, alumoxanos e ativadores ionizantes, vide por exemplo, EP-A-0 573 120, publicações PCT WO 94/07928 e WO 95/14044 e patentes U.S. n<sup>os</sup> 5.453.410. WO 98/09996 descreve compostos de catalisador ativadores com percloratos, periodatos e iodatos, incluindo seus hidratos. WO 99/18135 descreve o uso de ativadores de organoboroalumínio. WO 03/10171 divulga ativadores de catalisadores que são adutos de ácidos de Brønsted com ácidos de Lewis. Outros ativadores ou métodos para ativar um composto catalisador são descritos em, por exemplo, patentes U.S. n<sup>os</sup> 5.849.952, 5.859.653, 5.869.723, EP-A-615981, e publicação PCT WO 98/32775. Todos os ativadores de catalisadores acima bem como qualquer outro ativador conhecido para catalisadores de complexos de metais de transição poderão ser empregados isoladamente ou em combinação de acordo com a presente invenção, entretanto, para melhores resultados são evitados cocatalisadores contendo alumoxano.

[0137] A razão molar de catalisador/cocatalisador

empregada preferivelmente varia 1:10.000 a 100:1. mais preferivelmente de 1:5000 a 10:1, o mais preferivelmente de 1:1000 a 1:1. O alumoxano, quando utilizado isoladamente como um cocatalisador ativador, é empregado em grande quantidade, geralmente 100 vezes a quantidade de complexo metálico em uma base molar. Tris(pentafluorfenil)borano, onde usado como um cocatalisador ativador, é empregado segundo uma razão molar de 0,5:1 a 10:1, mais preferivelmente de 1:1 a 6:1, o mais preferivelmente de 1:1 a 5:1. Os cocatalisadores ativadores restantes são geralmente empregados em quantidade aproximadamente equimolar com o complexo metálico.

[0138] Durante a polimerização, a mistura reagente é contatada com a composição de catalisador ativada de acordo com quaisquer condições de polimerização adequadas. O processo é desejavelmente caracterizado pelo uso de altas temperaturas e pressões. Hidrogênio poderá ser empregado como um agente de transferência de cadeia para controle de peso molecular de acordo com técnicas conhecidas, caso desejado. Conforme em outras polimerizações semelhantes, é altamente desejável que os monômeros e solventes empregados sejam de pureza suficientemente alta para que não ocorra a desativação do catalisador ou terminação de cadeia prematura, salvo se for desejado um produto de polímero modificado com copolímero. Quaisquer técnicas adequadas para purificação de monômeros, tais como desvolatilização à pressão reduzida, contato com peneiras moleculares ou alumina de alta área superficial, ou uma combinação dos processos acima poderão ser empregadas.

[0139] Suportes poderão ser empregados na presente invenção, especialmente em polimerizações em pasta ou em fase

gasosa. Suportes adequados incluem óxidos de metais, óxidos de metalóides, de alta área superficial, particulados, sólidos, ou misturas destes (intercambiavelmente referidos aqui como um óxido inorgânico). Exemplos incluem talco, sílica, alumina, magnésia, titânia, zircônia,  $\text{Sn}_2\text{O}_3$ , aluminossilicatos, borossilicatos, argilas, e misturas destes. Suportes adequados preferivelmente têm uma área superficial conforme determinada por porosimetria com nitrogênio usando o método B.E.T. de 10 a 1000  $\text{m}^2/\text{g}$ , e preferivelmente de 100 a 600  $\text{m}^2/\text{g}$ . O tamanho de partícula médio é tipicamente de 0,1 a 500  $\mu\text{m}$ , preferivelmente de 1 a 200  $\mu\text{m}$ , mais preferivelmente de 10 a 100  $\mu\text{m}$ .

[0140] Em uma concretização da invenção, a presente composição de catalisador e suporte opcional poderão ser secados por aspersão ou ser de outra maneira recuperados em forma sólida, particulada, de maneira a prover uma composição que possa ser prontamente transportada e manipulada. Métodos adequados para secar por aspersão uma pasta contendo líquido são bem conhecidos na técnica e utilmente empregados aqui. Técnicas preferidas para secar por aspersão composições de catalisador para uso aqui são descritas nas patentes U.S. n<sup>os</sup> A's 5.648.310 e 5.672.669.

[0141] A polimerização é desejavelmente realizada como uma polimerização contínua, preferivelmente uma polimerização em solução, contínua, na qual componentes de catalisador, monômeros, e opcionalmente solvente, adjuvantes, expurgadores, e auxiliares de polimerização são continuamente fornecidos a um ou mais reatores ou zonas, e um produto de polímero continuamente sendo removido destes. Dentro da abrangência dos termos "contínuo" e "continuamente" conforme

usados neste contexto estão aqueles processos nos quais hajam adições intermitentes de produtos a intervalos regulares ou irregulares, de maneira tal que, ao longo do tempo, o processo como um todo seja substancialmente contínuo. Ademais, conforme anteriormente explicado, o(s) agente(s) de translado de cadeia poderá(ão) ser adicionado(s) em qualquer ponto durante a polimerização incluindo no primeiro reator ou zona, na saída ou ligeiramente antes da saída do primeiro reator, entre o primeiro reator ou zona e o segundo ou qualquer reator ou zona subsequente, ou ainda apenas ao segundo ou qualquer reator subsequente. Devido à diferença entre monômeros, temperaturas, pressões e outras diferenças em condições de polimerização entre os pelo menos dois dos reatores ou zonas conectados em série, segmentos de polímeros de composições diferenciadas tal como em teor de comonômero, cristalinidade, densidade, taticidade, régio-regularidade, ou outra diferença química ou física, dentro da mesma molécula, são formados nos diferentes reatores ou zonas. O tamanho de cada segmento ou bloco é determinado por condições de reação de polímero contínuas, e preferivelmente é uma distribuição mais provável de tamanhos de polímeros.

[0142] Cada reator na série poderá ser operado sob condições de polimerização em alta pressão, pasta ou fase gasosa. Em uma polimerização em zonas múltiplas, todas as zonas operam sob o mesmo tipo de polimerização, tal como em solução, pasta ou fase gasosa, mas sob diferentes condições de processo. Para um processo de polimerização em solução, é desejável empregar dispersões homogêneas dos componentes de catalisador em um diluente líquido no qual o polímero seja solúvel sob as condições de polimerização empregadas. Um tal

processo utilizando uma sílica extremamente fina ou agente dispersante semelhante para produzir uma tal dispersão de catalisador homogênea onde normalmente ou o complexo metálico ou o cocatalisador seja apenas pobremente solúvel, é divulgado em US-A-5.783.512. Um processo em alta pressão é geralmente realizado a temperaturas de 100°C a 400°C, e a pressões acima de 50 MPa (500 bar). Um processo em pasta usa tipicamente um diluente de hidrocarboneto inerte e temperaturas de 0°C até uma temperatura imediatamente abaixo da temperatura na qual o polímero resultante se torne substancialmente solúvel no meio de polimerização inerte. Temperaturas preferidas em uma polimerização em pasta são de 30°C, preferivelmente de 60°C até 115°C, preferivelmente até 100°C. Pressões tipicamente variam desde atmosférica 100 kPa a 3,4 Mpa (500 lb/pol<sup>2</sup>).

[0143] Em todos os processos acima, preferivelmente são empregadas condições de polimerização contínuas ou substancialmente contínuas. O uso de tais condições de polimerização, especialmente contínuas, processos de polimerização em solução, permite o uso de elevadas temperaturas de reator resultando na produção econômica dos presentes polímeros em bloco com altos rendimentos e eficiências.

[0144] O catalisador poderá ser preparado como uma composição homogênea por adição do(s) necessário(s) complexo metálico ou complexos múltiplos a um solvente no qual a polimerização possa ser conduzida ou em um diluente compatível com a mistura reagente final. O desejado cocatalisador ou ativador e, opcionalmente, o agente de translado de cadeia poderão ser combinados com a composição

de catalisador ou antes da, simultaneamente à, ou após a combinação do catalisador com os monômeros a serem polimerizados e qualquer diluente de reação adicional.

[0145] A todos os tempos, os ingredientes individuais, bem como qualquer composição de catalisador ativo, poderão ser protegidos de oxigênio, umidade e outros venenos de catalisador. Daí, os componentes de catalisador, agente de traslado e catalisadores ativados poderão ser preparados e armazenados em uma atmosfera isenta de oxigênio e umidade, preferivelmente sob um gás inerte, seco, tal como nitrogênio.

[0146] Sem limitar de nenhuma maneira a abrangência da invenção, um meio para realizar um tal processo de polimerização é conforme segue. Em um ou mais reatores tanque ou em laço bem agitados, operando sob condições de polimerização em solução, os monômeros a serem polimerizados são introduzidos continuamente juntamente com qualquer solvente ou diluente em uma parte do reator. O reator contém uma fase líquida relativamente homogênea composta substancialmente de monômeros juntamente com qualquer solvente ou diluente e polímero dissolvido. Solventes preferidos incluem hidrocarbonetos C<sub>4-10</sub> ou misturas destes, especialmente alcanos tais como hexano ou misturas de alcanos, bem como um ou mais dos monômeros empregados na polimerização. Exemplos de reatores em laço adequados e uma variedade de condições operativas adequadas para uso com os mesmos, incluindo o uso de reatores em laços múltiplos, operando em série, são encontrados nas patentes U.S. n<sup>os</sup> 5.977.251, 6.319.989 e 6.683.149.

[0147] Catalisador juntamente com cocatalisador e opcionalmente agente de traslado são continuamente ou

intermitentemente introduzidos na fase líquida do reator ou em qualquer porção reciclada da mesma, em no mínimo um local. A temperatura e pressão do reator poderão ser controladas ajustando a proporção de solvente/monômero, a taxa de adição do catalisador, bem como pelo uso de serpentinas de resfriamento ou aquecimento, camisas ou ambas. A taxa de polimerização poderá ser controlada pela taxa de adição de catalisador. O teor de um dado monômero no produto de polímero é influenciado pela proporção de monômeros no reator, que é controlada manipulando as respectivas taxas de alimentação destes componentes ao reator. O peso molecular do produto polímero é controlado, opcionalmente, controlando outras variáveis, tais como temperatura, concentração de monômero, ou pelo anteriormente mencionado agente de translado de cadeia, ou por um agente de terminação de cadeia tal como hidrogênio, conforme é bem conhecido na técnica. Conectado à descarga do primeiro reator, opcionalmente por meio de um conduto ou outro meio de transferência, está um segundo reator, de maneira tal que a mistura reagente preparada no primeiro reator seja descarregada para o segundo reator sem substancialmente terminar o crescimento do polímero. Entre o primeiro e o segundo reatores, é estabelecido um diferencial em pelo menos uma condição de processo. Preferivelmente para uso na formação de um copolímero ou dois ou mais monômeros, a diferença está na presença ou ausência de um ou mais comonômeros ou uma diferença em concentrações de comonômeros. Reatores adicionais, cada qual arranjado de uma maneira semelhante ao segundo na série também poderão ser providos. Ao sair do último reator da série, o efluente é contatado com um agente

matador de catalisador tal como água, vapor d'água ou um álcool com um agente de acoplamento.

[0148] O produto de polímero resultante é recuperado com extração por flasheamento dos componentes voláteis da mistura reagente, tais como monômeros ou diluentes residuais a temperaturas reduzidas, e, caso necessário, conduzindo uma desvolatilização adicional em equipamentos tais como uma extrusora desvolatilizadora. Em um processo contínuo, o tempo de residência médio do catalisador e do polímero no reator é geralmente de 5 minutos a 8 horas, e preferivelmente de 10 minutos a 6 horas.

[0149] Alternativamente, a polimerização acima poderá ser realizada em um reator de fluxo pistonar com um monômero, catalisador, agente de traslado, temperatura ou outro gradiente estabelecido entre zonas ou regiões diferenciadas entre eles, opcionalmente acompanhado da adição separada de catalisadores e/ou agente de traslado de cadeia, e operando sob condições de polimerização adiabática ou não adiabática. A composição de catalisador também poderá ser preparada e empregada como um catalisador heterogêneo absorvendo os componentes necessários em um sólido particulado inorgânico ou orgânico, conforme divulgado anteriormente. Em uma concretização preferida, um catalisador heterogêneo é preparado co-precipitando o complexo metálico e o produto de reação de um composto inorgânico inerte e um ativador contendo hidrogênio ativo, especialmente o produto de reação de um composto de tri(alquil  $C_{1-4}$ )alumínio e um sal de amônio de um tris(pentafluorfenil)borato de hidroxiarila, tal como um sal de amônio de tris(pentafluorfenil)borato de (4-hidroxi-3,5-diterciariobutilfeila). Quando preparado de uma

forma heterogênea ou suportada, a composição de catalisador poderá ser empregada em uma polimerização em pasta ou em fase gasosa. Como uma limitação prática, a polimerização em pasta ou em fase gasosa. Como uma limitação prática, a polimerização em pasta ocorre em diluentes líquidos nos quais o produto de polímero é substancialmente insolúvel. Preferivelmente, o diluente para polimerização em pasta é um ou mais hidrocarbonetos com menos que 5 átomos de carbono. Caso desejado, hidrocarbonetos saturados tais como etano, propano ou butano poderão ser usados integralmente ou em parte como o diluente. Tal como em uma polimerização em solução, o comonômero de  $\alpha$ -olefina ou uma mistura de diferentes monômeros de  $\alpha$ -olefina poderá ser usado integralmente ou em parte como o diluente. Mais preferivelmente, pelo menos uma parte preponderante do diluente compreende o monômero ou monômeros de  $\alpha$ -olefina a ser(em) polimerizado(s).

[0150] Preferivelmente para uso em processos de polimerização em fase gasosa, o material de suporte e catalisador resultante têm um diâmetro de partícula médio de 20  $\mu\text{m}$  a 200  $\mu\text{m}$ , mais preferivelmente de 30  $\mu\text{m}$  a 150  $\mu\text{m}$ , e o mais preferivelmente de 50  $\mu\text{m}$  a 100  $\mu\text{m}$ . Preferivelmente, para uso em processos de polimerização, o suporte tem um tamanho de partícula médio de 1  $\mu\text{m}$  a 200  $\mu\text{m}$ , mais preferivelmente de 5  $\mu\text{m}$  a 100  $\mu\text{m}$ , e o mais preferivelmente de 10  $\mu\text{m}$  a 80  $\mu\text{m}$ .

[0151] Processos de polimerização em fase gasosa adequados para uso aqui são substancialmente semelhantes a processos conhecidos usados comercialmente em larga escala para a manufatura de polipropileno, copolímeros de etileno/ $\alpha$ -olefina, e outros polímeros de olefinas. O processo em fase

gasosa empregado poderá ser, por exemplo, do tipo que empregue um leito mecanicamente agitado ou um leito fluidizado com gás como a zona de reação de polimerização. Preferido é o processo onde a reação de polimerização seja realizada em um reator de polimerização cilíndrico vertical contendo um leito fluidizado de partículas de polímero suportadas ou suspensas sobre uma placa perfurada ou grelha de fluidização, por fluxo de um gás de fluidização.

[0152] O gás empregado para fluidizar o leito compreende o monômero ou monômeros a serem polimerizados, e também serve como meio trocador de calor para remover o calor da reação do leito. Os gases quentes emergem do topo do reator, normalmente via uma zona de tranquilização, também conhecida como zona de redução de velocidade, tendo um diâmetro maior que o leito fluidizado e sendo que as partículas finas arrastadas na corrente gasosa têm uma oportunidade de gravitar de volta para dentro do leito. Também poderá ser vantajoso usar um ciclone para remover produtos ultra-finos da corrente de gás quente. O gás é então normalmente reciclado ao leito por meio de um soprador ou compressor e um ou mais trocadores de calor para extrair o gás do calor de polimerização.

[0153] Um método preferido para resfriar o leito, adicionalmente ao resfriamento provido pelo gás de reciclagem resfriado, é alimentar um líquido volátil ao leito para prover um efeito de resfriamento evaporativo, freqüentemente referido como uma operação no modo de condensação. O líquido volátil empregado neste caso poderá ser, por exemplo, um líquido inerte volátil, por exemplo, um hidrocarboneto saturado tendo 6 a 8, preferivelmente 4 a 6, átomos de

carbono. No caso do próprio monômero ou comonômero ser um líquido volátil, ou possa ser condensado para prover um tal líquido, este poderá adequadamente ser alimentado ao leito para prover um efeito de resfriamento evaporativo. O líquido volátil evapora no leito fluidizado quente para formar gás que se mistura com o gás de fluidização. Se o líquido volátil for um monômero ou comonômero, ele sofrerá alguma polimerização no leito. O líquido evaporado então emerge do reator como parte do gás de reciclagem quente, e entra na parte de compressão/troca de calor do laço de reciclagem. O gás de reciclagem é resfriado no trocador de calor e, caso a temperatura ao qual o gás é resfriado esteja abaixo do ponto de orvalho, líquido precipitará do gás. Este líquido é desejavelmente reciclado continuamente ao leito fluidizado. É possível reciclar o líquido precipitado ao leito como gotículas de líquido, carregadas na corrente de gás de reciclagem. Este tipo de processo é divulgado em EP-89691; US 4.543.399; WO 94/25495 e US 5.352.749. Um método particularmente preferido para reciclar o líquido ao leito é separar o líquido da corrente de gás de reciclagem e reinjetar este líquido diretamente no leito, preferivelmente usando um método que gere gotículas finas de líquido dentro do leito. Este tipo de processo é divulgado em WO 94/28032.

[0154] A reação de polimerização que ocorre no leito fluidizado com gás é catalisado pela adição contínua ou semi-contínua da composição de catalisador de acordo com a invenção. A composição de catalisador poderá ser submetida a uma etapa de polimerização, por exemplo, polimerizando uma pequena quantidade de monômero de olefina em um diluente inerte líquido, para também prover um composto de

catalisador compreendendo partículas de catalisador suportadas acamadas em partículas de polímero de olefina.

[0155] O polímero é produzido diretamente no leito fluidizado por polimerização do monômero ou mistura de monômeros nas partículas fluidizadas da composição de catalisador, composição de catalisador suportada ou composição de catalisador pré-polimerizada dentro do leito. A partida da reação de polimerização é conseguida usando um leito de partículas de polímero pré-formado, que são preferivelmente semelhantes ao polímero desejado, e condicionando o leito secando-o com gás inerte ou nitrogênio antes de introduzir a composição de catalisador, os monômeros e quaisquer outros gases que se deseje ter na corrente de gás de recirculação, tal como um gás diluente, agente de transferência de cadeia de hidrogênio, ou um gás condensável inerte quando operando no modo de condensação de fase gasosa. O polímero produzido é descarregado continuamente ou semi-continuamente do leito fluidizado conforme desejado.

[0156] Os processos em fase gasosa mais adequados para a prática da presente invenção são processos contínuos que provejam para o suprimento contínuo de reagentes à zona de reação do reator e então a remoção de produtos da zona de reação do reator, provendo assim um ambiente de estado estacionário em macro escala na zona de reação do reator. Produtos são prontamente recuperados por exposição a pressão reduzida e opcionalmente temperaturas elevadas (desvolatilização) de acordo com técnicas conhecidas. Tipicamente, o leito fluidizado do processo em fase gasosa é operado a temperaturas maiores que 50°C, preferivelmente de 60°C a 110°C, mais preferivelmente de 70°C até 110°C.

[0157] Processos em fase gasosa adequados que são adaptáveis para uso no processo desta invenção são divulgados nas patentes U.S. n<sup>os</sup>: 4.588.790, 4.543.399, 5.352.749, 5.436.304, 5.405.922, 5.462.999, 5.461.123, 5.453.471, 5.032.562, 5.028.670, 5.473.028, 5.106.804, 5.556.238, 5.541.270, 5.608.019 e 5.616.661.

[0158] Conforme mencionado anteriormente, derivados funcionalizados de copolímeros em pseudo-bloco também estão incluídos na presente invenção. Exemplos incluem polímeros metalizados onde o metal é o remanescente do catalisador ou agente de translado de cadeia empregado, bem como derivados adicionais deste. Uma vez que uma fração substancial do produto polimérico saindo do reator é terminada com o agente de translado de cadeia, uma funcionalização adicional é relativamente fácil. A espécie de polímero metilado poderá ser utilizada em reações químicas bem conhecidas, tais como aquelas adequadas para uso com outros compostos de alquil-alumínio, alquil-gálio, alquil-zinco, ou alquil Grupo 1 para formar produtos de polímeros terminados funcionalizados com amina, hidróxi, epóxi, silano, vinílicos e outros. Exemplos de técnicas de reação adequadas que são adaptáveis para uso aqui são descritos em Negishi, "Organometallics in Organic Synthesis", Vols. 1 e 2, (1980), e outros textos padrões em sínteses organometálicas e orgânicas.

#### Produtos de Polímeros

[0159] Utilizando o presente processo, novos polímeros, incluindo copolímeros em pseudo-blocos de um ou mais monômeros de olefinas, são prontamente preparados. Polímeros preferidos compreendem na forma polimerizada pelo menos um monômero selecionado do grupo consistindo de etileno,

propileno e 4-metil-1-penteno. De maneira altamente desejada, os polímeros são interpolímeros compreendendo na forma polimerizada de etileno, propileno e 4-metil-1-penteno e pelo menos um comonômero de  $\alpha$ -olefina  $C_{2-20}$  diferente, e opcionalmente um ou mais comonômeros copolimerizáveis adicionais. Comonômeros adequados são selecionados dentre diolefinas, olefinas cíclicas, e diolefinas cíclicas, compostos de vinila halogenados, e compostos aromáticos de vinilideno.

[0160] Os polímeros da invenção têm um índice de fusão,  $I_2$ , de 0,01 a 2000 g/10 minutos, preferivelmente de 0,01 a 1000 g/10 minutos, mais preferivelmente de 0,01 a 500 g/10 minutos, e especialmente de 0,01 a 100 g/10 minutos. Desejavelmente, os polímeros inventivos poderão ter pesos moleculares,  $M_w$ , de 1.000 g/mol a 5.000.000 g/mol, preferivelmente de 1000 g/mol a 1.000.000 g/mol, mais preferivelmente 1000 g/mol a 500.000 g/mol, e especialmente de 1.000 g/mol a 300.000 g/mol. A densidade dos polímeros inventivos poderá ser de 0,80 a 0,99 g/cm<sup>3</sup> e preferivelmente, para copolímeros contendo etileno, de 0,85 a 0,97 g/cm<sup>3</sup>.

[0161] Os polímeros da invenção poderão ser diferenciados de copolímeros aleatórios, convencionais, misturas físicas de polímeros, e copolímeros em bloco preparados via adição seqüencial de monômero, catalisadores fluxionais, ou por técnicas de polimerização viva aniônicas ou catiônicas. Os blocos ou regiões separados dentro de cada polímero são relativamente uniformes, dependendo da uniformidade das condições de reator, e quimicamente distintos uns dos outros. Isto é, a distribuição de comonômero, taticidade, ou outra propriedade de segmentos dentro do polímero são relativamente

uniformes dentro do mesmo bloco ou segmento. Entretanto, o comprimento médio de bloco não é uma distribuição estreita, mas desejavelmente é uma distribuição mais provável. Devido aos produtos de polímero terem dois ou mais blocos ou segmentos tendo uma distribuição de tamanho mais ampla que um copolímero em bloco convencional preparado por técnicas aniônicas, eles são referidos como pseudo-polímeros. Os polímeros resultantes têm propriedades aproximadas em muitos aspectos, àquelas de copolímeros em bloco puros, e em alguns aspectos excedendo as propriedades de copolímeros em bloco puros.

[0162] Comparados com um copolímero em bloco aleatório dos mesmos monômeros e teor de monômero a cristalinidades e módulos equivalentes, os polímeros da invenção têm uma ou mais características distintivas, incluindo melhor (mais alta) resistência térmica conforme medida por ponto de fusão, temperatura de penetração TMA mais alta, maior resistência tensil a altas temperaturas, e/ou módulo de torção a altas temperaturas mais alto, conforme determinado por análise mecânica dinâmica. Comparados com um copolímero aleatório compreendendo os mesmos monômeros e teores de monômeros, os polímeros inventivos têm um ou mais dos seguintes: cura sob compressão mais baixa, particularmente a altas temperaturas, relaxamento de tensão mais baixo, resistência ao trincamento mais alta, resistência ao rasgamento mais alta, resistência ao bloqueio mais alta, arranjo mais rápido devido a temperaturas de cristalização (solidificação) mais rápidas, recuperação mais alta (particularmente a temperaturas mais altas), melhor resistência à abrasão, força retrativa mais alta, e melhor aceitação de óleo e/ou cargas.

[0163] Outras composições altamente desejáveis de acordo com a presente invenção são interpolímeros elastoméricos de etileno, uma  $\alpha$ -olefina  $C_{3-20}$ , especialmente propileno, e opcionalmente um ou mais monômeros de dieno.  $\alpha$ -Olefinas preferidas para uso nesta concretização da presente invenção são designadas pela fórmula  $CH_2=CHR^*$ , onde  $R^*$  é um grupo alquila linear ou ramificado com 1 a 12 átomos de carbono. Exemplos de  $\alpha$ -olefinas adequadas incluem, mas não estão limitadas a, propileno, isobutileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, e 1-octeno. Uma  $\alpha$ -olefina particularmente preferida é propileno. Os polímeros baseados em propileno são geralmente referidos na técnica como polímeros de EP ou EPDM dependendo de um dieno copolimerizado também estar presente. Dienos adequados para uso na preparação dos copolímeros em pseudo-bloco incluem dienos conjugados ou não conjugados, lineares ou ramificados, cíclicos ou policíclicos contendo 4 a 20 átomos de carbono. Dienos preferidos incluem 1,4-pentadieno, 1,4-hexadieno, 5-etilideno-2-norborneno, dicitlopentadieno, ciclohexadieno, e 5-butilideno-2-norborneno. Um dieno particularmente preferido é 5-etilideno-2-norborneno.

[0164] Uma vez que os polímeros contendo dieno contêm segmentos alternantes de blocos contendo quantidades maiores ou menores do dieno (incluindo nenhum) e  $\alpha$ -olefina (incluindo nenhuma), a quantidade total de dieno e  $\alpha$ -olefina poderá ser reduzida sem perda das propriedades subseqüentes do polímero. Isto se deve aos monômeros de dieno e  $\alpha$ -olefina serem preferencialmente incorporados a um tipo de bloco do polímero ao invés de uniformemente ou aleatoriamente ao longo do polímero, eles são mais eficientemente utilizados e

subseqüentemente a eficiência de reticulação do polímero poderá ser melhor controlada. Tais elastômeros reticuláveis e os produtos curados poderão ter propriedades vantajosas, incluindo resistência tensil mais alta e melhor recuperação elástica.

[0165] Ainda preferivelmente, os polímeros em pseudo-bloco da invenção têm um teor de etileno de 1 a 99 por cento, um teor de dieno de 0 a 10 por cento, e um teor de estireno e/ou  $\alpha$ -olefina C<sub>3-8</sub> de 99 a 1 por cento, com base no peso total do polímero. Polímeros preferidos são interpolímeros de etileno, propileno e, opcionalmente, um dieno. Desejavelmente, os polímeros da invenção têm um peso molecular médio ponderal (M<sub>w</sub>) de 10.000 a cerca de 2.500.000, uma polidispersidade de menos que 3,5, mais preferivelmente menos que 3,0, e uma viscosidade Mooney (ML(1+4)125°C) de 1 a 250.

[0166] Mais preferivelmente, tais polímeros têm um teor de etileno de 10 a 98 por cento, um teor de dieno de 0 a 6 por cento, um teor de  $\alpha$ -olefina de 2 a 90 por cento, um M<sub>w</sub> de 20.000 a 250.000, uma polidispersidade de 1,5 a 3,0, uma viscosidade Mooney de 10 a 100. Interpolímeros especialmente preferidos são copolímeros de propileno/etileno contendo mais que 10 por cento de etileno, preferivelmente mais que 15 por cento de etileno, e tendo resistência de bloqueio de pelotas menor que ou igual a 3 kPa e/ou uma cura sob compressão menor que ou igual a 50 por cento a 23°C.

[0167] O polímero poderá ser estendido com óleo de 5 a cerca de 75 por cento, preferivelmente de 10 a 60 por cento, mais preferivelmente de 20 a 50 por cento, com base no peso total da composição, de um óleo de processamento. Óleos adequados incluem qualquer óleo que seja convencionalmente

usado na manufatura de formulações de borrachas de EPDM estendidas. Exemplos incluem tanto óleos naftênicos quanto parafínicos, com óleos parafínicos sendo preferidos.

[0168] De maneira altamente desejada, uma formulação de borracha de EPDM é preparada por incorporação de um ou mais agentes de cura juntamente com aceleradores ou outros adjuvantes convencionais. Agentes de cura adequados são baseados em enxofre. Exemplos de agentes de cura baseados em enxofre adequados incluem, mas não estão limitados a, enxofre, dissulfeto de tetrametiltiurama (TMTD), tetrassulfeto de dipentametiltiurama (DPTT), 2-mercaptobenzotiazol (MBT), dissulfeto de 2-mercaptobenzotiazolato (MBTS), zinco-2-mercaptobenzotiazolato (ZMBT), dietilditiocarbamatozinco de zinco (ZDEC), dibutilditiocarbamato de zinco (ZDBC), tetrassulfeto de dipentametiltiurama (DPTT), N-t-butilbenzotiazol-2-sulfanamida (TBBS), e misturas destes. Um sistema de cura preferido inclui uma combinação de enxofre, MBT e TMTD. Desejavelmente, os componentes acima são empregados em quantidades de 0,1 a 5 por cento, com base no peso total da composição.

[0169] Uma composição de elastômero preferida de acordo com esta concretização da invenção também poderá incluir negro-de-fumo. Preferivelmente, o negro-de-fumo estará presente em uma quantidade de 10 a 80 por cento, mais preferivelmente de 20 a 60 por cento, com base no peso total da composição.

[0170] Componentes adicionais das presentes formulações utilmente empregados de acordo com a presente invenção incluem diversos outros ingredientes em quantidades que não

desviem das propriedades da composição resultante. Esses ingredientes incluem, mas não estão limitados a, ativadores, tais como óxido de cálcio ou magnésio, sílica, e silicatos de alumínio; plastificantes, tais como dialquil ésteres de ácidos dicarboxílicos; antidegradantes; amaciantes; ceras; e pigmentos.

#### Aplicações e Usos Finais

[0171] Os polímeros da invenção poderão ser empregados em uma variedade de processos de fabricação de termoplásticos convencionais para produzir artigos úteis, incluindo objetos compreendendo pelo menos uma camada de película, tal como uma película em mono-camada, ou pelo menos uma camada de uma película em multi-camada, preparadas por processos de fundição, sopro, calandragem, ou revestimento por extrusão; artigos moldados, tais como artigos moldados por sopro, moldados por injeção, ou rotomoldados; extrusões; fibras; e telas tecidas ou não tecidas. Composições termoplásticas compreendendo os presentes polímeros incluem misturas com outros polímeros naturais ou sintéticos, aditivos, agentes de reforço, aditivos resistentes à ignição, antioxidantes, estabilizantes, corantes, extensores, reticulantes, agentes de sopro, e plastificantes. De particular utilidade são fibras multi-componentes, tais como fibras de núcleo/envoltório, tendo uma camada superficial externa, compreendendo, pelo menos em parte, um ou mais polímeros da invenção.

[0172] Fibras que poderão ser preparadas a partir dos presentes polímeros ou misturas incluem fibras monofilamentares, estopas, multi-componentes, núcleo/envoltório, torcidas e monofilamentos. Processos para

formação de fibras adequados incluem técnicas de spinbonded sopro de fundido, conforme divulgadas nas patentes U.S. n<sup>os</sup> 4.430.563, 4.663.220, 4.668.566, e 4.322.027, fibras fiadas de gel conforme divulgadas na patente U.S. n<sup>o</sup> 4.413.110, telas tecidas e não tecidas, conforme divulgadas na patente U.S. n<sup>o</sup> 3.485.706, ou estruturas feitas a partir de tais fibras, incluindo mesclas com outras fibras, tais como de poliéster, náilon ou algodão, artigos termoformados, formas extrudadas, incluindo extrusões e co-extrusões de perfis, artigos calandrados, e filamentos ou fibras repuxados, torcidos ou picados. Os novos polímeros descritos aqui também são úteis para operações de revestimento de fios e cabos, bem como na extrusão de folhas para operações de vacuum-forming, e na formação de artigos moldados, incluindo o uso de moldagem por injeção, processos de moldagem por sopro, ou processos de rotomoldagem. Composições compreendendo os polímeros de olefinas também poderão ser conformados a artigos fabricados tais como aqueles anteriormente mencionados usando técnicas de processamento de poliolefinas convencionais, que são bem conhecidas daqueles entendidos no assunto de processamento de poliolefinas.

[0173] Dispersões (tanto aquosas quanto não aquosas) também poderão ser formadas usando os presentes polímeros ou formulações compreendendo os mesmos. Espumas espumadas compreendendo os polímeros inventivos também poderão ser formadas usando, por exemplo, o processo divulgado em WO 04/021622. Os polímeros também poderão ser reticulados por quaisquer meios conhecidos, tais como pelo uso de peróxidos, feixes de elétrons, silanos, azidas, ou outra técnica de reticulação. Os polímeros também poderão ser quimicamente

modificados, tal como por enxertia (por exemplo, com o uso de anidrido maleico (MAH), silanos, ou outro agente de reticulação), halogenação, aminação, sulfonação, ou outra modificação química.

[0174] Polímeros adequados para misturar com os polímeros da invenção incluem polímeros termoplásticos e não termoplásticos, incluindo polímeros naturais e sintéticos. Polímeros exemplificativos para misturar incluem polipropileno, (tanto polipropileno modificador de impacto, polipropileno isotático, polipropileno atático, e copolímeros de etileno /propileno aleatórios), diversos tipos de polietileno, incluindo de alta pressão, PEBD de radical livre, PEBDL de Ziegler-Natta, PE de metaloceno, incluindo PE de reatores múltiplos (misturas "intra-reatores" de Ziegler-Natta e PE, tais como produtos divulgados nas patentes U.S. nºs 6.545.088, 6.538.070, 6.566.446, 5.844.045, 5.869.575 e 6.448.341, etileno-acetato de vinila (EVA), copolímeros de etileno/álcool vinílico, poliestireno, poliestireno modificado para impacto, ABS, copolímeros em bloco de estireno/butadieno e derivados halogenados destes (SBS e SEBS), e poliuretanos termoplásticos. Polímeros homogêneos tais como plastômeros e elastômeros, copolímeros baseados em etileno e propileno (por exemplo, polímeros comercialmente disponíveis sob a designação comercial VERSIFY<sup>MR</sup> comercialmente disponível da The Dow Chemical Company e VISTAMAXX<sup>MR</sup> comercialmente disponível da ExxonMobil também poderão ser úteis como componentes em misturas compreendendo os presente polímeros).

[0175] Usos finais adequados para os produtos acima incluem películas e fibras; artigos moldados, tais como cabos

para escovas de dentes e cabos para ferramentas; gaxetas e perfís; adesivos (incluindo adesivos termofundíveis e adesivos sensíveis à pressão); calçados (incluindo solados de sapatos e palmilhas para sapatos); peças e perfís para interiores de automóveis; artigos espumados (tanto de células abertas quanto fechadas); modificadores de impacto para outros polímeros termoplásticos, tais como EPDM, polipropileno isotático, ou outros polímeros de olefinas; telas revestidas; mangueiras; calafetagem de portas e janelas; selos para tampas; assoalhos; e modificadores de índice de viscosidade, também conhecidos como modificadores de ponto de derramamento, para lubrificantes.

[0176] Misturas particularmente desejáveis são misturas de poliolefinas termoplásticas (TPO), misturas de elastômeros termoplásticos (TPE), vulcanizados termoplásticos (TPV), e misturas de polímeros estirênicos. Misturas de TPE e TPV poderão ser preparadas combinando os polímeros em pseudo-bloco inventivos, incluindo derivados funcionalizados ou insaturados destes com uma borracha opcional, incluindo copolímeros em bloco convencionais, especialmente um copolímero em bloco de SBS, e opcionalmente um agente reticulante ou vulcanizante. Misturas de TPOs são geralmente preparadas misturando os copolímeros em pseudo-bloco inventivos com uma poliolefina, e opcionalmente um agente reticulante ou vulcanizante. As misturas acima poderão ser usadas para formar um objeto moldado, e opcionalmente reticular o artigo moldado resultante. Um procedimento semelhante usando diferentes componentes foi divulgado anteriormente na patente U.S. nº 6.797.779.

[0177] As misturas poderão ser preparadas misturando ou

amassando os respectivos componentes a uma temperatura ao redor de ou acima da temperatura de ponto de fusão de um dos ou de ambos os componentes. Para a maioria dos copolímeros em pseudo-blocos, esta temperatura poderá ser acima de 130°C, mais geralmente acima de 145°C, e o mais preferivelmente acima de 150°C. Poderá ser empregado um equipamento de misturação ou amassamento de polímeros típico que seja capaz de atingir as temperaturas desejadas. Estes incluem moinhos, amassadeiras, extrusoras (tanto de rosca simples quanto de rosca dupla), misturadores Banbury, calandras, e semelhantes. A seqüência e o método de misturação poderão depender da composição final. Uma combinação de misturadores em batelada Banbury quanto misturadores contínuos também poderão ser empregados, tal como um misturador Banbury seguido de um misturador moedor seguido de uma extrusora. Tipicamente, uma composição de TPE ou TPV terá um maior carregamento de polímero reticulável (tipicamente o copolímero em bloco convencional contendo insaturação) comparativamente com composições de TPOs. Geralmente, para composições de TPEs e TPVs, a proporção em peso de copolímero em bloco para copolímero em pseudo-bloco deverá ser de 90:10 a 10:90, mais preferivelmente de 80:20 a 20:80, e o mais preferivelmente de 75:25 a 25:50. Para aplicações de TPOs, a proporção em peso de copolímero em pseudo-bloco para poliolefina poderá ser de cerca de 49:51 a cerca de 5:95, mais preferivelmente de cerca de 35:65 a cerca de 10:90. Para aplicações de polímeros estirênicos modificados, a proporção em peso de copolímero em pseudo-bloco para poliolefina poderá também ser de cerca de 49:51 a cerca de 5:95, mais preferivelmente de cerca de 35:65 a cerca de 10:90. As proporções poderão se mudadas mudando-se

as razões de viscosidade dos diversos componentes. Existe uma literatura considerável ilustrando técnicas para mudar a continuidade de fases mudando as razões de viscosidade dos constituintes de uma mistura que uma pessoa entendida neste assunto poderá consultar caso necessário. As composições de misturas poderão conter óleos de processamento, plastificantes, e adjuvantes de processamento. Óleos para processamento de borracha têm certas designações ASTM e óleos de processamento parafínicos, naftênicos ou aromáticos são todos úteis para uso. Geralmente de 0 a 150 partes, preferivelmente de 0 a 100 partes e mais preferivelmente de 0 a 50 partes de óleo por 100 partes de polímero totais poderão ser empregadas. Quantidades mais altas de óleo poderão tender a melhorar o processamento do produto resultante às expensas de algumas propriedades físicas. Adjuvantes de processamento adicionais incluem ceras, sais de ácidos graxos convencionais, tais como estearato de cálcio ou estearato de zinco, (poli)álcoois, incluindo glicóis, (poli)álcool éteres, incluindo glicol éteres, (poli)ésteres, incluindo (poli)glicol ésteres e derivados salinos de sais metálicos, especialmente metais dos Grupos 1 ou 2 ou zinco destes.

[0178] É conhecido que borrachas não hidrogenadas, tais como aquelas compreendendo formas polimerizadas de butadieno e isopreno, incluindo copolímeros em bloco (daqui por diante borrachas de dienos), têm resistência mais baixa a UV, ozônio, e oxidação, comparativamente com borrachas predominantemente ou altamente saturadas. Em aplicações tais como em pneus feitos a partir de composições contendo concentrações mais altas de borrachas baseadas em dienos, é conhecido incorporar negro-de-fumo para melhorar a

estabilidade da borracha, juntamente com aditivos anti-ozônio ou antioxidantes. Copolímeros em pseudo-bloco de acordo com a presente invenção possuem níveis de insaturação extremamente baixos, tornando-os particularmente bem adequados para uso em tais aplicações. Ademais, eles poderão encontrar uso como uma camada superficial protetora (revestida, co-extrudada ou laminada) ou película resistente a intempéries aderida a artigos formados a partir de composições poliméricas modificadas com elastômeros de dieno convencionais.

[0179] Para certas aplicações de TPOs, TPVs, e TPEs, negro-de-fumo é o aditivo selecionado para absorção de UV e estabilização. Exemplos representativos de negros-de-fumo incluem ASTM N110, N121, N220, N231, N234, N242, N293, N299, N315, N326, N330, N332, N339, N343, N347, N351, N358, N375, N339, N550, N582, N630, N642, N650, N683, N754, N762, N765, N774, N787, N907, N908, N990 e N991. Estes negros-de-fumo apresentam absorções de iodo variando de 9 a 145 g/kg e volumes de poro médios variando de 10 a 150 cm<sup>3</sup>/100 g. Geralmente, são empregados negros-de-fumo com tamanhos de partícula menores, até onde o aspecto custo permita. Para muitas de tais aplicações, os presentes copolímeros em pseudo-blocos e misturas destes requerem pouco ou nenhum negro-de-fumo, permitindo assim considerável liberdade de projeto para incluir pigmentos alternativos ou nenhum pigmento.

[0180] Composições incluindo misturas termoplásticas de acordo com a invenção poderão também conter anti-ozonizantes e antioxidantes que são conhecidos daquele medianamente entendido na química das borrachas. Os anti-ozonizantes poderão ser protetores físicos, tais como materiais céreos

que venham à superfície para proteger a peça de oxigênio ou ozônio, ou poderão ser protetores químicos que reajam com o oxigênio ou o ozônio. Protetores químicos adequados incluem fenóis estirenados, fenol octilado butilado, di(dimetilbenzil)fenol butilado, produtos de reação butilados de p-cresol e dicitclopentadieno (DCPD), antioxidantes polifenólicos, derivados de hidroquinona, quinolina, antioxidantes de difenileno, antioxidantes de tioéster, e misturas destes. Algumas designações comerciais de tais produtos são antioxidante Wingstay<sup>MR</sup> S, antioxidante Polystay<sup>MR</sup> 100, Polystay<sup>MR</sup> 100 AZ, antioxidante Polystay<sup>MR</sup> 200, antioxidante Wingstay<sup>MR</sup> L, antioxidante Wingstay<sup>MR</sup> LHLS, antioxidante Wingstay<sup>MR</sup> K,, antioxidante Wingstay<sup>MR</sup> 29, antioxidante Wingstay<sup>MR</sup> SN-1, e antioxidantes Irganox<sup>MR</sup>. Em algumas concretizações, os antioxidantes e anti-ozonizantes usados preferivelmente serão não manchativos e não migratórios.

[0181] Para prover estabilidade adicional contra radiação UV, estabilizantes de luz de aminas impedidas (HALS) e absorventes de UV também poderão ser usados. Exemplos adequados incluem Tinuvin<sup>MR</sup> 123, Tinuvin<sup>MR</sup> 144, Tinuvin<sup>MR</sup> 622, Tinuvin<sup>MR</sup> 765, Tinuvin<sup>MR</sup> 770, e Tinuvin<sup>MR</sup> 780, comercialmente disponíveis da Ciba Specialty Chemicals, e Chemisorb<sup>MR</sup> T944, comercialmente disponível da Cytec Plastics, Houston, TX, EUA. Um ácido de Lewis poderá ser adicionalmente incluído com um composto de HALS de maneira a alcançar qualidade superficial superior, conforme divulgado na patente U.S. n° 6.051.681.

[0182] Para algumas composições, poderá ser empregado um processo adicional para pré-dispersar os antioxidantes, anti-

ozonizantes, negro-de-fumo, absorventes de UV, e/ou estabilizantes de luz de maneira a formar um lote padrão, e subseqüentemente formar misturas de polímeros a partir deste.

[0183] Agentes reticulantes adequados (também definidos como agentes de cura ou vulcanizantes) para uso aqui incluem compostos baseados em enxofre, baseados em peróxidos, ou baseados em fenólicos. Exemplos dos materiais acima são encontrados na técnica, incluindo nas patentes U.S. n<sup>os</sup> 3.758.643, 3.806.538, 5.051.478, 4.104.210, 4.130.535, 4.202.801, 4.271.049, 4.340.684, 4.250.273, 4.927.882, 4.311.628, e 5.248.729.

[0184] Quando são empregados agentes de cura baseados em enxofre, aceleradores e ativadores de cura poderão também ser usados. Aceleradores são usados para controlar o tempo e/ou a temperatura requerido(s) para a vulcanização dinâmica e para melhorar as propriedades do artigo reticulado resultante. Em uma concretização, um único acelerador ou acelerador primário é usado. O(s) acelerador(es) primário(s) poderá(ao) ser usado(s) em quantidades variando de cerca de 0,5 a cerca de 4, preferivelmente cerca de 0,8 a cerca de 1,5, phr (por 100 partes de resina), com base no peso total da composição. Em uma outra concretização, combinações de um acelerador primário e um secundário poderão ser usadas com o acelerador secundário sendo usado em quantidades menores, tal como de cerca de 0,05 a cerca de 3 phr, de maneira a ativar e melhorar as propriedades do artigo curado. Combinações de aceleradores produzem artigos tendo propriedades que são um tanto melhores que aquelas produzidas com o uso de um único acelerador. Adicionalmente, aceleradores de ação retardada poderão ser usados que não são afetados por temperaturas

normais de processamento e ainda assim produzem uma cura satisfatória em temperaturas de vulcanização comuns. Retardadores de vulcanização também poderão ser usados. Tipos adequados de aceleradores que poderão ser usados na presente invenção são aminas, dissulfetos, guanidinas, tiouréias, tiazóis, tiuramas, sulfonamidas, ditiocarbamatos e xantatos. Preferivelmente, o acelerador primário é uma sulfonamida. Se um segundo acelerador for usado, o acelerador secundário é preferivelmente um composto de guanidina, ditiocarbamato ou tiurama. Certos adjuvantes de processamento e ativadores de cura tais como ácido esteárico e ZnO poderão ser usados. Quando agentes de cura baseados em peróxido forem usados, co-ativadores ou coagentes poderão ser usados com estes. Coagentes adequados incluem triacrilato de trimetilolpropano (TMPTA), trimetacrilato de trimetilol-propano (TMPTMA), cianurato de trialila (TAC), isocianurato de trialila (TAIC), dentre outros. O uso de reticulantes de peróxido e coagentes opcionais usados para a vulcanização dinâmica parcial ou completa são conhecidos na técnica e descritos, por exemplo, na publicação "Peroxide Vulcanization of Elastomers", Vol. 74, N° 3, Julho-Agosto 2001.

[0185] Quando a composição de contendo copolímeros em pseudo-blocos for pelo menos parcialmente reticulada, o grau de reticulação poderá ser medido dissolvendo a composição em um solvente por duração especificada, e calculando o percentual de gel ou borracha não extraível. O percentual de gel normalmente aumenta com o aumento dos níveis de reticulação. Para artigos curados de acordo com a invenção, o teor de gel percentual é desejavelmente na faixa de 5 a 100 por cento.

[0186] Acredita-se que os polímeros em pseudo-bloco da invenção bem como misturas destes possuam processabilidade melhorada, comparativamente com composições da técnica anterior, devido à viscosidade de fundido mais baixa. Daí, a composição ou mistura demonstra uma aparência superficial melhorada, especialmente quando conformada a um artigo moldado ou extrudado. Ao mesmo tempo, as presentes composições e misturas destas possuem ineditamente propriedades de resistência de fundido melhoradas, permitindo assim que os presentes copolímeros em pseudo-bloco e misturas destes, especialmente misturas de TPOs, sejam utilmente empregados em aplicações de espumas e termoformação quando a atual resistência de fundido for inadequada.

[0187] Composições termoplásticas de acordo com a invenção também poderão conter cargas orgânicas ou inorgânicas ou outros aditivos, tais como amido, talco, carbonato de cálcio, fibras de vidro, fibras poliméricas (incluindo náilon, raiom, algodão, poliéster, e poliaramida), fibras metálicas, fios, telas, escamas ou partículas, silicatos estratificados expansíveis, fosfatos ou carbonatos, tais como argilas, mica, sílica, alumina, aluminossilicatos, ou aluminofosfatos, filamentos de carbono, nanopartículas incluindo nanotubos e nanofibras, wollastonita, grafita, zeolitos, e cerâmicos, tais como carbeto de silício, nitreto de silício ou titânias. Agentes de acoplamento de silanos ou outros também poderão ser empregados para melhor ligamento de cargas. Aditivos adequados incluem secativos, óleos, incluindo óleos parafínicos e naftênicos, e outros polímeros naturais e sintéticos, incluindo outros polímeros de acordo com a invenção.

[0188] As composições termoplásticas desta invenção, incluindo as misturas acima, poderão ser processadas por técnicas de moldagem convencionais, tais como moldagem por injeção, moldagem por extrusão, termoformação, moldagem de pós, sobremoldagem, moldagem por inserção, moldagem por sopro, e outras técnicas. Películas, incluindo películas de multi-camada, também poderão ser produzidas por processos de fundição ou râmula, incluindo processos de películas sopradas.

#### Métodos de Ensaio

[0189] No descritivo caracterizante acima e nos exemplos a seguir, as seguintes técnicas analíticas poderão ser empregadas:

#### Método CRYSTAF Padrão

[0190] Distribuições de ramificações são determinadas por fracionamento de análises de cristalização (CRYSTAF) usando uma unidade CRYSTAF 200 comercialmente disponível da PolymerChar, Valencia, Espanha. As amostras são dissolvidas em 1,2,4-triclorobenzeno a 160°C (0,66 mg/mL) durante 1 h e estabilizadas a 95°C durante 45 minutos. As temperaturas de amostragem variam de 95 a 40°C a uma taxa de resfriamento de 0,2°C/min. Um detector de infravermelho é usado para medir as concentrações de soluções de polímeros. A concentração de solúveis cumulativa é medida enquanto o polímero cristaliza à medida que a temperatura é reduzida. A derivada analítica do perfil cumulativo reflete a distribuição de ramificação de cadeia curta do polímero.

[0191] A temperatura e área picos de CRYSTAF são identificadas pelo módulo de análise de pico incluído no CRYSTAF Software (Versão 2001.b, PolymerChar, Valencia,

Espanha). A rotina de detecção de pico CRYSTAF identifica uma temperatura pico como um máximo no  $dW/dt$  e a área entre as maiores inflexões positivas de cada lado do pico identificado na curva derivada.

#### Método Padrão de DSC

[0192] Os resultados de Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC) são determinados usando um DSC TAI modelo Q1000 equipado com um acessório de resfriamento RCS e um auto-amostrador. É usado um fluxo de gás de purga de nitrogênio de 50 mL/min. A amostra é comprimida a uma película delgada e fundida na prensa a cerca de 175°C e resfriada ao ar à temperatura ambiente (25°C). Cerca de 10 mg de material na forma de um disco com 5-6 mm de diâmetro são pesados acuradamente e colocados em uma panela de laminado de alumínio (cerca de 50 mg) que é então fechada por recravamento. O comportamento térmico da amostra é investigado com o seguinte perfil de temperatura. A amostra é rapidamente aquecida até 180°C e mantida isotermicamente durante 3 minutos de maneira a remover qualquer história térmica anterior. A amostra é então resfriada até -40°C a uma velocidade de resfriamento de 10°C/min e mantida a -40°C durante 3 minutos. A amostra é então aquecida até 150°C a uma velocidade de aquecimento de 10°C/min. As curvas de resfriamento e segundo aquecimento são registradas.

[0193] O pico de fusão de DSC é medido como o máximo da taxa de fluxo térmico (W/g) com relação à linha base linear traçada entre -30°C e o final da fusão. O calor de fusão é medido como a área sob a curva de fusão entre -30°C e o fim da fusão usando uma linha base linear.

#### Resistência à Abrasão

[0194] A resistência à abrasão é medida em placas moldadas por compressão de acordo com ISO 4649. É reportado o valor médio de 3 medições. Placas com 6,4 mm de espessura são moldadas por compressão usando uma prensa aquecida (Carver Model #4095-4PR1001R). As pelotas são colocadas entre folhas de politetrafluoretileno, aquecidas até 190°C a 380 kPa (55 lb/pol<sup>2</sup>) durante 3 min, seguido de 1,3 MPa durante 3 min, e então 2,6 MPa durante 3 min. Em seguida a película é resfriada na prensa com água fria corrente a 1,3 MPa durante 1 min.

#### Método de GPC

[0195] O sistema cromatográfico de permeação em gel consiste ou de um instrumento Polymer Laboratories Model PL-210 ou Polymer Laboratories Model PL-220. A coluna e os compartimentos do carrossel são operados a 140°C. São usadas três colunas Polymer Laboratories 10-micron-Mixed B. As amostras são preparadas a uma concentração de 0,1 grama de polímero em 50 mililitros de solvente contendo 200 ppm de hidroxitolueno butilado (BHT). Amostras são preparadas agitando ligeiramente durante 2 horas a 160°C. O volume de injeção usado é de 10 microlitros a uma taxa de fluxo de 1,0 mL/min.

[0196] A calibração da coluna de GPC é realizada com 21 padrões de poliestireno de distribuição de peso molecular estreita variando de 580 a 8.400.000, arranjados em 6 misturas "coquetel" com pelo menos um década de separação entre pesos moleculares individuais. Os padrões são adquiridos da Polymer Laboratories (Shropshire, UK). Os padrões de poliestireno são preparados a 0,0025 grama em 50 mililitros de solvente para pesos moleculares iguais a ou

maiores que 1.000.000 e 0,05 grama em 50 mililitros de solvente para pesos moleculares menores que 1.000.000. Os padrões de poliestireno são dissolvidos a 80°C com agitação suave durante 30 minutos. As misturas de padrões estreitos são processadas primeiro e de maneira a reduzir o componente de peso molecular mais alto para minimizar a degradação. Os pesos moleculares picos de padrões de poliestireno são convertidos em pesos moleculares de polietileno usando a seguinte equação (conforme descrito em Williams e Ward, J. Polym. Sci. Polym. Let., 6, 621 (1968):  $M_{\text{polietileno}} = 0,431 (M_{\text{poliestireno}})$ .

[0197] Cálculos de pesos moleculares equivalentes de polietileno são realizados usando um software Viscotek TriSEC Versão 3.0.

#### Cura sob Compressão

[0198] A cura sob compressão é medida de acordo com ASTM D 395. A amostra é preparada empilhando discos redondos com 25,4 mm de diâmetro de 3,2 mm, 2,0 mm, e 0,25 mm de espessura até ser alcançada uma espessura total de 12,7 mm. Os discos são cortados de placas moldadas por compressão de 12,7 cm x 12,7 cm moldadas com uma prensa quente sob as seguintes condições: pressão zero, durante 3 min a 190°C, seguido de 86 MPa durante 2 min a 190°C, seguido de resfriamento dentro da prensa com água fria corrente a 86 MPa.

#### Densidade

[0199] As medições de densidade são conduzidas de acordo com ASTM D 1928. Medições são feitas dentro de uma hora da prensagem da amostra usando ASTM D792, Método B.

#### Módulo Fletor/Secante

[0200] Amostras são moldadas por compressão usando ASTM D

1928. Módulos fletor e secante a 2 por cento são medidos de acordo com ASTM D-790.

#### Propriedades Óticas, Tenseis, Histerese e Rasgamento

[0201] Películas com 0,4 mm de espessura são moldadas por compressão usando uma prensa aquecida Carver Model #4095-4PR1001R). As pelotas são colocadas entre folhas de politetrafluoretileno, aquecidas até 190°C a 380 kPa (55 lb/pol<sup>2</sup>), seguido de 1,3 MPa durante 3 min, e então 2,6 MPa durante 3 min, e então 2,6 MPa durante 3 min. A película é então resfriada na prensa com água fria corrente a 1,3 MPa durante 1 min. As películas moldadas por compressão são usadas para medições óticas, comportamento tensil, recuperação, e relaxamento de deformação.

[0202] A claridade é medida usando um BYK Gardner Haze-gard conforme especificado em ASTM D 1746. O brilho a 45° é medido usando um BYK Gardner Glossmeter Microgloss 45° conforme especificado em ASTM D-2457.

[0203] A turbidez interna é medida usando o BYK Gardner Haze-gard baseado em ASTM D 1003, Procedimento A. Óleo mineral é aplicado à superfície da película para remover arranhões superficiais. As amostras são estiradas com um Instron<sup>MR</sup> a 500% min<sup>-1</sup> a 21°C. A resistência tensil e o alongamento na ruptura são reportados como uma média de 5 corpos de prova.

[0204] Histerese a 100% e 300% é determinada a partir de carregamentos cíclicos de 100% e 300% e descarregados a 267% min<sup>-1</sup> para 3 ciclos a 21°C. Experimentos cíclicos a 310% e 80°C são conduzidos usando uma câmara ambiental. No experimento a 80°C, a amostra é deixada equilibrar durante 45 minutos na temperatura de ensaio antes de testar. No

experimento cíclico a 300%, 21°C, a tensão de retração a um esforço de 150% do primeiro ciclo de descarregamento é registrada. O percentual de recuperação para todos os experimentos é calculado a partir do primeiro ciclo de descarregamento usando a deformação na qual a carga retornou à linha base. O percentual de recuperação é definido como:

$$\% \text{ de Recuperação} = \frac{s_f - s_s}{s_f} \times 100$$

onde  $s_f$  é a solicitação tomada para o carregamento cíclico e  $s_s$  é o valor da solicitação quando a carga retorna para a linha base durante o primeiro ciclo de descarregamento.

[0205] O relaxamento de deformação é medido a 50 por cento de solicitação e 37°C durante 12 horas usando um instrumento Instron<sup>MR</sup> equipado com uma câmara ambiental. A geometria de calibre era 76 mm x 25 mm x 0,4 mm. Após equilibrar a 37°C durante 45 min na câmara ambiental, a amostra foi estirada até 50% de solicitação a 333% min<sup>-1</sup>. A deformação foi registrada como uma função do tempo durante 12 horas. O relaxamento de deformação percentual após 12 horas foi calculado usando a fórmula:

$$\text{Relaxamento de deformação}\% = \frac{L_0 - L_{12}}{L_0} \times 100$$

onde  $L_0$  é a carga a 50% de solicitação no tempo 0 e  $L_{12}$  é a carga a 50 por cento de solicitação após 12 horas.

[0206] Experimentos de rasgamento entalhado tensil são realizados em amostras tendo uma densidade de 0,88 g/cm<sup>3</sup> ou menor usando um instrumento Instron<sup>MR</sup>. A geometria consiste em uma seção de calibre de 76 mm x 13 mm x 0,4 mm com um entalhe de 2 mm na amostra no meio do comprimento do corpo de prova. A amostra é estirada a 508 mm min<sup>-1</sup> a 21°C até sua

ruptura. A energia de rasgamento é calculada como a área sob a curva de deformação-alongamento até a solicitação na carga máxima. É reportada uma média de pelo menos 3 corpos de prova.

#### TMA

[0207] A Análise Mecânica Térmica (TMA) é conduzida em discos moldados por compressão com 30 mm de diâmetro e 3,3 mm de espessura, formados a 180°C e pressão de moldagem de 10 MPa durante 5 minutos e então resfriados bruscamente ao ar. O instrumento usado é um TMA 7, marca comercialmente disponível da Perkin-Elmer. No ensaio, uma sonda com 1,5 mm de raio de ponta (P/N N519-0416) é aplicada à superfície do disco de amostra com força de 1 N. A temperatura é elevada de 5°C/min a partir de 25°C. A distância de penetração da sonda é medida como uma função da temperatura. O experimento termina quando a sonda tiver penetrado 1 mm para dentro da amostra.

#### DMA

[0208] A Análise Mecânica Dinâmica (DMA) é medida em discos moldados por compressão formados em uma prensa aquecida a 180°C a uma pressão de 10 MPa durante 5 minutos e então resfriados com água na prensa a 90°C/min. Os ensaios são conduzidos usando um reômetro de solicitação controlada ARES (TA Instruments) equipado com fixadores duplos em balanço para ensaios de torção.

[0209] Uma placa de 1,5 mm é prensada e cortada a uma barra com dimensões de 32 x 12 mm. A amostra é agarrada nas duas pontas entre fixadores separados de 10 mm (separação de garras  $\Delta L$ ) e submetida a degraus de temperatura sucessivos de -100°C até 200°C (5°C por degrau). Em cada temperatura o módulo de torção  $G'$  é medido a uma frequência angular de 10

rad/s, a amplitude de solicitação sendo mantida entre 0,1 por cento e 4 por cento para assegurar que o torque seja suficiente e que a medição permaneça no regime linear.

[0210] Uma força estática inicial de 10 g é mantida (modo de auto-tensão) para evitar folgas na amostra quando ocorre expansão térmica. Como consequência, a separação de garra  $\Delta L$  aumenta com a temperatura, particularmente acima do ponto de fusão ou amolecimento da amostra de polímero. O ensaio termina na temperatura máxima ou quando o vão entre os fixadores atinge 65 mm.

#### Comportamento de Bloqueio de Pelotas

[0211] Pelotas (150 g) são carregadas em um cilindro oco de 5 cm (2 polegadas) de diâmetro que é feito de duas metades que são mantidas juntas por uma braçadeira de mangueira. Uma carga de 1,25 kg (2,75 lb) é aplicada às pelotas no cilindro a 45°C durante 3 dias. Após 3 dias, as pelotas livremente se consolidam como um tarugo de formato cilíndrico. O tarugo é removido da forma e a força de bloqueio de pelotas é medida carregando o cilindro com pelotas bloqueadas em compressão usando um instrumento Instron<sup>MR</sup> para medir a força compressiva necessária para quebrar o cilindro de pelotas.

#### Propriedades de Fusão

[0212] A taxa de fluxo de fundido (MFR) e o índice de fusão, ou  $I_2$ , são medidos de acordo com ASTM D1238, Condição 190°C/2,16 kg.

#### ATREF

[0213] A análise de fracionamento por eluição em temperatura crescente analítico (ATREF) é conduzida de acordo com o método descrito na patente U.S. n° 4.798.081. A composição a ser analisada é dissolvida em triclorobenzeno e

deixada cristalizar em uma coluna contendo um suporte inerte (aço inoxidável) lentamente reduzindo a temperatura até 20°C a uma taxa de resfriamento de 0,1°C/min. A coluna é equipada com um detector de infravermelho. Uma curva de cromatograma de ATREF é então gerada eluindo a mostra de polímero cristalizado da coluna lentamente aumentando do solvente eluente (triclorobenzeno) de 20 a 120°C a uma taxa de 1,5°C/min.

#### Concretizações específicas

[0214] As seguintes concretizações específicas da invenção e combinações destas são especialmente desejáveis e aqui delineadas de maneira a prover divulgação detalhada das reivindicações apensas.

1. Processo para a polimerização de um ou mais monômeros polimerizáveis por adição, preferivelmente de dois ou mais monômeros polimerizáveis por adição, especialmente etileno e pelo menos um comonômero copolimerizável, propileno e pelo menos um comonômero copolimerizável tendo de 4 a 20 átomos de carbono, ou 4-metil-2-penteno e pelo menos um comonômero copolimerizável diferente tendo 4 a 20 átomos de carbono, para formar um copolímero compreendendo dois segmentos ou regiões de composição de polímero ou propriedades, especialmente compreendendo regiões com índices de incorporação de comonômero diferenciados, o dito processo compreendendo:

1) contatar um monômero ou mistura de monômeros polimerizável(is) por adição sob condições de polimerização por adição em um reator ou zona de reator com uma composição compreendendo pelo menos um catalisador de polimerização de olefinas e um cocatalisador, sendo identificado pela formação

de cadeias poliméricas do(s) dito(s) monômero ou mistura de monômeros;

2) transferir a mistura reagente para um segundo reator ou zona de reator e opcionalmente adicionar um ou mais reagentes, catalisadores, monômeros ou outros compostos antes de, concomitantemente com, ou após o dito transferir; e

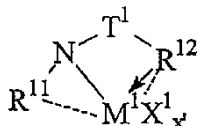
3) ocasionar que ocorra a polimerização no segundo reator ou zona de reator de maneira a formar cadeias poliméricas que sejam diferenciadas das cadeias poliméricas formadas na etapa 1), o dito processo sendo identificado por compreender adicionar um agente de translado de cadeia à mistura reagente antes, durante, ou após a etapa 1) de maneira tal que pelo menos algumas das moléculas de polímero formadas na etapa 3) compreendam dois ou mais blocos quimicamente ou fisicamente distinguíveis.

2. Copolímero de alto peso molecular, especialmente um tal copolímero compreendendo na forma polimerizada etileno e um comonômero copolimerizável, propileno e pelo menos um comonômero copolimerizável tendo de 4 a 20 átomos de carbono, ou 4-metil-2-penteno e pelo menos um comonômero copolimerizável diferente tendo 4 a 20 átomos de carbono, o dito copolímero compreendendo dois ou mais segmentos ou blocos intramoleculares substancialmente homogêneos compreendendo propriedades químicas ou físicas diferenciadas, especialmente segmentos ou blocos identificados por incorporação de comonômero diferenciada, e mais especialmente dois de tais segmentos ou blocos. De maneira altamente preferida, o copolímero possui uma distribuição de peso molecular,  $M_w/M_n$ , de menos que 3,0, preferivelmente menos que 2,8. De maneira adicionalmente desejável, os blocos

individuais são caracterizados pelo fato de possuírem uma distribuição de peso molecular mais provável.

3. Mistura de polímeros, compreendendo: (1) um polímero orgânico ou inorgânico, preferivelmente um comonômero copolimerizável, e (2) um copolímero de acordo com a presente invenção ou preparado pelo processo de acordo com a presente invenção.

4. Processo, de acordo com a concretização 1, caracterizado pelo fato de o catalisador compreender um complexo correspondente à fórmula:



onde:

$R^{11}$  é selecionado dentre alquila, cicloalquila, heteroalquila, cicloheteroalquila, arila, e derivados inertemente substituídos destes contendo de 1 a 30 átomos de carbono não contando hidrogênio ou um derivado divalente deste;

$T^1$  é um grupo ponte divalente com 1 a 41 átomos diferentes de hidrogênio, preferivelmente 1 a 20 átomos diferentes de hidrogênio, e o mais preferivelmente um grupo metileno ou silano substituído com hidrocarbila  $C_{1-20}$ ; e

$R^{12}$  é um grupo heteroarila  $C_{5-20}$  contendo funcionalidade base de Lewis, especialmente um grupo piridin-2-ila ou piridin-2-ila substituído ou um derivado divalente deste;

$M^1$  é um metal do grupo 4, preferivelmente háfnio;

$X^1$  é um grupo ligante aniônico, neutro ou dianiônico;

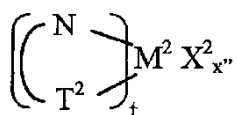
$x'$  é um número de 0 a 5 indicando o número de tais grupos  $X^1$ ;

e

ligações, ligações opcionais e interações doadoras de

elétrons sendo representadas por linhas, linhas pontilhadas e setas, respectivamente.

5. Processo, de acordo com a concretização 1, sendo que o catalisador compreende um complexo metálico correspondente à fórmula:



onde:

M<sup>2</sup> é um metal dos grupos 4-10 da Tabela Periódica dos Elementos;

T<sup>2</sup> é um grupo contendo nitrogênio, oxigênio ou fósforo;

X<sup>2</sup> é halo, hidrocarbila ou hidrocarbiloxi;

t é um ou dois;

x'' é um número selecionado de maneira a prover equilíbrio de cargas; e

T<sup>2</sup> e N estão ligados por um ligante ponte.

6. Processo, de acordo com qualquer uma das concretizações 1, 4 ou 5, identificado por produzir um polímero conforme definido na concretização 2 ou uma mistura de polímeros conforme definida na concretização 3.

[0215] Aquele entendido no assunto apreciará que a invenção divulgada aqui poderá ser praticada na ausência de qualquer componente que não tenha sido especificamente divulgado.

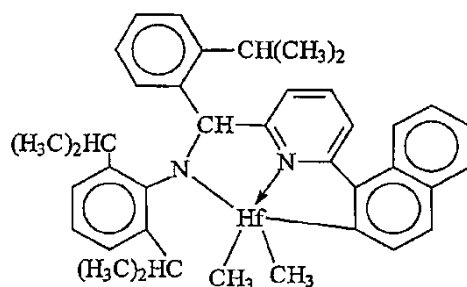
#### Exemplos

[0216] Os seguintes exemplos são providos como ilustração adicional da invenção e não deverão ser entendidos como limitativos. O termo "da noite para o dia", caso usado, refere-se ao tempo de aproximadamente 16-18 horas, o termo

"temperatura ambiente" refere-se a temperaturas de 20-25°C, e o termo "alcanos mistos" refere-se à mistura comercialmente obtível de hidrocarbonetos alifáticos C<sub>6-9</sub> comercialmente disponível sob a designação comercial Isopar E<sup>®</sup>, da ExxonMobil Chemicals, Inc. No caso de um nome aqui não se conformar com a sua representação estrutural, a representação estrutural prevalecerá. A síntese de todos os complexos metálicos e a preparação de todos os experimentos de triagem foram realizados em uma atmosfera de nitrogênio seco usando técnicas de caixa seca ("dry box"). Todos os solventes usados foram de grau HPLC e foram secados antes do uso.

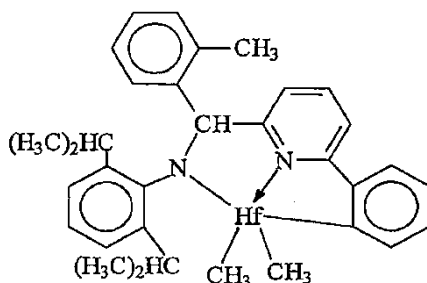
[0217] MMAO refere-se a metilalumoxano modificado, um metilalumoxano modificado com triisobutilalumínio comercialmente disponível da Akzo-Nobel Corporation.

[0218] Catalisador (A1) é [N-(2,6-di(1-metiletil)fenil)amido)(2-isopropilfenil)( $\alpha$ -naftalen-2-diil(6-piridin-2-diil)meta-no)háfnio dimetila, preparado de acordo com os ensinamentos de WO/ 03/40195, 2003US0204017, pedido de patente U.S. n° 10/429.024, depositado em 2 de maio de 2003, e WO 04/24740.

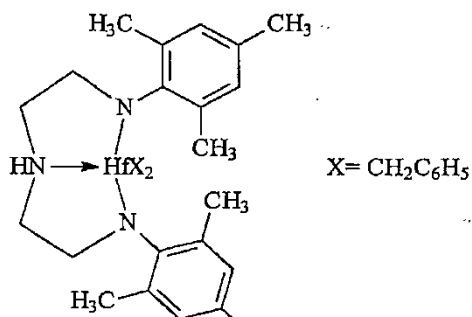


[0219] Catalisador (A2) é [N-(2,6-di(1-metiletil)fenil)amido)(2-metilfenil)(1,2-fenileno(6-piridin-2-diil)metano) háfnio dimetila, preparado de acordo com os ensinamentos de WO/ 03/40195, 2003US0204017, pedido de patente U.S. n° 10/429.024, depositado em 2 de maio de 2003,

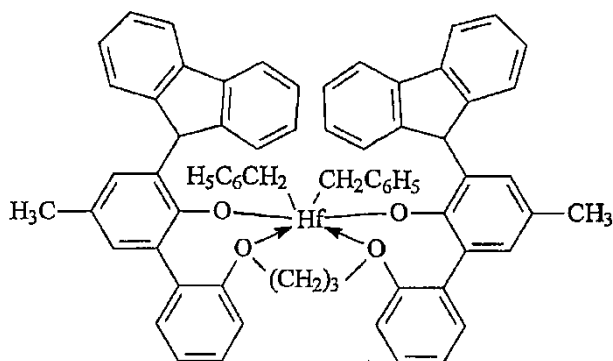
e WO 04/24740.



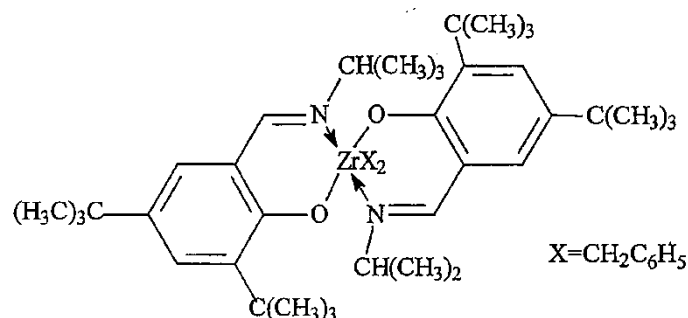
[0220] Catalisador (A3) é bis[N,N''-(2,4,6-tri(metilfenil)amido) etileno diamina]háfnio dibenzila.



[0221] Catalisador (A4) é bis(2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoximetil)ciclohexano-1,2-diil zircônio(IV) dibenzila, preparado substancialmente de acordo com os ensinamentos de US-A-2004/0010103.



[0222] Catalisador (A5) é bis-(1-metiletil) (2-oxoil-3,5-di(t-butil)fenil)imino)zircônio dibenzila.



[0223] A preparação do catalisador (A5) é conduzida conforme segue.

a) Preparação de (1-metiletil) (2-hidróxi-3,5-di(t-butil)fenil)imina

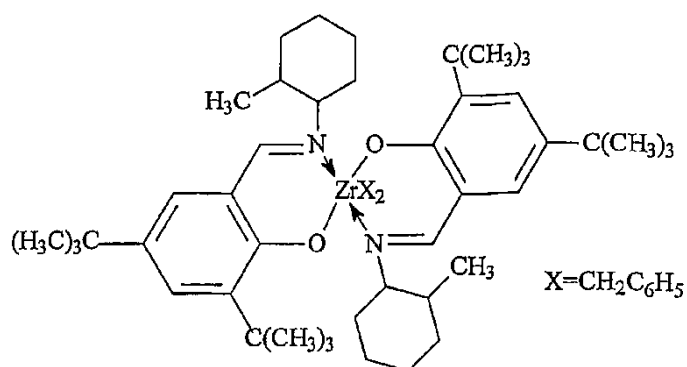
[0224] 3,5-Di-t-butilsalicilaldeído (3,00 g) é adicionado a 10 mL de isopropilamina. A solução torna-se rapidamente amarelo vivo. Após agitar lentamente à temperatura ambiente durante 3 horas, voláteis são removidos sob vácuo para dar um sólido cristalino, amarelo vivo (rendimento 97 por cento).

b) Preparação de (bis-(1-metiletil) (2-oxoil-3,5-di(t-butil)fenil)imina

[0225] Uma solução de (1-metiletil) (2-hidróxi-3,5-di(t-butil)fenil)imina (605 g, 2,2 mmoles) em 5 mL de tolueno é lentamente adicionada a uma solução de  $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_4$  (500 mg, 1,1 mmol) em 50 mL de tolueno. A solução amarelo escura resultante é agitada lentamente durante 30 min. Solvente é removido sob pressão reduzida para produzir o produto desejado na forma de um sólido avermelhado.

[0226] Catalisador (A6) é bis-(2-metilciclohexil)etil) (2-oxoil-3,5-di(t-butil)fenil)imino)zircônio dibenzila.

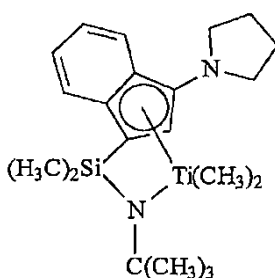
[0227] A preparação do catalisador (A6) é conduzida conforme segue.



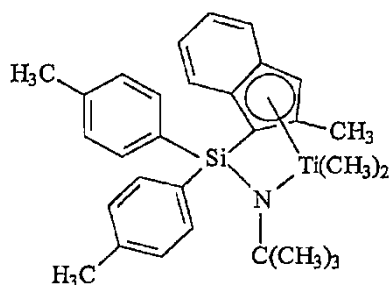
a) Preparação de (1,2-metilciclohexil)etil) (2-oxoil-3,5-di(t-butil)fenil)

[0228] Uma solução de (1-(2-metilciclohexil)etil) (2-oxoil-3,5-di(t-butil)fenil)imina (7,63 g, 23,2 mmoles) em 200 mL de tolueno é lentamente adicionada a uma solução de  $Zr(CH_2Ph)_4$  (5,28 g, 11,6 mmoles) em 600 mL de tolueno. A solução amarelo escura resultante é agitada lentamente durante 1 hora a 25°C. A solução é adicionalmente diluída com 680 mL de tolueno para dar uma concentração de 0,00783 M.

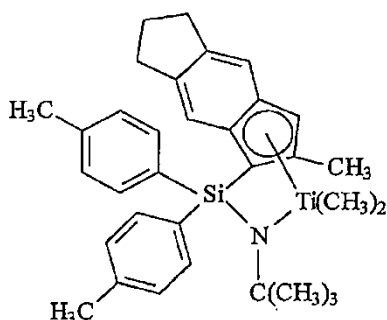
[0229] Catalisador (A7) é (t-butilamido)dimetil(3-N-pirrolil-1,2,3,3a,7a- $\eta$ -inden-1-il)silanotitânio dimetila preparado substancialmente de acordo com as técnicas da patente U.S. n° 6.268.444:



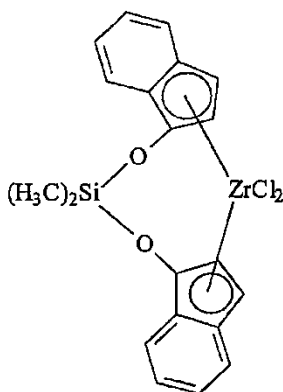
[0230] Catalisador (A8) é (t-butilamido)di(4-metilfenil) (2-metil-1,2,3,3a,7a- $\eta$ -inden-1-il)silanotitânio dimetila preparado substancialmente de acordo com os ensinamentos de US-A-2003/004286:



[0231] Catalisador (A9) é (t-butilamido)di(4-metilfenil)(2-metil-1,2,3,3a,7a- $\eta$ -indacen-1-il)silanotitânio dimetila preparado substancialmente de acordo com os ensinamentos de US-A-2003/004286:



[0232] Catalisador (A10) é dicloreto de bis(dimetildisiloxano)(inden-1-il)zircônio comercialmente disponível da Sigma-Aldrich:



[0233] Cocatalisador 1 - Uma mistura de sais de metildi(alquil  $C_{14-18}$ ) amônio de tetraquis(pentafluorfenil)borato (daqui por diante borato de armeanio), preparado por reação de uma trialkilamina de cadeia longa (Armeen<sup>MR</sup> M2HT, comercialmente disponível da

Akzo-Nobel, Inc.), HCl e  $Li[B(C_6F_5)_4]$ , substancialmente conforme divulgado na patente U.S. nº 5.919.983, Ex, 2.

[0234] Cocatalisador 2 - Sal de alquil( $C_{14-18}$ )dimetilamônio de bis(tris(pentafluorfenil)alumano)-2-undecilimidazolda, preparado de acordo com a patente U.S. nº 6.395.671, Ex. 16.

[0235] Agentes de Translado - Os agentes de translado empregados incluem dietilzinco (DEZ, SA1), di(i-butil)zinco (SA2), di(n-hexil)zinco (SA3), trietilalumínio (TEA, SA4), trioctilalumínio (SA5), trimetilgálio (SA6), bis(t-butildimetilsilóxi)i-butilalumínio, bis(trimetilsilil) amido (SA8), di(2-pirridilmetoxi)n-octilalumínio (SA9), bis(n-octadecil)i-butilalumínio (SA10), bis(di(n-pentil)amido)isobutilalumínio (SA11), bis(2,6-di-t-butilfenoxi)n-octilalumínio (SA12), di(1-naftil)etil-amido)n-octilalumínio (SA13), bis(t-butildimetilsiloxi)-etilalumínio (SA14), bis(trimetilsilil)amido)etilalumínio (SA15), bis(2,3,6,7-dibenzoazaciclohexan-1-il)etilalumínio (SA16), bis(2,3,6,7-dibenzoazaciclohexan-1-il)n-octilalumínio (SA17), bis(dimetil(t-butil)siloxi)n-octilalumínio (SA18), etil(2,6-difenilfenoxi)zinco (SA19), e etil(t-butoxi)zinco (SA20).

#### Condições de Polimerização Paralelas de Produção Geralmente Alta

[0236] Polimerizações são realizadas usando um reator de polimerização paralelo, de alta produção (PPR) comercialmente disponível da Symyx Technologies, Inc. e operado substancialmente de acordo com as patentes U.S. nºs 6.248.540, 6.030.917, 6.362.309, 6.306.658, e 6.316.663. Copolimerizações de etileno são conduzidas a 130°C e 550 kPa (80 lb/pol<sup>2</sup>) com etileno sob demanda usando 1,2 equivalente de cocatalisador 2 com base no catalisador total usado. Uma

série de polimerizações são conduzidas em um reator de pressão paralelo (PPR) compreendido de 48 células de reator individuais em uma disposição de 6 x 8 que são equipados com um tubo de vidro pré-pesado. O volume de trabalho de cada célula de reator é de 6000  $\mu\text{L}$ . Cada célula tem temperatura e pressão controladas com agitação provida por pás agitadoras individuais. O gás de monômero e o gás de resfriamento brusco (ar) são canalizados diretamente à unidade de PPR e controlados por válvulas automáticas. Os reagentes líquidos são roboticamente adicionados a cada célula de reator por meio de seringas e o solvente do reservatório são alcanos mistos. A ordem de adição é solvente de alcanos mistos (4 mL), etileno, comonômero de 1-octeno (143 mg) 0,419  $\mu\text{mol}$  de cocatalisador, agente de translado de cadeia nas quantidades indicadas, e finalmente 0,3495  $\mu\text{mol}$  de catalisador A3. Após resfriar bruscamente, os reatores são resfriados e os tubos de vidro são descarregados. Os tubos são transferidos para uma unidade de secagem centrífuga/vácuo, e secados durante 12 horas a 60°C. Os tubos contendo polímero seco são pesados e a diferença entre este peso e o peso de tara dá a produção líquida de polímero. Os resultados estão contidos na tabela 1.

#### Agente Catalisador/Agente de Translado

[0237] Uma série de polimerizações de etileno/1-octeno são conduzidas usando conversões de monômero diferenciadas e um ou dois agentes de translado de cadeia potenciais, t-butildiletilsiloxidi(isopropil) alumínio (TSA, Partidas A-F) e dietilzinco (DEZ, Partidas 1-6), usando a técnica de polimerização de alta produção acima. Os polímeros resultantes são medidos para peso molecular ( $M_w$  e  $M_n$ ) usando

GPC. O Índice de Polidispersidade ( $PDI = M_w/M_n$ ) é calculado para cada polímero. Os resultados são mostrados na tabela 1.

Tabela 1

Partida	Conversão (%)	Rendimento	$M_w$ (g/mol)	$M_n$ (g/mol)	$M_w/M_n$
A	25	0,052	495,202	159,079	3,11
B	51	0,086	455,178	103,781	4,39
C	75	0,102	490,448	210,174	2,33
D	100	0,131	510,722	260,894	1,96
E	150	0,194	871,458	194,801	4,47
F	184	0,235	605,453	137,957	4,39
1	26	0,0589	8,908	6,477	1,38
2	52	0,0852	12,393	9,592	1,29
3	77	0,1173	16,570	13,176	1,26
4	101	0,1416	21,387	17,397	1,23
5	151	0,1923	29,187	23,715	1,23
6	200	0,2752	41,043	32,203	1,27

[0238] Pode ser visto que os polímeros nas partidas 1-6 têm uma polidispersidade ( $M_w/M_n$ ) relativamente estreita comparativamente com os polímeros na série A-F. Isto indica que DEZ é um agente de translado de cadeia eficaz sob as condições da polimerização, enquanto que TSA não o é. Polímeros preparados em um reator, especialmente um reator tipo de laço, de semi-batelada ou de fluxo pistonar, de uma maneira a expor um sítio de catalisador ativo a pelo menos dois diferentes conjuntos de condições de reação, especialmente condições englobando diferenças nas razões de monômero/comonômero, daí gerariam produtos de polímeros tendo múltiplos blocos ou segmentos (pseudo-copolímeros). Esperar-se-ia que esses polímeros se assemelhassem a copolímeros em blocos puros e distinguíveis daqueles de copolímeros aleatórios com teores brutos de comonômero semelhantes.

#### Catalisador/Agente de Translado Método de Seleção 2

[0239] As condições de polimerização de altas produção

divulgadas anteriormente são substancialmente repetidas usando diversos catalisadores, cocatalisador 1, e agentes de translado potenciais. A pressão do etileno é aumentada para 1,4 MPa (200 lb/pol<sup>2</sup>). Mais que 500 reações são realizadas. Os copolímeros de etileno/1-octeno resultantes são testados para  $M_n$  e PDI e a taxa de produção de polímero é comparada com taxas obtidas de um controle usando MMAO ao invés do agente de translado. As melhores composições são então selecionadas com base na combinação de maiores reduções de peso molecular ( $M_n$ ), maiores reduções em PDI, e redução mínima (ou aumento efetivo) na velocidade de polimerização. Combinações selecionadas demonstrando os melhores resultados (ranqueados por redução de  $M_n$ ) são apresentadas na tabela 2.

Tabela 2

Partida	Catalisador	Agente de Translado	$M_n$ Relativo	PDI Relativo	Taxa Relativa
7	A1	SA7	0,07	0,88	1,33
8	"	SA5	0,18	0,85	0,57
9	"	SA15	0,19	0,93	6,29
10	A2	SA19	0,27	0,73	0,18
11	A3	SA2	0,29	0,80	9,74
12	"	SA8	0,38	1,01	1,15
13	"	SA7	0,60	1,06	1,38
14	"	SA11	0,65	1,04	1,43
15	"	SA3	0,65	0,86	4,61
16	"	SA17	0,66	0,95	6,36
17	"	SA20	0,68	0,82	4,37
18	A4	SA9	0,52	1,12	2,32
19	"	SA7	0,53	1,07	0,91
20	"	SA11	0,59	1,11	2,47
21	"	SA14	0,69	1,07	2,12
22	"	SA18	0,69	1,10	3,16
23	"	SA12	0,70	1,07	0,97
24	"	SA5	0,93	0,95	0,81
25	A5	SA2	0,29	0,92	0,71
26	"	SA13	0,59	0,97	0,93
27	"	SA3	0,63	0,95	0,93
28	"	SA5	0,79	1,10	1,19
29	A6	SA13	0,83	0,92	0,67
30	A7	SA6	0,63	0,96	0,66
31	"	SA7	0,74	1,15	0,96
32	D1	SA14	0,54	1,10	1,14
33	"	SA10	0,59	1,10	0,77
34	"	SA5	0,74	1,01	0,72
35	"	SA16	0,82	1,05	2,62

[0240] Com referência à tabela 2, combinações adequadas de catalisador e agentes de translado poderão ser selecionadas. Deve ser enfatizado que combinações preferidas de catalisador/agente de translado poderão ser selecionadas em diferentes concretizações com base no objetivo desejado, tal como a redução máxima no  $M_n$  ou melhoramento na taxa de produção acoplada com uma modesta redução no  $M_n$ . Adicionalmente, os resultados acima são baseados em um reator

de batelada, enquanto que, na prática, o efeito, o havendo, de usar condições de polimerização contínuas também deverá ser considerado na seleção da combinação final de catalisadores e agente(s) de translado.

#### Exemplo 1 Reações de Polimerização em Solução Contínuas

[0241] Amostras de polímeros de acordo com a invenção e exemplo de polímero comparativo são preparadas em dois reatores de solução, bem misturados, conectados em série. Os reatores são reatores de laço provendo condições de polimerização essencialmente homogêneas dentro de cada reator de laço. Monômero(s), reagentes (Catalisador A-1, Cocatalisador 1, e agente de translado SA1), bem como polímero são dissolvidos no solvente durante o processo de polimerização no primeiro reator e continuamente transferidos para o segundo reator para polimerização continuada. Produto é continuamente removido do segundo reator, o sistema catalisador desativado, e o polímero recuperado por desvolatilização. Misturas de solvente/monômero recuperadas são condensadas, purificadas, e recicladas a ambos os reatores. Reatores e condições de operação adequados para uso aqui são divulgados nas patentes U.S. n<sup>os</sup> 6.355.741, 5.977.251 ou 5.684.097.

[0242] Para os exmplos comparativos, nenhum agente de translado de cadeia (AS) é empregado resultando na formação de misturas de polímeros tendo níveis diferenciados de cristalinidade, mas nenhuma evidência de formação de copolímeros em bloco. Para os exemplos de acordo com a invenção, um agente de translado de cadeia tal como dietilzinco é adicionado ao primeiro reator ou ao conduto conectando o primeiro e o segundo reatores, resultando assim

na geração de uma alta concentração de polímero que está ligado ao agente de translado de cadeia. No segundo reator, estas cadeias poliméricas são transferidas para sítios de catalisador ativo e a polimerização é começada sob condições de processo que diferem das condições empregadas no primeiro reator.

[0243] Durante a operação, em uma concretização da invenção, monômeros para formar um homopolímero de olefina altamente tático (isotático ou sindiotático) são adicionados ao primeiro reator que é operado de maneira a preparar um segmento de polímero de alto peso molecular. Um segmento de polímero preferido é polipropileno isotático com uma taticidade 95 por cento ou superior. No segundo reator, um copolímero elastomérico de propileno e etileno são formados. A quantidade de etileno empregada no segundo reator é pequena relativamente à quantidade de propileno (a proporção de alimentação molar de etileno /comonômero cerca de 1/10) para formar um segmento de copolímero de propileno/etileno elastomérico contendo numa quantidade minoritária (1-10 por cento) de etileno. O polímero sai do reator como cadeias de copolímero em dibloco ligados via polímero elastomérico a um agente de translado de cadeia, que é removido por exposição a uma fonte de prótons ou reagido com um agente de acoplamento difuncional, tal como dimetildiclorossilano, para formar um copolímero em bloco, acoplado possuindo ineditamente blocos de polipropileno altamente isotáticos e um bloco de P/E elastomérico central, com as distribuições de peso molecular dos blocos sendo uma distribuição mais provável. Condições de processo representativas estão ilustradas nas tabelas 3 e 4.

Tabela 3

Alim. de Propil. Fresco (kg/h)	Alim. de Etil. Fresco (kg/h)	Alim. de Propil. Total (kg/h)	Aliment. Repartida (topo/fundo)	Fluxo H <sub>2</sub> Fresco (kg/h)	Log. Viscos. (log Cp)	Conc. Catal. (ppm Hf)	Fluxo Catal. (kg/h)	Conc. Cocat. (ppm)	Fluxo Cocat. (kg/h)	Conc. SA (ppm Zn)	Fluxo SA (kg/h)	Razão Reciclagem
91,3	7,53	129	85/25	936	2,79	521	0,64	8598	0,29	0	0	9,90
"	7,93	130	"	0	2,82	"	1,13	"	0,50	5500	0,91	9,75
"	7,95	128	"	"	3,02	"	1,14	"	0,51	"	0,80	9,80
"	7,94	129	"	"	3,27	"	1,02	"	0,45	"	0,71	7,80
"	"	128	"	"	3,02	490	1,06	"	0,44	5000	0,87	"
80,8	13,7	118	72/28	455	3,01	"	0,73	8598	0,31	"	0,60	7,70
71,5	18,3	111	62/38	1004	2,90	"	0,60	7659	0,28	"	0,49	"
"	18,3	109	"	2024	2,85	"	0,43	"	0,20	0	0	7,60

Tabela 4: Condições de Processo Segundo Reator de Laço

Partida	Alim. Prop. (kg/h)	Fluxo de H <sub>2</sub> (kg/h)	Log. Viscosidade (Log Cp)	Concentração Catalisador A-1 (ppm Hf)	Fluxo Catalisador A-1 (kg/h)	Concentração Cocatalisador (ppm)	Fluxo Cocatalisador (kg/h)	Razão de Reciclagem
A*	91,3	936	2,79	521	0,64	8598	0,29	9,90
1	"	0	2,82	"	1,13	"	0,50	9,75
2	"	"	3,02	"	1,14	"	0,51	9,80
3	"	"	3,27	"	1,02	"	0,45	7,80
4	"	"	3,02	490	1,06	"	0,44	"
5	80,8	455	3,01	"	0,73	"	0,31	7,70
6	73,5	1004	2,90	"	0,59	7659	0,28	"
B*	"	2024	2,85	"	0,43	"	0,20	7,60

Exemplo 2 Reações de Polimerização em Solução Contínuas

[0244] Copolímeros de etileno/1-octeno são preparados usando dois reatores tanque agitados contínuos (CSTR) conectados em série. Cada reator está hidraulicamente cheio e ajustado para operar em condições de estado estacionário. O agente de translado (SA1) é adicionado ao fluxo do primeiro reator juntamente com o catalisador A-1, cocatalisador 1, um expurgador (metilalumoxano modificado com triisobutilalumínio, MMAO, comercialmente disponível da Akzo-Nobel, Inc.), e solvente (alcanos mistos (Isopar<sup>MR</sup> E, comercialmente disponível as ExxonMobil Chemicals, Inc.)). As condições de operação para os dois reatores são providas nas tabelas 5 e 6. As propriedades dos polímeros são providas na tabela 7 e nas figuras 2 a 9.

Tabela 5. Condições de Processo Primeiro Reator CSTR

Par-tida	Solv. kg/h	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> kg/h	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> kg/h	H <sub>2</sub> Cm <sup>3</sup> /min <sup>1</sup>	T °C	Conc. Cat. A-1 ppm Hf	Fluxo Cat. A-1 kg/h	Conc. Cocat. ppm	Fluxo Cocat. A-1 kg/h	Conc. MMAO ppm Al	Fluxo MMAO kg/h	Conc. SA1 <sup>2</sup> ppm Zn	Fluxo SA1 kg/h	Conver-são <sup>4</sup>	Repar-tida <sup>3</sup> R-1
A*	12,0	1,42	0,03	150	130	932	0,26	1709	0,31	123	0,275	0	0	88,7	32
1	11,5	"	0,05	0	125	"	0,08	"	0,09	"	0	13500	0,141	91,0	"

\* comparativo, não é exemplo da invenção

<sup>1</sup> cm<sup>3</sup>/min padrão

<sup>2</sup> a solução de DEZ também continha 1-3 moles por cento de MMAO

<sup>3</sup> conversão de etileno percentual dentro do reator

<sup>4</sup> percentual de polímero produzido no reator 1

Tabela 6. Condições de Processo Segundo Reator CSTR

Par-tida	Solv. kg/h	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> kg/h	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> kg/h	H <sub>2</sub> Cm <sup>3</sup> /min <sup>1</sup>	T °C	Conc. Cat. A-1 ppm Hf	Fluxo Cat. A-1 kg/h	Conc. Cocat. ppm	Fluxo Cocat. A-1 kg/h	Conc. MMAO ppm Al	Fluxo MMAO kg/h	Conversão <sup>4</sup>	Repartida <sup>3</sup> R-1	Taxa kg/h
A*	13,0	1,47	1,8	120	130	932	0,34	1709	0,30	123	0,05	89	68	3,9
1	12,0	"	2,2	0	125	"	0,07	"	0,10	"	0,05	91	"	"

\* comparativo, não é exemplo da invenção

<sup>1</sup> cm<sup>3</sup>/min padrão

<sup>2</sup> a solução de DEZ também continha 1-3 moles por cento de MMAO

<sup>3</sup> conversão de etileno percentual dentro do reator 2

Tabela 7. Dados de Caracterização de Polímeros

Partida	Reator 1 <sup>1</sup>		Produtos Reatores Duplos										
	Dens. g/cm <sup>3</sup>	I <sub>2</sub> <sup>2</sup>	Dens. g/cm <sup>3</sup>	I <sub>2</sub> <sup>2</sup>	I <sub>10</sub> /I <sub>2</sub>	M <sub>w</sub> (g/mol)	M <sub>n</sub> (g/mol)	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	T <sub>m</sub> (°C)	T <sub>c</sub> (°C)	ΔH (J/g)	Pico ATREF (°C)	Solúveis (%)
A*	0,937	1,1	0,8993	1,0	7,1	114.400	25900	4,42	125,85	110,7	103,8	96,4	55,9
1	0,948	20	0,8986	3,9	5,7	74.200	44500	1,67	121,89	103,2	104,1	93,3	13,2

\* comparativo, não é exemplo da invenção

<sup>1</sup> produto isolado do primeiro reator antes que a produção iniciasse no segundo reator

<sup>2</sup> dg/min

[0245] Os resultados analíticos do polímero para o exemplo 2, Comparativo A estão contidos nas figuras 2-5. As curvas de DSC (figura 2) mostram um ponto de fusão ( $T_m$ ) de 125,85°C com um calor de fusão de 103,8 J/g. A curva de CRYSTAF correspondente (figura 3) mostra um pico em 80,5°C com uma área de pico de 35,0 por cento, enquanto que 59,9 por cento da amostra é solúvel. Semelhantemente a curva ATREF (figura 4) mostra um pico em 96,4 com uma área de 38,7 por cento e uma fração solúvel de 55,9 por cento. O traço de GPC (figura 5) revela uma distribuição de peso molecular ampla,  $M_w/M_n$ , de 4,42 para esta amostra de polímero comparativo. Estes resultados estão consistentes com as propriedades esperadas de uma mistura física de dois polímeros tendo diferentes densidades.

[0246] Os resultados analíticos, para o exemplo 2, partida 1 estão contidos nas figuras 6-9. As curvas de DSC (figura 6) mostram um ponto de fusão ( $T_m$ ) de 121,89°C com um calor de fusão de 104,1 J/g. A correspondente curva de CRYSTAF (figura 7) mostra o maior pico em 75,6°C com uma área de pico de 36,5 por cento, enquanto que 46,3 por cento da amostra é solúvel. Semelhantemente a curva ATREF (figura 8) mostra um pico em 93,3 com uma área de 84,1 por cento e uma fração solúvel de 13,2 por cento. O traço de GPC (figura 9) revela uma distribuição de peso molecular muito estreita,  $M_w/M_n$ , de 1,67 para esta amostra de polímero. Estes resultados estão consistentes com as propriedades esperadas de um copolímero em bloco, especificamente uma polidispersidade de menos que 2,0 é inédita nos presente polímeros inventivos.

[0247] Os polímeros preparados de acordo com o presente processo inventivo são ineditamente adequados para aplicações

requerendo distribuição de peso molecular estreita e arquitetura de polímero em multi-bloco. Exemplos onde particular utilidade foi encontrada incluem adesivos e misturas compatibilizadas empregando poliolefinas termoplásticas (TPOs), elastômeros, e modificadores de viscosidade para lubrificantes.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para a polimerização de um ou mais monômeros polimerizáveis, por adição para formar um copolímero, dito processo sendo caracterizado pelo fato de compreender:

(1) contatar um monômero ou mistura de monômeros polimerizáveis por adição sob condições de polimerização por adição em um reator ou zona de reator com uma composição compreendendo pelo menos um catalisador de polimerização de olefinas e um cocatalisador, sendo identificado pela formação de cadeias poliméricas do(s) dito(s) monômero ou mistura de monômeros;

(2) transferir a mistura reagente para um segundo reator ou zona de reator e opcionalmente adicionar um ou mais reagentes, catalisadores, monômeros ou outros compostos antes de, concomitantemente com, ou após o dito transferir; e

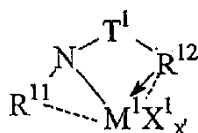
(3) produzir a polimerização no segundo reator ou zona de reator de maneira a formar cadeias poliméricas que sejam diferenciadas das cadeias poliméricas formadas na etapa 1), dito processo sendo realizado pela adição de um agente de translocação de cadeia à mistura reagente antes, ou durante a etapa (1), ou antes de, ou durante a etapa (2), de maneira tal que pelo menos algumas das moléculas de polímero formadas na etapa (3) compreendam dois ou mais blocos quimicamente ou fisicamente distinguíveis.

2. Copolímero de alto peso molecular, produzido pelo processo definido na reivindicação 1, caracterizado pelo fato de possuírem uma distribuição de peso molecular mais provável, sendo que o copolímero possui um Mw/Mn de 1,7 a 20.

3. Mistura de polímeros, caracterizada pelo fato de compreender: (1) um polímero orgânico ou inorgânico e (2) um

copolímero conforme definido na reivindicação 2.

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



onde:

$R^{11}$  é selecionado dentre alquila, cicloalquila, heteroalquila, cicloheteroalquila, arila, e derivados inertemente substituídos destes contendo de 1 a 30 átomos de carbono não contando hidrogênio ou um derivado divalente deste;

$T^1$  é um grupo ponte divalente com 1 a 41 átomos diferentes de hidrogênio, preferivelmente 1 a 20 átomos diferentes de hidrogênio, e o mais preferivelmente um grupo metileno ou silano substituído com hidrocarbila  $C_{1-20}$ ; e

$R^{12}$  é um grupo heteroarila  $C_{5-20}$  contendo funcionalidade base de Lewis;

$M^1$  é um metal do grupo 4;

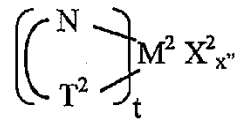
$X^1$  é um grupo ligante aniônico, neutro ou dianiônico;

$x'$  é um número de 0 a 5 indicando o número de tais grupos  $X^1$ ;

e

ligações, ligações opcionais e interações doadoras de elétrons sendo representadas por linhas, linhas pontilhadas e setas, respectivamente.

5. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de o catalisador compreender um complexo metálico correspondente à fórmula:



onde:

$\text{M}^2$  é um metal dos grupos 4-10 da Tabela Periódica dos Elementos;

$\text{T}^2$  é um grupo contendo nitrogênio, oxigênio ou fósforo;

$\text{X}^2$  é halo, hidrocarbila, ou hidrocarbiloxi;

$t$  é um ou dois;

$x''$  é um número selecionado de maneira a prover equilíbrio de cargas; e

$\text{T}^2$  e  $\text{N}$  estão ligados por um ligante ponte.

6. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 4 ou 5, caracterizado pelo fato de os blocos ou segmentos quimicamente ou fisicamente distinguíveis terem diferentes índices de incorporação de comonômero.

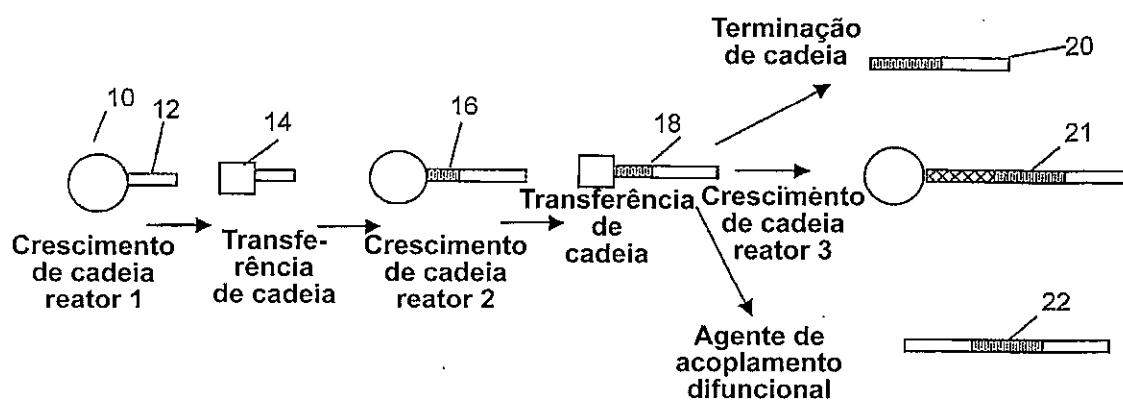


FIG.1

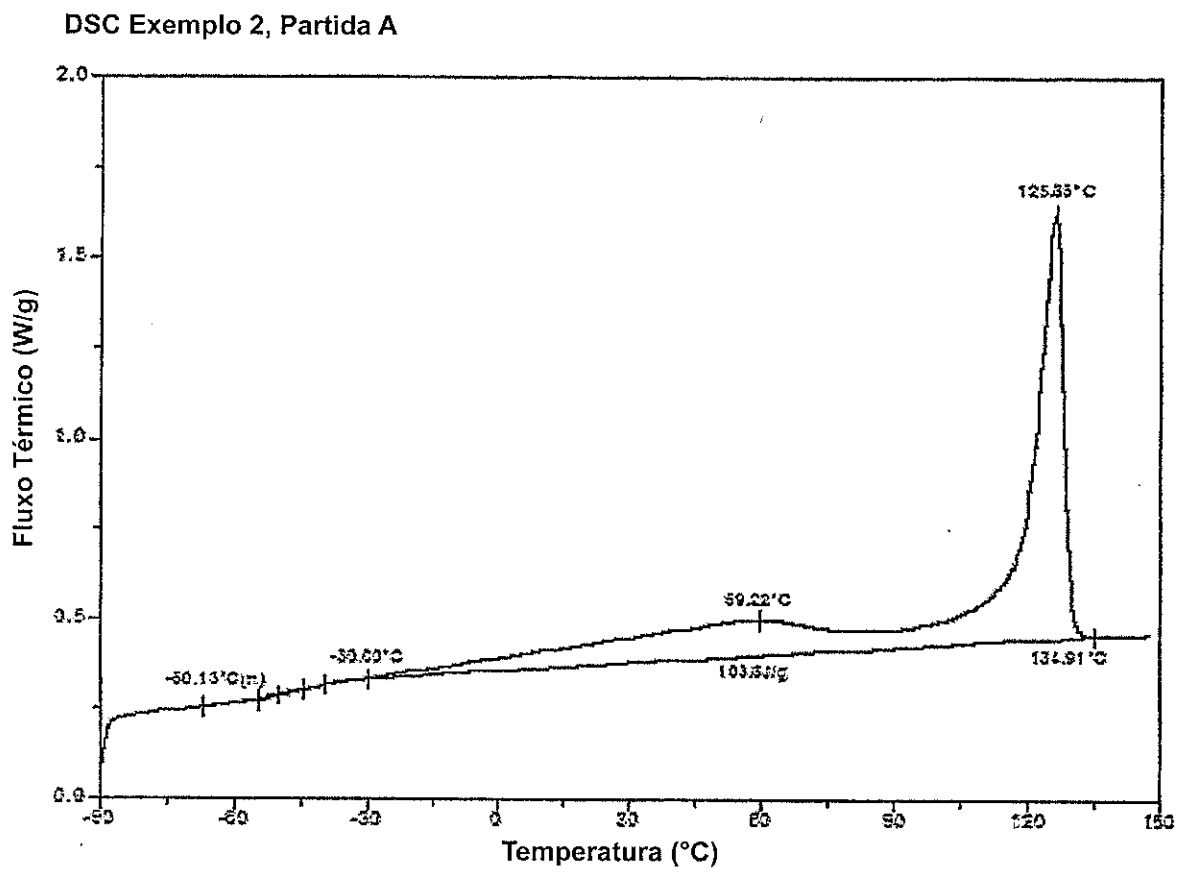
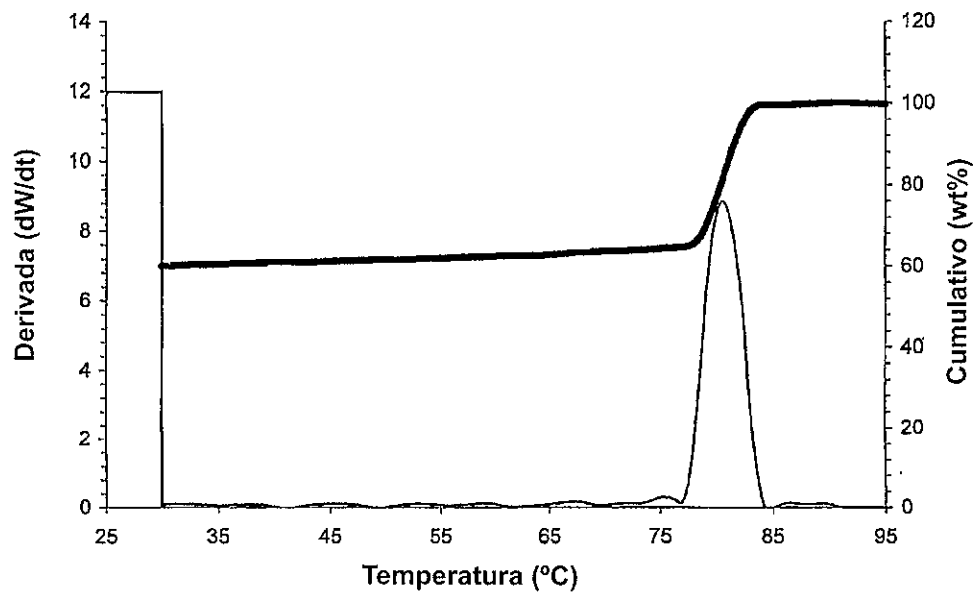


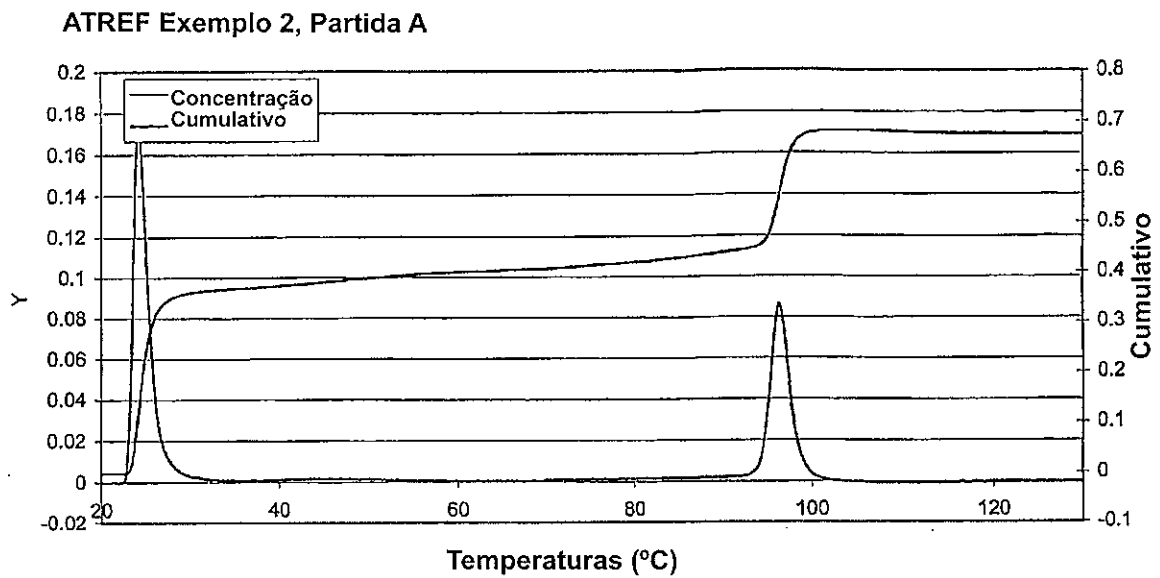
FIG.2

## CRYSTAF Exemplo 2, Partida A



Dados de Análise					
	Pico 1	Pico 2	Pico 3	Pico 4	Fração Solúvel
T°C	75.3	80.5	0.0	0.0	30.0
Area	0.9	35.0	0.0	0.0	59.9

FIG.3



Áreas de Pico					SF (%)
Pico °C	43.9	64.8	96.4	0.0	
Area %	2.3	3.2	38.7	0.0	55.9

FIG.4

GPC Exemplo 2, Partida A

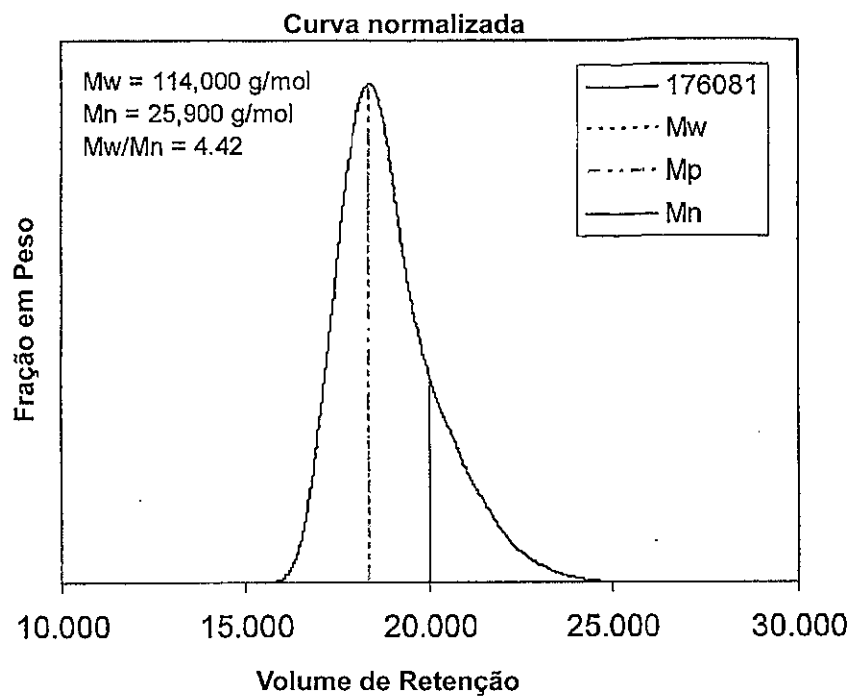


FIG.5

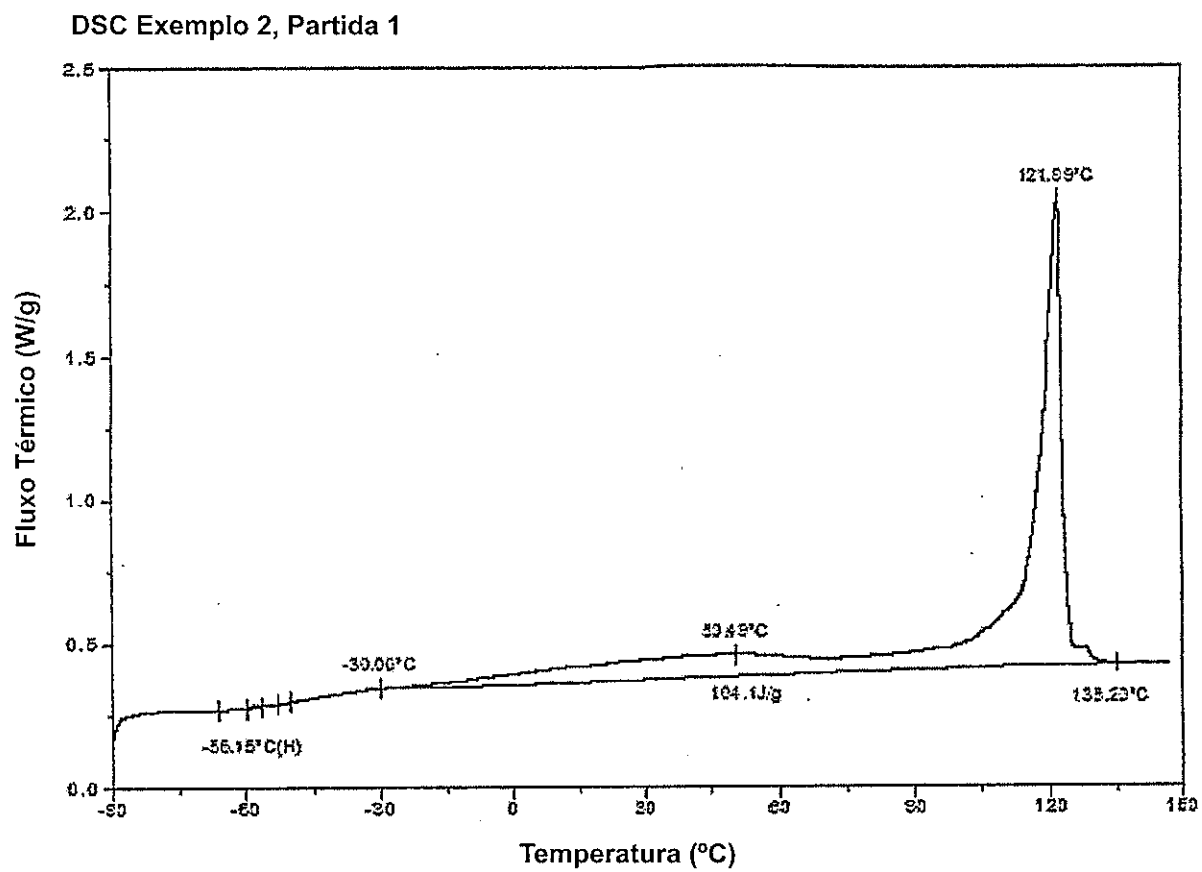
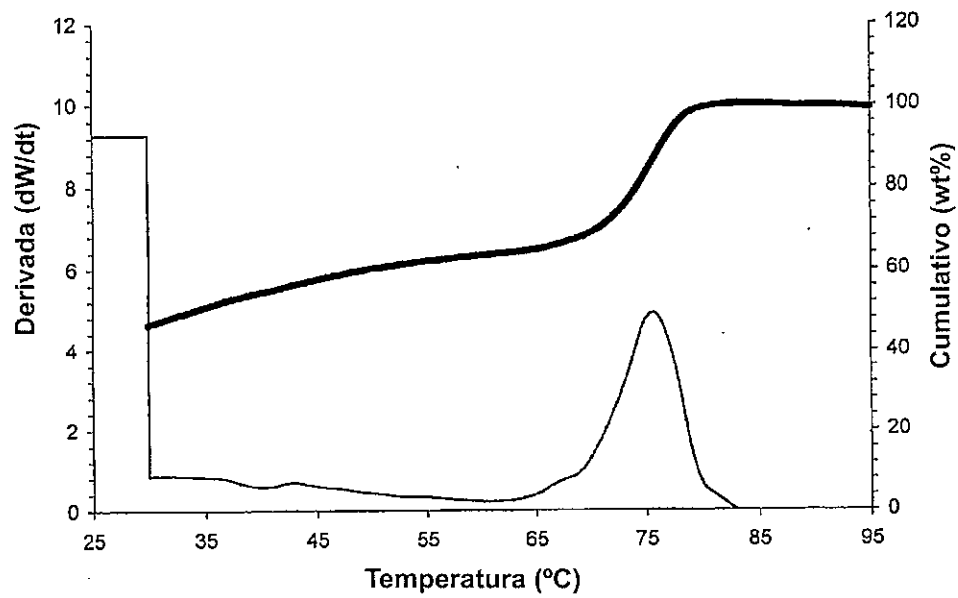


FIG.6

## CRYSTAF Exemplo 2, Partida 1

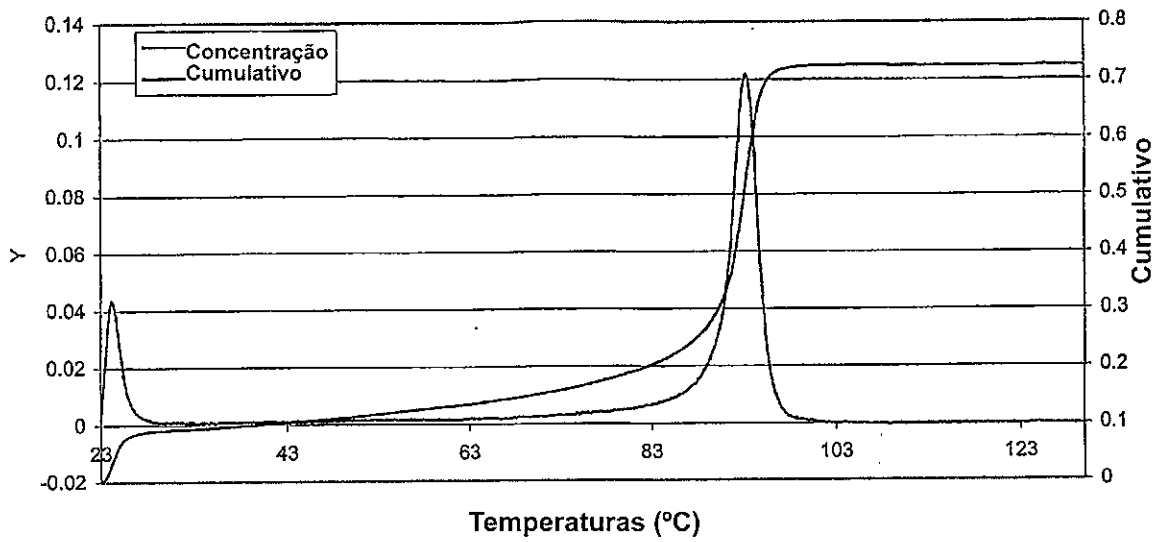


## Dados de Análise

	Pico 1	Pico 2	Pico 3	Pico 4	Fração Solúvel
T°C	30.0	42.9	54.3	75.6	30.0
Area	8.0	7.1	2.1	36.5	46.3

FIG.7

ATREF Exemplo 2, Partida 1



Áreas de Pico					SF (%)
Pico °C	45.7	93.3	0.0	0.0	
Area %	2.7	84.1	0.0	0.0	13.2

FIG.8

GPC Exemplo 2, Partida A

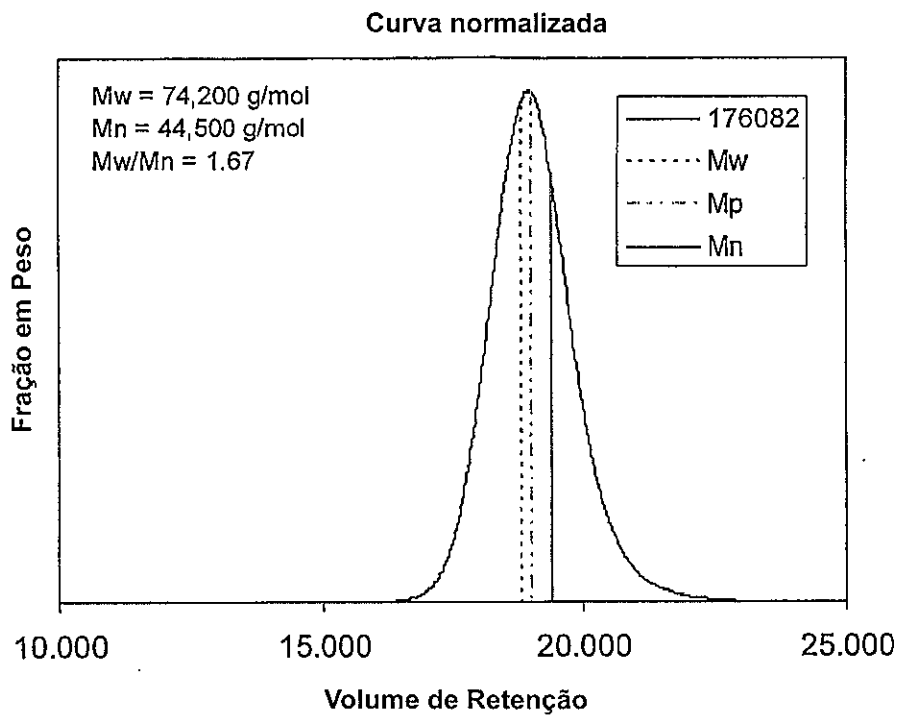


FIG.9