

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

(21) **PI0710384-0 A2**

(22) Data de Depósito: 24/04/2007
(43) Data da Publicação: 09/08/2011
(RPI 2118)



(51) *Int.Cl.:*
C08F 4/649 2006.01

(54) Título: **SISTEMA CATALÍTICO DE BIS-ARILARILOXI PARA A PRODUÇÃO DE HOMOPOLÍMEROS DE ETILENO OU COPOLÍMEROS DE ETILENO COM ALFA-OLEFINAS**

(30) Prioridade Unionista: 24/04/2006 KR 10-2006-0036840, 20/04/2007 KR 10-2007-0039034, 20/04/2007 KR 10-2007-0039034, 24/04/2006 KR 10-2006-0036840

(73) Titular(es): Sk Energy Co., Ltd

(72) Inventor(es): Dae Ho Shin, Jong Sok Hahn, Myung Ahn Ok, Sang Ook Kang, Tae Jin Kim

(74) Procurador(es): Tinoco Soares & Filho Ltda

(86) Pedido Internacional: PCT KR2007002000 de 24/04/2007

(87) Publicação Internacional: WO 2007/123362 de 01/11/2007

(57) Resumo: SISTEMA CATALÍTICO DE BIS-ARILARILOXI PARA A PRODUÇÃO DE HOMOPOLÍMEROS DE ETILENO OU COPOLÍMEROS DE ETILENO COM ALFA-OLEFINAS", a presente invenção se relaciona a um sistema catalisador bisarilariloxi para a produção de homopolímeros ou copolímeros de etileno com α -olefinas, o qual possui uma atividade catalítica elevada; de forma mais particular, ele se relaciona a um catalisador de metal de transição compreendendo um metal de transição do grupo IV como um metal central, um derivado de ciclopentadieno ao redor do metal central e dois ligantes de arilóxido substituídos com os derivados de arila nas orto-posições, os ligantes não sendo ligados entre si, assim como um sistema catalisador compreendendo o referido catalisador e um co-catalisador de aluminoxano ou um co-catalisador de composto de boro e um método para a produção de homopolímeros ou copolímeros de etileno com elevado peso molecular com α -olefinas utilizando o mesmo.



"SISTEMA CATALÍTICO DE BIS-ARILARILOXI PARA A PRODUÇÃO DE HOMOPOLÍMEROS DE ETILENO OU COPOLÍMEROS DE ETILENO COM ALFA-OLEFINAS"

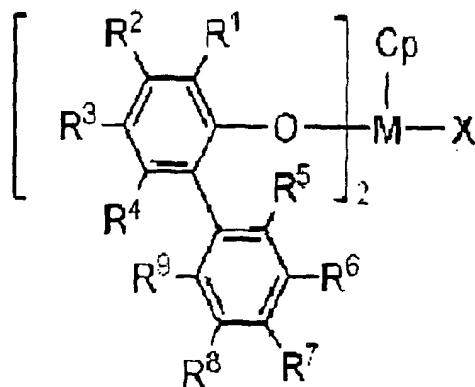
Campo Técnico

5 A presente invenção se relaciona a um sistema catalisador bis-arilfenoxi para a produção de homopolímeros de etileno ou copolímeros de etileno com alfa-olefinas, e mais particularmente a um catalisador de metal de transição do grupo IV exibido na

10 Fórmula 1, o qual compreende um derivado de ciclopentadieno ao redor do metal de transição do grupo IV e dois ligantes de arilóxido substituídos com os derivados de arila nas orto-posições, os ligantes não sendo ligados entre si, assim como um sistema catalisador compreendendo o referido

15 catalisador de metal de transição bis-arilariloxi e um co-catalisador de aluminoxano ou um co-catalisador de composto de boro e um método para a produção de homopolímeros de etileno ou copolímeros de etileno com as -olefinas utilizando o referido catalisador:

Fórmula 1



20 caracterizado pelo fato que M é um metal de transição do grupo IV na tabela periódica; Cp é um ciclopentadienil ou um

derivado do mesmo, que pode se ligar em η^5 ao centro do metal; R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 e R^9 nos ligantes de arilfenóxido são, cada um de forma independente, um átomo de hidrogênio, um átomo de halogênio, um C1-C20 linear ou um grupo de alquila não linear opcionalmente substituído com pelo menos um átomo de halogênio, um grupo de silil contendo um C1-C20 linear ou um grupo de alquila não linear opcionalmente substituído com pelo menos um átomo de halogênio, um grupo de arila C6-C30 opcionalmente substituído com pelo menos um átomo de halogênio, um grupo de arilalquila C7-C30 opcionalmente substituído com pelo menos um átomo de halogênio, um grupo de alcóxi possuindo um C1-C20 linear ou grupo de alquila não linear opcionalmente substituído com pelo menos um átomo de halogênio, um grupo de silóxi substituído com C3-C20 alquila ou C6-C20 arila, um grupo de amido ou fosfeto possuindo um grupo de hidrocarboneto C1-C20, ou um grupo mercapto ou nitro substituído com C1-C20 alquila, e também podem opcionalmente se ligar entre si para formar um anel; um X é selecionado a partir do grupo que consiste em um átomo de halogênio, um grupo de alquila C1-C20 além de um derivado de Cp, um grupo de arilalquila C7-C30, um grupo de alcóxi possuindo um grupo de alquila C1-C20, um grupo de silóxi substituído com alquila C3-C20 e um grupo de amido possuindo um grupo de hidrocarboneto C1-C20.

Técnica Anterior

Na produção de homopolímeros de etileno ou copolímeros de etileno com α -olefinas de

acordo com a técnica anterior, um suposto sistema de catalisador Ziegler-Natta que consiste em um componente de catalisador principal de um composto de titânio ou vanádio e um componente co-catalisador de um composto de alumínio de alquila foi geralmente utilizado. O sistema catalisador Ziegler-Natta mostra uma atividade elevada para a polimerização do etileno, porém possui problemas nisto, devido à heterogeneidade dos locais catalíticos ativos, a distribuição do peso molecular dos polímeros produzidos é geralmente ampla, e a distribuição da composição não é uniforme, particularmente nos copolímeros de etileno com α -olefina.

Recentemente, um suposto sistema catalisador de metalloceno que consiste em um composto de metalloceno dos elementos de transição do grupo IV da tabela periódica (por exemplo, titânio, zircônio, háfnio, etc.) e metilaluminoxano co-catalisador foi desenvolvido. Pelo fato de o sistema catalisador metalloceno ser um catalisador homogêneo possuindo uma espécie de catalisador de único local ativo, ele possui uma característica na qual ele pode produzir polietileno possuindo uma distribuição estreita do peso molecular e uma distribuição uniforme da composição, em comparação ao sistema catalisador Ziegler-Natta existente. Por exemplo, a Publicação da Patente Européia N° 320.762 ou 277.004 e Publicação da Patente Japonesa N° Sho 63-092621, Hei 02-84405 ou Hei 03-2347 revelam um composto de metalloceno, como Cp_2TiCl_2 , Cp_2ZrCl_2 , Cp_2ZrMeCl , Cp_2ZrMe_2 ou etileno

(IndH₄)₂ZrCl₂, ativado com o metilaluminoxano co-catalisador, o qual pode polimerizar o etileno em uma atividade elevada, para produzir polietileno possuindo uma distribuição do peso molecular (Mw/Mn) de 1,5-2,0. No entanto, sabe-se que é
5 difícil para o referido sistema catalisador obter polímeros com peso molecular elevado, e o referido sistema catalisador é inadequado para a produção de polímeros com peso molecular elevado que possuem um peso molecular médio (Mw) de mais de 100.000, porque, particularmente quando for aplicado na
10 polimerização da solução conduzida em uma temperatura elevada de mais de 140 °C, a atividade de polimerização do mesmo será rapidamente reduzida e as reações de β-desidrogenação irão predominar.

Neste meio tempo, como um
15 catalisador capaz de produzir polímeros com peso molecular elevado em uma atividade catalisadora elevada nas condições de polimerização da solução para a homopolimerização de etileno ou copolimerização de etileno com α-olefinas, um suposto "catalisador de geometria limitada" (catalisador de
20 único local ativo) possuindo um metal de transição conectado a uma estrutura de anel foi relatado. As Publicações de Patente Européia N° 0416815 e 0420436 revelam um exemplo no qual um grupo de amido é conectado ao ligante de ciclopentadienil na forma de uma estrutura de anel, e a
25 Publicação da Patente Européia N° 0842939 mostra um exemplo de um catalisador no qual um composto de fenol como um composto doador de elétron é conectado ao ligante de ciclopentadieno na forma de uma estrutura de anel. No

entanto, pelo fato de a produção da reação de formação de
anel entre o ligante e o composto de metal de transição em
uma etapa de sintetização deste catalisador de geometria
limitada ser muito baixa, é muito difícil utilizar
5 comercialmente o catalisador de geometria limitada.

Por outro lado, um exemplo de
um catalisador, o qual é um catalisador não metaloceno,
porém não um catalisador de geometria limitada, e, ao mesmo
tempo, pode ser utilizado em condições de temperatura
10 elevada, é revelado na Patente Norte-Americana N° 6.329.478
e na Publicação de Patente Coreana N° 2001-0074722. Nessas
patentes, pode ser observado que um catalisador de único
local ativo que possui um composto de fosfinimina
como um ligante mostra uma conversão elevada de
15 etileno na copolimerização de etileno com α -olefina
em uma condição de polimerização da solução em
temperatura elevada de mais de 140 °C. No entanto,
para a síntese do ligante de fosfinimina, um
composto restritivo de fosfina deve ser utilizado, o
20 qual é muito difícil de ser utilizado para os
polímeros de olefina generalizados, por ser
prejudicial ao corpo humano e ao meio-ambiente. A
Patente Norte-Americana 5.079.205 revela um exemplo
de um catalisador que possui um ligante de bis-
25 fenóxido, e a Patente Norte-Americana N° 5.043.408 revela
um exemplo de um catalisador que possui um ligante de bis-
fenóxido de quelato, mas esses catalisadores possuem uma
atividade muito baixa, e, dessa forma, são difíceis de serem

utilizados comercialmente para a produção de homopolímeros de etileno ou copolímeros de etileno com α -olefinas, a qual é conduzida em temperaturas elevadas.

Além dos exemplos acima, um exemplo relacionado à síntese de um ligante fenólico como um catalisador não metalloceno e o uso do mesmo na polimerização foi relatado na literatura "Organometallics 1998, 17, 2152 (Nomura, et al.)", mas este exemplo é limitado a um grupo de isopropila, um substituinte simples de alquila, e é, dessa forma, diferente de um catalisador arilariloxi, de acordo com a presente invenção com relação às propriedades estruturais e eletrônicas. Além disso, não há nenhuma menção de reatividade de polimerização em temperatura elevada. Por outro lado, o caso de um ligante de arilfenóxi é mencionado na literatura "J. Organomet. Chem. 1999, 591, 148 (Rothwell, P. et al.)", mas esta literatura não reconheceu o efeito de um substituinte de arila na orto-posição e não mostra a aplicação concreta do ligante como um catalisador para a polimerização.

20 Revelação da Invenção

Problema Técnico

Os presentes inventores conduziram estudos extensos para superar os problemas descritos acima e, como resultado, descobriram que um catalisador de metal de transição não legados compreendendo um derivado de ciclopentadieno e dois ligantes de arilóxido substituídos por um derivado de arila nas duas orto-posições mostra uma excelente atividade catalisadora na polimerização

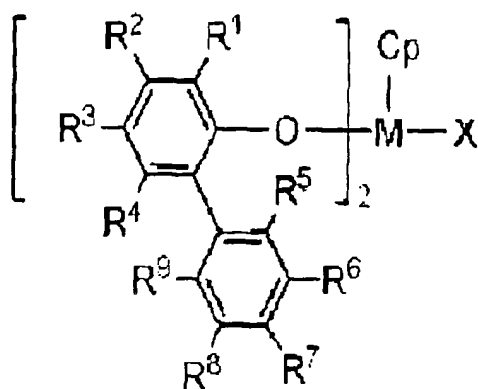
do etileno. Com base neste fato, os presente inventores desenvolveram um catalisador que possibilita que os homopolímeros ou copolímeros de etileno com peso molecular elevado com α -olefinas sejam produzidos em uma atividade elevada em um processo de polimerização conduzido em temperaturas elevadas, dessa forma completando a presente invenção.

Da mesma forma, é objeto da presente invenção fornecer um catalisador de único local ativo que é sintetizado de forma muito econômica utilizando matérias-primas que não agridem a natureza e possuem uma excelente atividade catalisadora na polimerização do etileno, assim como no método de polimerização que possibilita que os homopolímeros de etileno ou copolímeros de etileno / α -olefina, que possuem diversas propriedades físicas, sejam produzidos utilizando o referido componente catalisador economicamente a partir de um ponto de vista comercial.

Solução Técnica

Para atingir os objetos acima, de acordo com um aspecto da presente invenção, foi fornecido um catalisador de metal de transição de bis-arilfenoxi exibido na Fórmula 1, o qual compreende um derivado de ciclopentadieno ao redor de um metal de transição e dois ligantes de arilóxido substituídos por derivados de arila nas orto-posições, sendo que os ligantes não são ligados entre si:

Fórmula 1



caracterizado pelo fato que M é um metal de transição do grupo IV na tabela periódica; Cp é um ciclopentadienil ou um derivado do mesmo, que pode formar uma ligação em η^5 ao metal central; R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 e R^9 nos ligantes de arilfenóxido são, cada um de forma independente, um átomo de hidrogênio, um átomo de halogênio, um C1-C20 linear ou um grupo de alquila não linear, opcionalmente substituído com pelo menos um átomo de halogênio, um grupo de silil contendo um C1-C20 linear ou um grupo de alquila não linear opcionalmente substituído com pelo menos um átomo de halogênio, um grupo de arila C6-C30 opcionalmente substituído com pelo menos um átomo de halogênio, um grupo de arilalquila C7-C30 opcionalmente substituído com pelo menos um átomo de halogênio, um grupo de alcóxi possuindo um C1-C20 linear ou grupo de alquila não linear opcionalmente substituído com pelo menos um átomo de halogênio, um grupo de silóxi substituído com C3-C20 alquila ou C6-C20 arila, um grupo de amido ou fosfeto possuindo um grupo de hidrocarboneto C1-C20, ou um grupo mercapto ou nitro substituído com C1-C20 alquila, esses substituintes também podem opcionalmente se ligar entre si para formar um anel; e X é selecionado a partir do grupo que consiste em um átomo

de halogênio, um grupo de alquila C1-C20 além de um derivado de Cp, um grupo de arilalquila C7-C30, um grupo de alcóxi possuindo um grupo de alquila C1-C20, um grupo de silóxi substituído com alquila C3-C20 e um grupo de amido possuindo
5 um grupo de hidrocarboneto C1-C20.

De acordo com outro aspecto da presente invenção, é fornecido um sistema de catalisador que compreende o referido catalisador de metal de transição e um composto de alumínio ou boro como um co-catalisador.

10 Ainda de acordo com outro aspecto da presente invenção, é fornecido um método para a produção de polímeros de etileno utilizando o referido catalisador de metal de transição.

Efeitos Vantajosos

15 O sistema de catalisador bis-arilariloxi, de acordo com a presente invenção, é fácil de ser manuseado, é preparado utilizando matérias-primas que não agridem a natureza e também é sintetizado utilizando um processo simples, de forma que possa produzir homopolímeros
20 ou copolímeros de etileno em grande quantidade de forma econômica. Além disso, o catalisador possui uma excelente estabilidade térmica e, dessa forma, possui uma boa reatividade de copolimerização com as α -olefinas maiores, ao passo que mantém a atividade catalítica elevada mesmo em
25 condições de polimerização da solução em temperatura elevada, e pode produzir polímeros com peso molecular elevado. Dessa forma, o sistema catalisador, de acordo com a presente invenção, possui uma grande utilidade, em comparação aos

catalisadores metalloceno ou não metalloceno de único local ativo previamente conhecidos Da mesma forma, o sistema de catalisador bis-arilariloxi, de acordo com a presente invenção, é útil para a produção de homopolímeros de etileno ou copolímeros de etileno / α -olefina, os quais possuem diversas propriedades físicas.

Embora uma configuração preferida da presente invenção tenha sido descrita para fins de ilustração, os que possuem habilidade na técnica irão reconhecer que essas diversas modificações, acréscimos e substituições são possíveis, sem se afastar do escopo e essência da invenção, conforme revelado nas reivindicações em anexo.

Breve Descrição dos Desenhos

Os objetos, características e vantagens acima e outros da presente invenção serão mais claramente compreendidos a partir da descrição detalhada a seguir, compreendidos em conjunto com os desenhos em anexo, no qual:

a figura 1 mostra a estrutura cristalina de um catalisador de bis(2-fenilfenóxi) (pentametilciclopentadienil)titânio(IV) cloreto, de acordo com o Exemplo 5 de Preparo da presente invenção 1;

a figura 2 mostra de forma comparativa os voltamogramas cíclicos dos catalisadores bis(2-fenilfenóxi) (pentametilciclopentadienil)titânio(IV) cloreto, (2-fenilfenóxi) (pentametilciclopentadienil)titânio(IV) dicloreto e

tris(2-fenilfenóxi) (pentametilciclopentadienil) titânio(IV), de acordo com o Exemplo de Preparo desta invenção e Exemplos de Preparo Comparativos;

5 a figura 3 mostra um espectro de cromatografia em gel, exibindo a distribuição do peso molecular de um copolímero de etileno-1-octeno sintetizado, utilizando um catalisador de bis(fenilfenóxi) (pentametilciclopentadienil) titânio(IV) cloreto, de acordo com o Exemplo 8 da presente invenção; e

10 a figura 4 mostra o espectro ^{13}C -NMR de um copolímero de etileno-1-octeno (12,9 % de peso 1-octeno) sintetizado, utilizando um catalisador bis(fenilfenóxi) (pentametilciclopentadienil) titânio(IV) cloreto, de acordo com o Exemplo 8 da presente invenção.

Melhor Modo de Conduzir a Invenção

20 Daqui em diante, a presente invenção será descrita com mais detalhes.

M, no catalisador de metal de transição exibido na Fórmula 1 acima, é preferivelmente titânio, zircônio ou háfnio. Além disso, Cp é um ânion de ciclopentadieno ou um derivado do mesmo, o qual forma uma
25 ligação em η^5 com o metal central. De forma mais específica, os exemplos de Cp incluem ciclopentadienil, metilciclopentadienil, dimetilciclopentadienil, tetrametilciclopentadienil, pentametilciclopentadienil,

butilciclopentadienil, sec-butilciclopentadienil, tert-butilmetilciclopentadienil, trimetilsililciclopentadienil, indenil, metilindenil, dimetilindenil, etilindenil, isopropilindenil, fluorenil, metilfluorenil, dimetilfluorenil, etilfluorenil e isopropilfluorenil.

Na definição de R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 e R^9 presente nos ligantes de arilfenóxido, exemplos de átomo de halogênio incluem um átomo de flúor, átomo de cloro, átomo de bromo e átomo de iodo. Além disso, exemplos do grupo C1-C20 de alquila incluem um grupo de metila, um grupo de etila, um grupo de n-propila, um grupo de isopropila, um grupo de n-butila, um grupo de sec-butila, um grupo de tert-butila, um grupo de n-pentila, um grupo de neopentila, um grupo de amila, um grupo de n-hexila, um grupo de n-octila, um grupo de n-decila, um grupo de n-dodecila, um grupo de n-pentadecila, um grupo de n-eicosila e similares e preferíveis exemplos do mesmo incluem um grupo de metila, um grupo de etila, um grupo de isopropila, um grupo de tert-butila e um grupo de amila. Além disso, exemplos um grupo de C1-C20 alquila opcionalmente substituído com pelo menos um átomo de halogênio incluem um grupo de fluorometila, um grupo de di-fluorometila, um grupo de trifluorometila, um grupo de clorometila, um grupo de diclorometila, um grupo de triclorometila, um grupo de bromometila, um grupo de dibromometila, um grupo de tribromometila, um grupo de iodometila, um grupo de diiodometila, um grupo de triiodometila, um grupo de fluoroetila, um grupo de difluoroetila, um grupo de

trifluoroetila, um grupo de tetrafluoroetila, um grupo de pentafluoroetila, um grupo de cloroetila, um grupo de dicloroetila, um grupo de tricloroetila, um grupo de tetracloroetila, um grupo de pentacloroetila, um grupo de bromoetila, um grupo de dibromoetila, um grupo de tribromoetila, um grupo de tetrabromoetila, um grupo de pentabromoetila, um grupo de perfluoropropila, um grupo de per-fluorobutila, um grupo de perfluoropentila, um grupo de perfluorohexila, um grupo de perfluorooctila, um grupo de perfluorododecila, um grupo de perfluoropentadecila, um grupo de perfluoroeicosila, um grupo de per-cloropropila, um grupo de perclorobutila, um grupo de percloropentila, um grupo de perclorohexila, um grupo de perclorooctila, um grupo de perclorododecila, um grupo de percloropentadecila, um grupo de per-cloroeicosila, um grupo de perbromopropila, um grupo de perbromobutila, um grupo de perbromopentila, um grupo de perbromohexila, um grupo de perbromooctila, um grupo de perbromododecila, um grupo de perbromopentadecila, um grupo de perbromoeicosila e similares, preferível sendo um grupo de trifluorometila. Além disso, nos referidos substituintes nos ligantes de arilfenóxido, exemplos do grupo de silila substituídas com C1-C20 alquila incluem um grupo de metilsilila, um grupo de etilsilila, um grupo de fenilsilila, um grupo de dimetilsilila, um grupo de dietilsilila, um grupo de difenilsilila, um grupo de trimetilsilila, um grupo de trietilsilila, um grupo de tri-n-propilsilila, um grupo de triisopropilsilila, um grupo de tri-n-butilsilila, um grupo de tri-sec-butil silila, um

grupo de tri-tert-butilsilila, um grupo de tri-isobutilsilila, um grupo de tert-butildimetilsilila, um grupo de tri-n-pentilsilila, um grupo de tri-n-hexilsilila, um grupo de tri-ciclohexilsilila, um grupo de trifenilsilila e similares, e preferíveis exemplos do mesmo incluem um grupo de trimetilsilila, um grupo de tert-butildimetilsilila e um grupo de trifenilsilila. Exemplos do grupo de arila C6-C30 incluem um grupo de fenila, um grupo de 2-tolila, um grupo de 3-tolila, um grupo de 4-tolila, um grupo de 2,3-xilila, um grupo de 2,4-xilila, um grupo de 2,5-xilila, um grupo de 2,6-xilila, um grupo de 3,4-xilila, um grupo de 3,5-xilila, um grupo de 2,3,4-trimetilfenila, um grupo de 2,3,5-trimetilfenila, um grupo de 2,3,6-trimetilfenila, um grupo de 2,4,6-trimetilfenila, um grupo de 3,4,5-trimetilfenila, um grupo de 2,3,4,5-tetrametilfenila, um grupo de 2,3,4,6-tetrametilfenila, um grupo de 2,3,5,6-tetrametilfenila, um grupo de pentametilfenila, um grupo de etilfenila, um grupo de n-propilfenila, um grupo de isopropilfenila, um grupo de n-butilfenila, um grupo de sec-butilfenila, um grupo de tert-butilfenila, um grupo de n-pentilfenila, um grupo de neopentilfenila, um grupo de n-hexilfenila, um grupo de n-octilfenila, um grupo de n-decilfenila, um grupo de n-dodecilfenila, um grupo de n-tetradecilfenila, um grupo de naftila, um grupo de antracenila e similares, e preferivelmente um grupo de fenila, um grupo de naftila, um grupo de bifenila, um grupo de 2-isopropilfenila, um grupo de 3,5-xilila e um grupo de 2,4,6-trimetilfenila. Além disso, exemplos do grupo de

arilalquila C7-C30 incluem um grupo de benzila, um grupo de
 (2-metilfenila)metila, um grupo de (3-metilfenila)metila, um
 grupo de (4-metilfenila)metila, um grupo de (2,3-
 dimetilfenila)metila, um grupo de (2,4-dimetilfenila)metila,
 5 um grupo de (2,5-dimetilfenila)metila, um grupo de (2,6-
 dimetilfenila)metila, um grupo de (3,4-dimetilfenila)metila,
 um grupo de (4,5-dimetilfenila)metila, um grupo de (2,3,4-
 trimetilfenila)metila, um grupo de (2,3,5-
 trimetilfenila)metila, um grupo de (2,3,6-
 10 trimetilfenila)metila, um grupo de (3,4,5-
 trimetilfenila)metila, um grupo de (2,4,6-
 trimetilfenila)metila, um grupo de (2,3,4,5-
 tetrametilfenila)metila, um grupo de (2,3,4,6-
 tetrametilfenila)metila, um grupo de (2,3,5,6-
 15 tetrametilfenila)metila, um grupo de
 (pentametilfenila)metila, um grupo de (etilfenila)metila, um
 grupo de (n-propilfenila)metila, um grupo de
 (isopropilfenila)metila, um grupo de (n-butilfenila)metila,
 um grupo de (sec-butilfenila)metila, um grupo de (tert-
 20 butilfenila)metila, um grupo de (n-pentilfenila)metila, um
 grupo de (neopentilfenila)metila, um grupo de (n-
 hexilfenila)metila, um grupo de (n-octilfenila)metila, um
 grupo de (n-decilfenila)metila, um grupo de (n-
 tetradecilfenila)metila, um grupo de naftilmetila, um grupo
 25 de antracenilmetila e semelhantes, e um grupo de benzila é
 mais preferível. Além disso, exemplos do grupo de alcóxi C1-
 C20 incluem um grupo de metóxi, um grupo de etóxi, um grupo
 de n-propóxi, um grupo de isopropóxi, um grupo de n-butóxi,

um grupo de sec-butoxi, um grupo de tert-butoxi, um grupo de n-pentilóxi, um grupo de n-hexilóxi, um grupo de n-octilóxi, um grupo de n-dodecilóxi, um grupo de n-pentadecilóxi, um grupo de n-eicosilóxi e similares, e exemplos preferidos dos mesmos incluem um grupo de metóxi, um grupo de etóxi, um grupo de isopropóxi e um grupo de tert-butoxi. Além disso, exemplos do grupo de silóxi substituído com C3-C20 alquila ou C6-C20 arila incluem um grupo de trimetilsilóxi, um grupo de trietilsilóxi, um grupo de tri-n-propilsilóxi, um grupo de triisopropilsilóxi, um grupo de tri-n-butilsilóxi, um grupo de tri-sec-butilsilóxi, um grupo de tri-tert-butilsilóxi, um grupo de triisobutilsilóxi, um grupo de tert-butildimetilsilóxi, um grupo de tri-n-pentilsilóxi, um grupo de tri-n-hexilsilóxi, um grupo de triciclo-hexilsilóxi, um grupo de trifenilasilóxi e similares, e preferivelmente um grupo de trimetilsilóxi, um grupo de tert-butildimetilsilóxi e um grupo de trifenilasilóxi, e esses substituintes podem ser substituídos com pelo menos um átomo de halogênio. Além disso, exemplos do grupo de amido ou grupo de fosfeto possuindo um grupo de hidrocarboneto C1-C20 inclui um grupo de dimetilamino, um grupo de dietilamino, um grupo de di-n-propilamino, um grupo de diisopropilamino, um grupo de di-n-butilamino, um grupo de di-sec-butilamino, um grupo de di-tert-butilamino, um grupo de di-isobutilamino, um grupo de tert-butilisopropilamino, um grupo de di-n-hexilamino, um grupo de di-n-octilamino, um grupo de di-n-decilamino, um grupo de difenilaamino, um grupo de dibenzilaamida, um grupo de metiletilamida, um grupo de

metilfenilaamida, um grupo de benzilhexilamida, um grupo de bistrimetilsililaamina, um grupo de bis-tert-butildimetilsililaamina e similares, e grupos de fosfeto substituídos com o mesmo grupo de alquila conforme utilizado nos grupos de amido exemplificados acima, e os exemplos preferidos do mesmo incluem um grupo de dimetilamina, um grupo de dietilamina e um grupo de difenilaamida. Além disso, exemplos do grupo mercapto C1-C20 incluem metilmercaptano, etilmercaptano, propilmercaptano, isopropilmercaptano, 1-butilmercaptano, isopentilmercaptano e similares, e preferivelmente etilmercaptano e isopropilmercaptano.

Na definição de X no catalisador de metal de transição exibido na Fórmula 1 acima, exemplos de átomo de halogênio incluem um átomo de flúor, um átomo de cloro, um átomo de bromo, um átomo de iodo e similares. Além disso, na definição de X, exemplos do grupo de alquila C1-C20 além do derivado de Cp incluem um grupo de metila, um grupo de etila, um grupo de n-propila, um grupo de isopropila, um grupo de n-butila, um grupo de sec-butila, um grupo de tert-butila, um grupo de n-pentila, um grupo de neopentila, um grupo de amila, um grupo de n-hexila, um grupo de n-octila, um grupo de n-decila, um grupo de n-dodecila, um grupo de n-pentadecila, um grupo de n-eicosila e similares, e preferivelmente um grupo de metila, um grupo de etila, um grupo de isopropila, um grupo de tert-butila e um grupo de amila. Além disso, exemplos do grupo de arilalquila C7-C30 na definição de X incluem um grupo de benzila, um grupo de (2-metilfenila)metila, um grupo de (3-

metilfenila)metila, um grupo de (4-metilfenila)metila, um
 grupo de (2,3-dimetilfenila)metila, um grupo de (2,4-
 dimetilfenila)metila, um grupo de (2,5-dimetilfenila)metila,
 um grupo de (2,6-dimetilfenila)metila, um grupo de (3,4-
 5 dimetilfenila)metila, um grupo de (4,5-dimetilfenila)metila,
 um grupo de (2,3,4-trimetilfenila)metila, um grupo de
 (2,3,5-trimetilfenila)metila, um grupo de (2,3,6-
 trimetilfenila)metila, um grupo de (3,4,5-
 trimetilfenila)metila, um grupo de (2,4,6-
 10 trimetilfenila)metila, um grupo de (2,3,4,5-
 tetrametilfenila)metila, um grupo de (2,3,4,6-
 tetrametilfenila)metila, um grupo de (2,3,5,6-
 tetrametilfenila)metila, um grupo de
 (pentametilfenila)metila, um grupo de (etilfenila)metila, um
 15 grupo de (n-propilfenila)metila, um grupo de
 (isopropilfenila)metila, um grupo de (n-butilfenila)metila,
 um grupo de (sec-butilfenila)metila, um grupo de (tert-
 butilfenila)metila, um grupo de (n-pentilfenila)metila, um
 grupo de (neopentilfenila)metila, um grupo de (n-
 20 hexilfenila)metila, um grupo de (n-octilfenila)metila, um
 grupo de (n-decilfenila)metila, um grupo de (n-
 tetradecilfenila)metila, um grupo de naftilmetila, um grupo
 de antracenilmetila e similares, preferível sendo um grupo
 de benzila. Além disso, exemplos do grupo de alcóxi C1-C20
 25 na definição de X incluem um grupo de metóxi, um grupo de
 etóxi, um grupo de n-propóxi, um grupo de isopropóxi, um
 grupo de n-butóxi, um grupo de sec-butóxi, um grupo de tert-
 butóxi, um grupo de n-pentilóxi, um grupo de n-hexilóxi, um

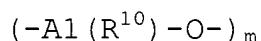
grupo de n-octilóxi, um grupo de n-dodecilóxi, um grupo de n-pentadecilóxi, um grupo de n-eicosilóxi e similares, e exemplos preferidos do mesmo incluem um grupo de metóxi, um grupo de etóxi, um grupo de isopropóxi e um grupo de tert-butóxi. Além disso, exemplos do grupo de silóxi substituído com alquila C3-C20 incluem um grupo de trimetilsilóxi, um grupo de trietilsilóxi, um grupo de tri-n-propilsilóxi, um grupo de triisopropilsilóxi, um grupo de tri-n-butilsilóxi, um grupo de tri-sec-butilsilóxi, um grupo de tri-tert-butilsilóxi, um grupo de triisobutilsilóxi, um grupo de tert-butildimetilsilóxi, um grupo de tri-n-pentilsilóxi, um grupo de tri-n-hexilsilóxi, um grupo de triciclohexilsilóxi e similares, e preferivelmente um grupo de trimetilsilóxi e um grupo de tert-butildimetilsilóxi. Além disso, na definição de X, exemplos do grupo de amido ou grupo de fosfeto possuindo um grupo de hidrocarboneto C1-C20 incluem um grupo de dimetilamino, um grupo de dietilamino, um grupo de di-n-propilamino, um grupo de diisopropilamino, um grupo de di-n-butilamino, um grupo de di-sec-butilamino, um grupo de di-tert-butilamino, um grupo de diisobutilamino, um grupo de tert-butilisopropilamino, um grupo de di-n-hexilamino, um grupo de di-n-octilamino, um grupo de di-n-decilamino, um grupo de difenilaamino, um grupo de dibenzilaamida, um grupo de metiletilamida, um grupo de metilfenilaamida, um grupo de benzilahexilamida, um grupo de bistrimetilsililaamino, um grupo de bis-tert-butildimetilsililaamino e similares, e grupos de fosfeto substituídos com o mesmo grupo de alquila conforme utilizado nos grupos de amido exemplificados acima,

e exemplos preferidos do mesmo incluem um grupo de dimetilamino, um grupo de dietilamino e um grupo de difenilaamida.

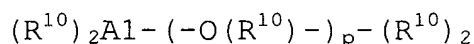
Neste meio tempo, para que o catalisador do metal de transição da Fórmula 1 seja utilizado como um componente catalisador ativo na produção de homopolímeros de etileno ou copolímeros de etileno com um α -comonômero, o catalisador de metal de transição pode agir preferivelmente com um composto de aluminoxano ou um composto de boro como um co-catalisador, o qual pode agir como um contra-íon (ou seja, ânion) que possui uma força de ligação fraca, enquanto cationiza o metal central pela extração do ligante X do complexo de metal de transição.

Como o composto de aluminoxano na presente invenção, um aluminoxano geralmente bem conhecido representado pela Fórmula 2 ou 3 abaixo é principalmente utilizado:

Fórmula 2



Fórmula 3



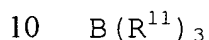
caracterizado pelo fato que R^{10} é um grupo de alquila C1-C20, preferivelmente um grupo de metila ou um grupo de isobutila, e m e p são, cada um de forma independente, uma variação de número inteiro de 5 a 20.

Com relação à razão da mistura entre os dois componentes para a utilização do catalisador inventivo de metal de transição como um catalisador ativo

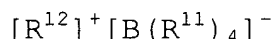
real, a razão molar do metal central: alumínio é preferivelmente 1:20 a 1:10.000, e mais preferivelmente 1:50 a 1:5.000.

Além disso, o composto de boro, o qual pode ser utilizado como um co-catalisador na presente invenção, pode ser selecionado a partir dos compostos representados pelas Fórmulas 4 a 6 abaixo, conforme pode ser observado na Patente Norte-Americana N° 5.198.401:

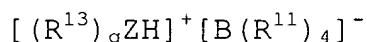
Fórmula 4



Fórmula 5



Fórmula 6



15 caracterizado pelo fato que B é um átomo de boro; R^{11} é um grupo de fenila não substituída ou um grupo de fenila substituída com 3-5 substituintes selecionados de um grupo de alquila C1-C4 e grupo de alcóxi substituído ou não substituído com um átomo de halogênio; R^{12} é um cátion
20 aromático cíclico C5-C7 ou um cátion aromático substituído por alquila, por exemplo, um cátion trifenilametil; Z é um átomo de nitrogênio ou de fósforo; R^{13} é um radical de alquila C1-C4 ou um radical de anilina substituído com dois grupos de alquila C1-C4 em conjunto com um átomo de
25 nitrogênio; e q é um número inteiro de 2 ou 3.

Exemplos preferidos do co-catalisador de boro incluem tris(pentafluorofenila)borano, tris(2,3,5,6-tetrafluorofenila)borano, tris(2,3,4,5-

tetrafluorofenila)borano, tris(3,4,5-trifluorofenila)borano,
 tris(2,3,4-trifluorofenila)borano, fenilabis(pentafluorofenila)borano,
 tetrakis(pentafluorofenila)borato, tetrakis(2,3,5,6-
 tetrafluorofenila)borato, tetrakis(2,3,4,5-tetrafluorofenila)borato,
 5 tetrakis(3,4,5-trifluorofenila)borato, tetrakis(2,2,4-
 trifluorofenila)borato, fenilatrís(pentafluorofenila)borato e
 tetrakis(3,5-bistrifluorometilfenila)borato. Além disso, combinações
 específicas delas incluem ferroceno tetrakis(pentafluorofenila)borato,
 1,1'-dimetilferroceno tetrakis(pentafluorofenila)borato, tetrakis
 10 (pentafluorofenila) borato de prata, trifenilametíl
 tetrakis(pentafluorofenila)borato, trifenilametíl tetrakis(3,5-
 bistrifluorometilfenila)borato, trietilamônio tetrakis(pentafluorofenila)borato,
 tripropilamônio tetrakis(pentafluorofenila)borato,
 tri-n-butilamônio tetrakis(pentafluorofenila)borato, tri(n-
 15 butil)amônio tetrakis (3,5-bistrifluorometilfenila)borato, N,N-
 dimetilanilina tetrakis(pentafluorofenila)borato, N,N-dietilanilina
 tetrakis(pentafluorofenila)borato, N,N-2,4,6-pentametilanilina
 tetrakis(pentafluorofenila)borato, N,N-dimetilanilina
 tetrakis(3,5-bistrifluorometilfenila)borato, diisopropila-
 20 mônio tetrakis(pentafluorofenila)borato, diciclohexilamônio
 tetrakis(pentafluorofenila)borato, trifenilafosfônio tetra-
 kis(pentafluorofenila)borato, tri(metilfenila)fosfônio te-
 trakis(pentafluorofenila) borato, tri(dimetilfenila)fosfônio
 tetrakis (pentafluorofenila)borato e similares, e dentre
 25 eles, trifenilametíl tetrakis(pentafluorofenila) borato,
 N,N-dimetilanilina tetrakis(pentafluorofenila)borato e
 tris(pentafluorofenila)borano são os mais preferíveis.

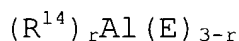
No sistema catalisador que

compreende o co-catalisador de boro, a razão molar do metal central: átomo de boro é preferivelmente 1:0.01 a 1:100, e mais preferivelmente 1:0.5 a 1:5.

O sistema de catalisador de metal de transição, de acordo com a presente invenção, pode, se necessário, compreender uma mistura do referido composto de boro com um composto organoalumínio ou uma mistura do referido composto de boro com o referido aluminoxano. Neste caso, o composto de alumínio é utilizado para remover um composto polar que age como um veneno catalisador em um solvente de reação, mas também pode agir como um agente de alquilação, se X do componente catalisador for halogênio.

O composto de organoalumínio é representado pela Fórmula 7 abaixo:

Fórmula 7



caracterizado pelo fato que R^{14} é um grupo de alquila, possuindo 1 a 8 átomos de carbono, E é um átomo de hidrogênio ou um átomo de halogênio, e 'r' é um número inteiro que varia de 1 a 3.

Exemplos específicos do compostos de organoalumínio, o qual pode ser utilizado na presente invenção, inclui trialquilalumínio, como o trimetilalumínio, trietilalumínio, tripropilalumínio, triisopropilalumínio e trihexilalumínio; tricicloalquilaluminios, como o triciclohexilalumínio e triciclooctilalumínio; cloretos de di-alquilalumínio, como o cloreto de dimetilalumínio, cloreto de dietilalumínio,

cloreto de dipropilalumínio, cloreto de diisobutilalumínio e cloreto de dihexilalumínio; dicloretos de alquilalumínio, como o dicloreto de metilalumínio, dicloreto de etilalumínio, dicloreto de propilalumínio, dicloreto de isobutilalumínio e 5 dicloreto de hexilalumínio; e hidretos de dialquilalumínio, como o hidreto de dimetilalumínio, hidreto de dietilalumínio, hidreto de dipropilalumínio, hidreto de diisobutilalumínio e hidreto de dihexilalumínio; preferivelmente trialquilalumínio e mais preferivelmente trietilalumínio e 10 triisobutilalumínio.

Neste documento, a razão molar do metal central: átomo de alumínio é preferivelmente 1: 0.1-100: 10-1000, e mais preferivelmente 1: 0.5-5: 25-500.

Conforme outro aspecto da 15 presente invenção, o método para a produção de polímeros de etileno utilizando os referidos sistemas de catalisador de metal de transição são conduzidos ao trazer o referido catalisador de metal de transição, o referido co-catalisador e um monômero de etileno, se necessário, um co-monômero de 20 vinila, em contato entre si na presença de um solvente orgânico adequado. Neste caso, os componentes do catalisador e co-catalisador de metal de transição podem ser separadamente acrescentados ao reator. De forma alternativa, uma mistura previamente preparada 25 do mesmo pode ser adicionada ao reator. Neste documento, as condições de mistura, como a ordem de acréscimo, temperatura ou concentração não são especificamente limitadas.

Um solvente orgânico preferido que pode ser utilizado no referido método de produção é um hidrocarboneto C3-C20, e exemplos específicos do mesmo incluem butano, isobutano, pentano, hexano, heptano, octano, 5 isooctano, nonano, decano, dodecano, ciclohexano, metilciclohexano, benzeno, tolueno, xileno e similares.

De forma específica, na produção de polietileno de densidade elevada (HDPE) como um homopolímero de etileno, etileno como um monômero é 10 utilizado sozinho e a pressão do etileno adequado para a presente invenção é preferivelmente 1-1.000 atm, e mais preferivelmente 10-150 atm. Além disso, a polimerização do etileno é conduzida em uma temperatura de 60-300 °C e preferivelmente 80-250 °C.

15 Na produção de um copolímero de etileno com α -olefina, a α -olefina que possui 3 a 18 átomos de carbono pode ser utilizada como um comonômero juntamente com o etileno, e pode preferivelmente ser selecionada a partir de um grupo que consiste em propileno, 20 1-buteno, 1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno, 1-dodeceno, 1-hexadeceno e 1-octadeceno. Mais preferivelmente, o etileno pode ser co-polimerizado com 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno ou 1-deceno. Neste caso, a pressão preferida e a temperatura de polimerização do 25 etileno são as mesmas conforme descritas acima para a produção de polietileno de densidade elevada (HDPE) e um copolímero de etileno produzido de acordo com o método inventivo geralmente possui um conteúdo de etileno de mais

de 60 % de peso, e preferivelmente 75 % de peso. O polietileno de baixa densidade linear (LLDPE), produzido utilizando a α -olefina C4-C10 como um comonômero conforme descrito acima, possui uma densidade que varia de 0,910 g/cc a 0,940 g/cc, e o método inventivo também pode ser aplicado para a produção de polietileno de baixa densidade ou densidade ultra baixa (VLDPE ou ULDPE) que possui uma densidade de menos de 0,910 g/cc. Além disso, na produção de um homopolímero ou copolímero de etileno, de acordo com a presente invenção, o hidrogênio pode ser utilizado como um agente para o controle do peso molecular do polímero, e o polímero geralmente possui o peso molecular médio (Mw) de 50.000-500.000 g/mol.

Pelo fato de o sistema catalisador sugerido na presente invenção estar presente na forma homogênea em um reator, ele é preferivelmente utilizado em um processo de polimerização de solução, o qual é conduzido em uma temperatura superior ao ponto de fusão do polímero relevante. No entanto, conforme revelado na Patente Norte-Americana N° 4.752.597, um sistema catalisador heterogêneo formado ao suportar o referido catalisador e co-catalisador de metal de transição em um suporte de óxido de metal poroso também pode ser utilizado em um processo de polimerização de suspensão ou processo de polimerização de fase de vapor.

Modo para a Invenção

Daqui em diante, a presente invenção será descrita em detalhes com relação aos exemplos,

mas esses exemplos não devem ser interpretados de forma a limitar o escopo da presente invenção.

A menos que de outra forma especificado, todos os experimentos para os ligantes de
5 sintetização e catalisadores foram conduzidos utilizando o Schlenk Padrão ou técnicas de porta-luvas em uma atmosfera de nitrogênio, e os solventes orgânicos utilizados em reações foram refluxados na presença de um metal de sódio e benzofenona para remover a água, e destilados logo antes do
10 uso. A análise de H-NMR dos ligantes sintetizados e catalisadores foi realizada utilizando a espectroscopia Varian Oxford 300 MHz em temperatura ambiente. O peso molecular dos compostos catalisadores sintetizados foi medido utilizando Quatro micro MS (Micromass) em uma fonte
15 de ionização do modo APCI em uma taxa de fluxo de efusão direta de 20 ml/min.

O ciclohexano do solvente de polimerização foi utilizado após ter removido de forma suficiente a água, o oxigênio e outras substâncias venenosas
20 catalíticas deste ponto em diante, ao passá-lo por uma coluna compactada com o gel sílica, peneira molecular 5A e alumínio ativado e borbulhando-o com nitrogênio de pureza elevada. Os polímeros produzidos foram analisados da forma a seguir.

25 1. Índice de fundição (MI)

Isto foi medido de acordo com ASTM D 2839.

2. Densidade

Esta foi medida utilizando uma

luna com graduação de densidade de acordo com ASTM D 1505.

3. Análise do ponto de fusão (T_m)

O ponto de fusão foi medido utilizando o Dupont DSC2910 com uma taxa de aquecimento de 10°C/min em atmosfera de nitrogênio.

4. Peso molecular e distribuição do peso molecular.

A medida foi conduzida utilizando PL210 GPC equipado com PL misturado a BX2 + pré resfriado a 135°C em uma taxa de 1.0 ml/min na presença do solvente 1,2,3-triclorobenzeno. Um padrão de poliestireno PL foi utilizado para calibrar o peso molecular.

5. Conteúdo (%) de α -olefina no copolímero.

Este foi medido utilizando um espectrômetro Bruker DRX500 FT-NMR a 125 MHz em uma mistura de solvente de 1,2,4-triclorobenzeno/ C_6D_6 (7/3 peso/peso) a 120°C em modo ^{13}C -NMR (ver Rinaldi, P.L., Macromoléculas, 2001, 34, 4757).

Preparação exemplo 1: Síntese do 2-fenil-4-fluorofenol

Foi adicionado 2-bromo-4-fluorofenol (4,16 g, 20.32 mmol, Aldrich) no balão, e o nitrogênio foi introduzido a isso. Acetato de paládio (0.22g, 1.02 mmol), Fosfato de potássio (21.00g, 91.19 mmol), Ácido fenilborônico (2.97g, 24.36 mmol) e trifenilfosfina (0.80 g, 3.06 mmol) foram adicionados no balão. DME (32 ml) e água destilada (8 ml) foram adicionados, seguido por agitação. A mistura foi aquecida a 50°C e então agitada por 6 horas. Após a reação ser completada, o produto da reação foi resfriado a temperatura ambiente, e a camada orgânica foi

separada com cloreto de amônio dietiléter (10 ml x 3) e água destilada. Então, sulfato de magnésio foi adicionado à camada orgânica recolhida/coletada, seguido por agitação durante 30 minutos. A mistura foi filtrada e tratada para remoção de material volátil, assim o material obtido foi resfriado a -78°C seguido por adição lenta de borontribrometo (30.48 ml, 1.0 M em cloreto de metileno Aldrich) gotas. Após completar a adição, a mistura foi mantida naquela temperatura por 1 hora, e então aquecida à temperatura ambiente e agitada por 12 horas. Então, a camada orgânica foi separada com cloreto de amônio dietiléter (10 ml x 3) e água destilada a partir do material obtido. Subsequentemente, o sulfato de magnésio foi adicionado à camada orgânica recolhida/coletada, seguida por agitação durante 30 minutos. Após filtração, remover os componentes voláteis, e o resíduo foi passado através de coluna de cromatografia de sílica gel, utilizando uma mistura de solvente de hexano e cloreto de metileno (1.5:1) como a fase móvel. A partir da mistura obtida, componentes voláteis foram removidos até rendimento 3.76g de 2-fenil-4-fluorofenol como sólido branco.

Rendimento: 98%, $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ = 1.54 (s, 15H), 6.92-7.52 (m, 8H)

Preparação exemplo 2: Síntese do cloreto de titânio (IV) bis (pentametilciclopentadienil) (2-fenil-4-fluorofenóxi).

Após 1,90 g (10,09 mmol) de 2-fenil-fluorofenol foi dissolvido com 80 ml de dietiléter, 4.8 ml de butil lítio (2,5 M solução de hexano) foi

vagarosamente adicionada gota a gota a 0°C. Após reagir por 5 horas a temperatura ambiente, a solução de tricloro (penta metilciclopentadienil) titânio (IV) (1,64 g, 5,5 mmol) em 10 ml de dietiléter foi vagarosamente adicionada gota a gota a - 78°C. Deste modo o material foi agitado por 12 horas a temperatura ambiente seguido por filtração, e então os componentes voláteis foram removidos por recristalização com mistura de solução de tolueno/hexano a - 35°C até rendimento 2,54 g de um sólido de cor laranja.

10 Rendimento: 85%, $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6) δ = 1,46 (s, 15H), 6,65-7.57 (m, 8H)

Preparação exemplo 3: Síntese do fenol 2-(4-trifluorometilfenil)

4- trifluorometilbromobenzeno
15 (4,57 g, 20,32 mmol, Aldrich) foi adicionado ao balão, e então o nitrogênio foi introduzido. Acetato de paládio (0,22 g, 1,02 mmol), fosfato de potássio (21,00 g, 91,19 mmol), 2-ácido borônico 2-metóxi (3,71 g, 20,32 mmol, Aldrich) e trifenilfosfina (0,80 g, 3,06 mmol) foram adicionados no
20 balão. DME (32 ml) e água destilada (8 ml) foram adicionados, seguidos por agitação. A mistura foi aquecida a 50°C e então agitada por 6 horas. Depois de completada a reação, o produto da reação foi resfriado a temperatura ambiente, e a camada orgânica foi separada com de cloreto de amônio
25 dietiléter (10 ml x 3) e água destilada. Então, sulfato de magnésio foi adicionado à camada orgânica recolhida/coletada, seguido por agitação durante 30 minutos. A mistura foi filtrada e tratada para remoção de material volátil. Deste

modo o material obtido foi introduzido ao balão seco seguido por ser dissolvido com cloreto de metileno. Após a temperatura da mistura ser abaixada para -78°C seguido por adição lenta de borontribrometo (30,48 ml, 1,0 M em cloreto de metileno Aldrich) gotas. Após completar a adição, a 5 mistura foi mantida naquela temperatura por 1 hora, e então aquecida à temperatura ambiente e agitada por 12 horas. Então, a camada orgânica foi separada com cloreto de amônio dietiléter (10 ml x 3) e água destilada a partir do material 10 obtido. Subsequentemente, o sulfato de magnésio foi adicionado à camada orgânica recolhida/coletada, seguida por agitação durante 30 minutos. Após filtração, remover os componentes voláteis, e o resíduo foi passado através de coluna de cromatografia de sílica gel utilizando uma mistura 15 de solvente de hexano e cloreto de metileno (2:1) como a fase móvel. A partir da mistura obtida, componentes voláteis foram removidos até rendimento 4,55g fenol 2-(4-trifluorometilfenil) como sólido branco.

Rendimento: 90%, $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ = 1,54 (s, 15H), 6,58-7,75 (m, 8H) 20

Preparação exemplo 4: Síntese do cloreto de titânio (IV) bis (pentametil ciclopentadienil) (2-(4-fluorometil) fenil) fenóxi)

Após 2,42 g (10,16 mmol) de 2- 25 fenil-fluorofenol foi dissolvido com 80 ml de dietiléter, 4,8 ml de butil lítio (2,5 M de solução de hexano) foi vagorosamente adicionada gota a gota a 0°C . Após reação durante 5 horas a temperatura ambiente, a solução titânio

(IV) tricloro (penta metilciclopentadienil) (1,64 g, 5,5. mmol) em 10 ml de dietiléter foi vagorosamente adicionada gota a gota a - 78°C. Deste modo o material obtido foi agitado por 12 horas seguido por filtração, e então os

5 componentes voláteis foram removidos seguidos por recristalização com mistura de solução de tolueno/hexano a - 35°C até rendimento 2,88 g de um sólido de cor laranja.

Rendimento: 82%, $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6) δ = 1,59 (s, 15H), 6,95-7,85 (m, 8H)

10 Preparação exemplo 5: Síntese de cloreto de titânio (IV) bis (2-fenilfenóxi) (pentametilciclopentadienil)

2-metilfenol (1,72 g, 10,1 mmol, Aldrich, 99%) foi adicionado ao balão seco, no qual foi dissolvido em 40 ml de tolueno e então resfriado a 0°C

15 com agitação. A solução, N-butil lítio (4,8 ml, 2,5 M de solução de hexano, Aldrich) foi vagorosamente adicionada gota a gota. Após completar a adição, a mistura foi mantida naquela temperatura por 1 hora, e então aquecido à temperatura ambiente e agitado por 12 horas. Após a

20 temperatura da mistura foi diminuída a 0°C, uma solução de tricloreto de titânio pentametilciclopentadienil (1,64 g, 5,5 mmol) em 10 ml de tolueno foi vagorosamente adicionada gota a gota. Após completar a adição, a mistura foi mantida a temperatura ambiente, e então aquecida à temperatura

25 ambiente e agitada por uma hora adicional. A temperatura do reator foi elevada a 90°C, seguida por reação durante 12 horas. A mistura obtida foi filtrada, tratada para remoção do material volátil, e recristalizada com uma mistura de

5

Massa (modo APCI, m/z) : 558.

Preparação exemplo 6: Síntese do fenol 4-metil-2-(2'-isoprofenil)

10

15

20

25

aquecida à temperatura ambiente e permitida reagir por 12 horas. Após completar a reação, a camada orgânica foi separada com dietiléter (10 ml x 3) e água, a camada orgânica recolhida/coletada foi seca e tratada sob pressão

5 reduzida para remoção dos componentes voláteis, e o resíduo foi purificado utilizando coluna cromatográfica de sílica gel em uma mistura de solvente de hexano e cloreto de metileno (1,5:1), até rendimento 4,32 g de fenol 4-metil-2,6-(2'-isoprofenil) como um sólido branco.

10 Rendimento: 93%, $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ = 1,10-1,21 (q, 6H), 2,33 (s, 3H), 2,91 (m, 1H), 4,63 (s, 1H) 6,87-7,51 (m, 7H) ppm.

Preparação exemplo 7: Síntese do cloreto de titânio (IV) bis(4-metil-2-(2'isopropilfenil) fenóxi) pentametilciclopentadienil)

15 Fenol 4-metil-2-(2'-isopropilfenil) (2g, 8,8 mmol) e hidreto de sódio (636 mg, 26,5 mmol) foram dissolvidos em 20 ml de tolueno e então deixada reagir sob refluxo durante 4 horas. Deste modo, a solução de reação foi resfriada a temperatura ambiente, após o qual uma

20 solução de tricloreto de titânio (IV) (pentametilciclopentadienil) (1,15 g, 4,0 mmol) em 5 ml de tolueno foi vagarosamente adicionado gota a gota, e a mistura foi deixada para reagir sob refluxo. Após completar a reação, o produto da reação foi tratado para remover o

25 material volátil, lavado com hexano purificado, recristalizado com hexano a - 35°C, filtrado, e seco sob pressão reduzida, até rendimento 1,65 g de um sólido de cor laranja.

Rendimento: 61%, $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6) δ = 0,96-1,07 (m, 6H), 1,54 (s, 15H), 1,72 (s, 3H), 2,76 (m, 1H), 6,76-7,27 (m, 7H) ppm.

Massa (modo APCI, m/z): 670.

Exemplo 1

5 Em um reator de 500 ml de aço inoxidável que foi suficientemente seco e então carregado com nitrogênio, 300 ml de n-heptano foi adicionado e 0,5 ml de uma solução de 200 mM triisobutilalimínio (Aldrich) em n-heptano foi então adicionada. Então, após a temperatura do reator ser elevado a 140°C, 0,2 ml do cloreto de titânio (IV) bis (pentametilciclopentadienil) (2-feno-4-fluorofenóxi) (5 mM de solução de tolueno) sintetizado na Preparação exemplo 2 e 0,3 ml de solução de tolueno de borato 5 mM trifenil-metilínio tetracis (pentafluorofenil) 15 (99%, Boulder Scientific) foram sequencialmente adicionados no reator. Então, o reator foi carregado com etileno até a pressão dentro do reator atingir 30 kg/cm². Dez minutos após o início da reação, 10 ml de etanol contendo 10% volume de solução de ácido hidrocloreídrico aquoso foi adicionado até 20 terminar a polimerização. Deste modo, o produto da polimerização foi agitado em 1500 ml de etanol durante 4 horas, e o produto da reação foi filtrado e separado.

O produto da reação recolhido/coletado foi seco em forno a vácuo a 60°C por 8 25 horas, até rendimento 10,5 g de um polímero. O polímero apresentou um ponto de fusão de 138.0°C, índice de fusão de menos que 0,017 g/10 min, e quando analisado utilizando cromatografia em gel, mostrou um peso molecular de peso

médio (Mw) de 256,300 g/mol e uma distribuição de peso molecular (Mw/Mn) de 2,25.

Exemplo 2

Em um reator de 500 ml de aço
5 inoxidável que foi suficientemente seco e então carregado com nitrogênio, 300 ml de n-heptano foi adicionado e 0,5 ml de uma solução de 200 mM triisobutilalimínio (Aldrich) em n-heptano foi então adicionada. Então, após a temperatura do reator ser elevado a 140°C, 0,2 ml do cloreto de titânio
10 (IV) bis (pentametilciclopentadienil) ((2-(4-trifluorometil) fenil) fenóxi) (5 mM de solução de tolueno) sintetizado na Preparação exemplo 4 e 0,3 ml de solução de tolueno de borato 5 mM trifenil-metilínio tetracis (pentafluorofenil) (99%, Boulder Scientific) foram sequencialmente adicionados
15 no reator. Então, o reator foi carregado com etileno até a pressão dentro do reator atingir 30 kg/cm². Dez minutos após o início da reação, 10 ml de etanol contendo 10% volume de solução de ácido hidrocloreídrico aquoso foi adicionado até terminar a polimerização. Deste modo, o produto da
20 polimerização foi agitado em 1500 ml de etanol durante 4 horas, e o produto da reação foi filtrado e separado. O produto da reação coletado foi seco em forno a vácuo a 60°C por 8 horas, até rendimento 10,6g de um polímero. O polímero apresentou um ponto de fusão de 137,0°C, índice de fusão de
25 menos que 0,023 g/10 min, e quando analisado utilizando cromatografia em gel, mostrou um peso molecular de peso médio (Mw) de 213,400 g/mol e uma distribuição de peso molecular (Mw/Mn) de 2,33.

Exemplo 3

Em um reator de 500 ml de aço inoxidável que foi suficientemente seco e então carregado com nitrogênio, 300 ml de ciclohexano foi adicionado e 0,5 ml de uma solução de 200 mM triisobutilalimínio (Aldrich) em ciclohexano foi então adicionado. Então, após a temperatura do reator ser elevado a 140°C, 0,2 ml do cloreto de titânio (IV) bis (2-fenilfenóxi)(pentametilciclopentadienil) (5 mM de solução de tolueno) sintetizado na Preparação exemplo 5 e 0,3 ml de solução de tolueno de borato 5 mM trifenilmetianilínio tetracis (pentafluorofenil) (99%, Boulder Scientific) foram sequencialmente adicionados no reator. Então, o reator foi carregado com etileno até a pressão dentro do reator atingir 30 kg/cm². Então, o etileno foi continuamente alimentado dentro do reator até ser polimerizado. Um minuto após o início da reação, a temperatura dentro do reator alcançou um pico de temperatura de 164°C, e após 10 minutos, 10 ml de etanol contendo 10% volume de solução de ácido hidrocloreídrico aquoso foi adicionado até terminar a polimerização. Deste modo, o produto da polimerização foi agitado em 1500 ml de etanol durante 4 horas, e o produto da reação foi filtrado e separado. O produto da reação recolhido/coletado foi seco em forno a vácuo a 60°C, até rendimento 11,4 g de um polímero. O polímero apresentou um índice de fusão de menos que 0,001 g/10 min, e quando analisado utilizando cromatografia em gel, mostrou um peso molecular de peso médio (Mw) de 303,000 g/mol e uma distribuição de peso molecular (Mw/Mn) de 3,37.

Exemplo 4

A polimerização do etileno foi conduzida a 140° C da mesma maneira que o Exemplo 3, exceto que 1,0 ml de uma solução de tolueno de 100 mM modificou metilaluminoxano (Akzo Nobel, modificou MAO-7, 7% wt, solução de alumínio Isopar) foi utilizada no lugar de triisobutilalimínio. Como resultado, um pico de temperatura da solução da reação foi 176°C, e 14,9 g de um polímero foi obtido. O polímero apresentou um índice de fusão de 0,10 g/10 min, e quando analisado utilizando cromatografia em gel, apresentou um peso molecular de peso médio (Mw) de 186,000 g/mol e uma distribuição molecular (Mw/Mn) de 2,4.

Exemplo 5

A polimerização do etileno foi realizada da mesma maneira que o Exemplo 3, exceto que a temperatura de iniciação da polimerização foi 80°C. Como resultado, o pico da temperatura da solução da reação alcançou 133°C, e 25,4 g de um polímero foi obtido. O índice de fusão do polímero não era mensurável, e quando analisado utilizando cromatografia em gel, o polímero apresentou um peso molecular de peso médio (Mw) de 343,000 g/mol e uma distribuição de peso molecular (Mw/Mn) de 3,9.

Exemplo 6

A polimerização do etileno foi realizada da mesma maneira que no Exemplo 4, exceto que o cloreto de titânio (IV) bis (4-metil-2-(2'-isopropilfenil) fenóxi) (pentametilciclopentadienil) sintetizado na Preparação exemplo 7, foi utilizado como o componente

catalítico. Como resultado, um pico de temperatura de 176°C foi alcançado e 13,6 g de um polímero foi obtido. O índice de fusão do polímero não é mensurável, e quando analisado por cromatografia em gel, o polímero apresentou um peso molecular de peso médio (M_w) de 299,000 g/mol e uma distribuição de peso molecular (M_w/M_n) de 3,6.

Exemplo 7

A polimerização do etileno foi realizada da mesma maneira que o Exemplo 6, exceto que a temperatura de iniciação da polimerização foi de 80°C. Como resultado, um pico de temperatura de 129°C foi alcançado e 26,2 g de um polímero foi obtido. O índice de fusão do polímero não é mensurável, e quando analisado por cromatografia em gel, o polímero apresentou peso molecular de peso médio (M_w) de 587,000 g/mol e uma distribuição de peso molecular (M_w/M_n) de 4,7.

Exemplo 8

A copolimerização do etileno com 1-octeno foi realizada utilizando uma aparelhagem de polimerização contínua em alta temperatura. Todos os materiais iniciais da reação, incluindo um catalisador, um solvente de reação e monômeros, foram continuamente alimentados no reator por meio de uma bomba de medição, e a remoção de monômeros não reagentes a partir do produto de reação polimerizada e a recuperação do polímero foram também continuamente realizados. Como o solvente de polimerização, o ciclohexano foi utilizado, e os materiais iniciais foram alimentados no reator sob as seguintes condições de taxa de

fluxo: uma taxa de fluxo de solução total de 5,0 kg/hr, uma taxa de fluxo de etileno de 04. kg/hr, e uma taxa de fluxo de 1-octeno de 0,08 kg/hr. Também, o reator foi mantido a uma pressão de 110 kg/cm² e uma temperatura de 150°C. Como o catalisador, cloreto de titânio (IV) bis (2-fenilfenóxi) (pentametilciclopentadienil) (solução de tolueno 0,7 mM), sintetizado na Preparação exemplo 5, foi alimentado em uma taxa de fluxo de 30 mmol Ti/hr, e como o co-catalisador, uma solução de tolueno de borato 3,2 mM trifenil-metilanilínio tetracis (pentafluorofenil) (99%, Boulder Scientific) foi alimentada em uma taxa de fluxo de 60 mmol/hr. Como um agente para remoção de impurezas no reator e para alquilação o catalisador, uma solução de tolueno de 31,5 mM modificou metilaluminoxano-7 (Akzo Nobel, modificou MAO-7, 7% wt, solução de alumínio Isopar) foi alimentada no reator em uma taxa de fluxo de 0,45 mmol/hr após entrar em contato com o catalisador. Para o efluente do produto da reação, ácido pelargônico foi adicionado em uma taxa de fluxo de 5,2 mmol/hr para inativar o catalisador, e monômeros não reagentes e o solvente, foram removidos, rendendo um polímero. A conversão para o polímero de etileno foi 95% como medido por cromatografia gasosa, e a atividade do catalisador foi 12,7 kg-PE/mmol-Ti. Os resultados da análise para o polímero mostraram que o polímero apresentou um índice de fusão de 2,5 g/10 min, um ponto de fusão de 108°C, e uma densidade de 0,909. Como mostrado nas Figuras 3 e 4, o polímero apresentou um conteúdo de 1-octeno de 12,9 wt%, e quando analisado utilizando cromatografia em gel, ele

apresentou um peso molecular de peso médio (M_w) de 94,000 g/mol e uma distribuição de peso molecular (M_w/M_n) de 2,3.

Exemplo 9

A copolimerização do etileno com 1-octeno foi realizada em um reator contínuo a 150°C da mesma maneira que o Exemplo 8, exceto que o cloreto de titânio (IV) bis(4-metil-2-(2'-isopropilfenil) fenóxi) (pentametilciclopentadienil) sintetizado na Preparação exemplo 7 foi utilizado como um componente catalisador. A conversão para o polímero de etileno foi 92% como medido utilizando cromatografia gasosa, e a atividade do catalisador foi 12,2 Kg-PE/mmol-Ti. As análises do resultado para o polímero mostraram que o polímero apresentou um índice de fusão de 1,5 g/10 min, um ponto de fusão de 108°C, uma densidade de 0,910, e um conteúdo de 1-octeno de 12,2 %wt. Quando analisado utilizando cromatografia em gel, o polímero apresentou um peso molecular de peso médio (M_w) de 110,000 g/mol e uma distribuição de peso molecular (M_w/M_n) de 3,2

Comparativo da Preparação exemplo 1: Síntese do dicloreto de titânio (IV) (2-metilfenóxi) (pentametilciclopentadienil)

0.86 g (5,1 mmol) de 2-metilfenol (Aldrich, 99%) foi dissolvido em 40 ml de tolueno, e 2,4 ml de butillítio (2,5 M de solução de hexano) foi vagorosamente adicionado gota a gota. A mistura da solução foi reagida à temperatura ambiente por 12 horas, e uma solução de tricloreto de titânio (IV) (pentametilciclopentadienil) (1,64 g, 5,5 mmol) em 10 ml de

tolueno foi vagorosamente adicionado gota a gota a solução da reação a 0°C. A solução da reação foi agitada a temperatura ambiente por 12 horas, filtrada, tratada para remoção do material volátil, e recristalizada com uma
 5 solução misturada de tolueno e hexano a - 35°C, assim obtendo 1,64 g de um sólido vermelho. O voltamograma cíclico do catalisador assim preparado é mostrado na Figura 2.

Rendimento: 85%, $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6) δ = 1,68 (s, 15H), 6,82-7,26 (m, 9H) ppm.

10 Comparativo da Preparação exemplo 2: Síntese do titânio (IV) tris (2-fenilfenóxi)-(pentametilciclopentadienil)

2,58 g (15.2 mmol) de 2-fenilfenol (Aldrich, 99%) foi dissolvido em 40 ml de tolueno, e 7,2 ml de butillítio (2,5 M de solução de hexano) foi
 15 vagorosamente adicionada gota a gota. A solução foi reagida à temperatura ambiente por 12 horas, após a qual a solução de tricloreto de titânio (IV) (pentametilciclopentadienil) (1,64 g, 5,5 mmol) em 10 ml de tolueno foi vagorosamente adicionado gota a gota a 0°C. Após a mistura ser agitada sob
 20 refluxo de tolueno por 12 horas, o material agitado foi abaixado à temperatura ambiente, filtrado, tratado para remoção do material volátil, e recristalizada com um a solução de mistura de tolueno e hexano a - 35°C, assim obtendo 3,5 g de um sólido amarelo. O voltamograma
 25 cíclico do catalisador assim preparado é mostrado na Figura 2.

Rendimento: 94%, $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6) δ = 1,43 (s, 15H), 6,82-7.26 (m, 9H) ppm.

Comparativo da Preparação do exemplo 3: dicloreto de titânio
 (IV) (4-metil-2-(2'-isopropilfenil) fenóxi)
 (pentametilciclopentadienil)

4-metil-2-(2'-isopropilfenil)

5 fenol (1 g, 4.4 mmol) sintetizado na Preparação exemplo 6 e
 hidreto de sódio (3, 18 mg, 13,25 mmol) foram dissolvidos em
 10 ml de tolueno e então reagido sob refluxo por 4 horas.
 Após o resfriamento a temperatura ambiente a solução da
 reação, a solução de titânio (IV) (tricloro)
 10 (pentametilciclopentadienil) (1,15 g, 4,0 mmol) em 5 ml de
 tolueno foi vagarosamente adicionado gota a gota a solução
 da reação, e a mistura foi reagida sob refluxo por 24 horas.
 Após completar a reação, o produto da reação foi tratado
 para remoção do material volátil, lavado com pentano
 15 purificado, e recristalizado com pentano a - 35°C. O
 material recristalizado foi filtrado e seco sob pressão
 reduzida, até rendimento 1,53 g de um sólido vermelho.

Rendimento: 94%, $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6) δ = 0,96-1.07 (m, 6H), 1,76
 (s, 15H), 1,89 (s, 3H), 2,99 (m, 1H), 6,85-7.37 (m, 7H) ppm.

20 Comparativo da Preparação exemplo 4: Síntese do titânio (IV)
 tris (4-metil-2-(2'-isopropilfenil) fenóxi) (pentametil
 ciclopentadienil)

4-metil-2-(2'-isopropilfenil) fenol (3 g, 13,2 mmol)
 sintetizado e hidreto de sódio (954 mg, 39,75 mmol) foram
 25 dissolvidos em 20 ml de tolueno e então reagido sob refluxo
 por 4 horas. Após resfriamento da solução da reação a
 temperatura ambiente, a solução de titânio (IV) (tricloro)
 (pentametilciclopentadienil) (1,15 g, 4,0 mmol) em 5 ml de

tolueno foi vagarosamente adicionada gota a gota à solução da reação, e a mistura foi reagido sob refluxo por 24 horas. Após completar a reação, o produto da reação foi tratado para remoção do material volátil, lavado com pentano
5 purificado, e recristalizado com pentano a - 35°. O material recristalizado foi filtrado e seco sob pressão reduzida, ate rendimento 1,92 g de um sólido vermelho.

Rendimento: 57%, $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6) δ = 0,96-1,07 (m, 6H), 1,44 (s, 15H), 1,52 (s, 3H), 2,62 (m, 1H), 6,76-7,27 (m, 7H) ppm.

10 Comparativo exemplo 1

A polimerização do etileno foi realizada a 140°C da mesma maneira que o exemplo 3, exceto que dicloreto de titânio (IV) (2-fenilfenóxi) (pentametilciclopentadienil) (5 mM de solução de tolueno),
15 sintetizado no Comparativo da Preparação exemplo 1, foi utilizado. Como resultado, o pico da temperatura de 157°C foi alcançado, e 9,2 g de um polímero foi obtido. O polímero apresentou um ponto de fusão de 130,3°C e um índice de fusão de menos que 0,001 g/10 min, e, quando analisado utilizando
20 cromatografia em gel, ele apresentou um peso molecular de peso médio (Mw) de 246,000 g/mol e uma distribuição de peso molecular de (Mw/Mn) de 3,6.

Comparativo do exemplo 2

A polimerização do etileno foi
25 realizada a 140°C da mesma maneira que o Comparativo do exemplo 1, exceto que 1,0 ml de uma solução de tolueno de 100 mM modificou aluminóxano-7 (Akzo Nobel, modificou MAO-7, 7%wt solução de alumínio Isopar) foi adicionada no lugar de

triisobutil alumínio. Como resultado, um pico de temperatura de 163°C foi alcançado, e 7,4 g de um polímero foi obtido. O polímero apresentou um índice de fusão de 0,001 g/10 min, e quando analisado por cromatografia em gel, ele apresentou um

5 peso molecular de peso médio (Mw) de 197,000 g/mol e uma distribuição de peso molecular (Mw/Mn) de 2,2.

Comparativo do exemplo 3

A polimerização do etileno foi realizada da mesma maneira que o Comparativo do exemplo 1,

10 exceto que a temperatura de iniciação da polimerização foi 80°C. Como resultado, um pico de temperatura de 119°C foi alcançado e 11,3 g de um polímero foi obtido. O polímero apresentou um índice de fusão de 0,001 g/10 min, e quando analisado por cromatografia em gel, ele apresentou um peso

15 molecular de peso médio (Mw) de 264,000 g/mol e uma distribuição de peso molecular (Mw/Mn) de 4,5.

Comparativo do exemplo 4

A polimerização do etileno foi realizada a 140°C da mesma maneira que o Comparativo do

20 exemplo 1, exceto que 0,2 ml de titânio (IV) tris (2-fenilfenóxi) (pentametilciclopentadienil) (5 mM de solução de tolueno) sintetizada no Comparativo da Preparação do exemplo 2 foi utilizado um componente catalisador. Como resultado, um pico de temperatura de 156°C foi alcançado, e

25 8,5 g de um polímero foi obtido. O polímero apresentou um ponto de fusão de 131,0°C, e o índice de fusão de não mensurável. Quando analisado por cromatografia em gel, o polímero apresentou um peso molecular de peso médio (Mw) de

228,000 g/mol e uma distribuição de peso molecular (M_w/M_n) de 2,9.

Comparativo do exemplo 5

A polimerização do etileno foi realizada da mesma maneira que o Comparativo do exemplo 4, exceto que a temperatura de iniciação da polimerização foi 80°C. Como resultado, um pico de temperatura de 127°C foi alcançado e 14,3 g de um polímero foi obtido. O índice de fusão do polímero não foi mensurável, e quando analisado por cromatografia em gel, o polímero apresentou um peso molecular de peso médio (M_w) de 297,000 g/mol e uma distribuição de peso molecular (M_w/M_n) de 5,6.

Comparativo do exemplo 6

A polimerização do etileno foi realizada a 140°C da mesma maneira que o Comparativo do exemplo 2, exceto que 0,2 ml de dicloreto de titânio (IV) 4-metil-2-(2'-isopropilfenil)fenóxi (pentametilciclopentadienil) sintetizado no Comparativo da Preparação do exemplo 3 foi utilizado um catalisador. Como resultado, um pico de temperatura de 150°C foi alcançado, e 6,0 g de um polímero foi obtido. O polímero apresentou um índice de fusão de menos de 0,05 g/10 min, e, quando analisado por cromatografia em gel, o polímero apresentou um peso molecular de peso médio (M_w) de 214,000 g/mol e uma distribuição de peso molecular (M_w/M_n) de 2,5.

Comparativo do exemplo 7

A polimerização do etileno foi realizada da mesma maneira que o Comparativo do exemplo 6,

exceto que a temperatura de iniciação da polimerização foi 80°C. Como resultado, um pico de temperatura de 108°C foi alcançado e 14,3 g de um polímero foi obtido. O polímero apresentou um índice de fusão de menos de 0,001 g/10 min, e, quando analisado por cromatografia em gel, o polímero apresentou um peso molecular de peso médio (Mw) de 673,000 g/mol e uma distribuição de peso molecular (Mw/Mn) de 2,8.

Comparativo do exemplo 8

A polimerização do etileno foi realizada a 140°C da mesma maneira que o exemplo 2, exceto que 0,2 ml do titânio (IV) (tris(4-metil-2-(2'-isopropilfenil) fenóxi) (pentametilciclopentadienil) (5 mM de solução de tolueno), sintetizado no Comparativo da Preparação exemplo 4, foi utilizado como o catalisador. Como resultado, o pico da temperatura de 156°C foi alcançado, e 5,8 g de um polímero foi obtido. O polímero apresentou um índice de fusão de menos de 0,03 g/10 min, e, quando analisado utilizando cromatografia em gel, ele apresentou um peso molecular de peso médio (Mw) de 205,000 g/mol e uma distribuição de peso molecular de (Mw/Mn) de 2,7.

Comparativo do exemplo 9

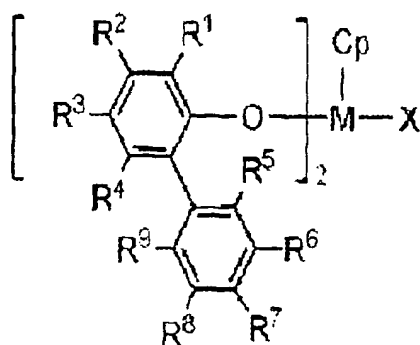
A polimerização do etileno foi realizada da mesma maneira que o Comparativo do exemplo 1, exceto que 0,2 ml do titânio (IV) (trimetil) (pentametilciclopentadienil) (97%, Strem, 5 mM de solução de tolueno), foi utilizado como um catalisador, assim obtendo 1,1 g de um polímero. O polímero apresentou um índice de fusão de menos de 0,16 g/10 min, e, quando

REIVINDICAÇÕES

1. "SISTEMA CATALÍTICO DE BIS-ARILARILOXI PARA A PRODUÇÃO DE HOMOPOLÍMEROS DE ETILENO OU COPOLÍMEROS DE ETILENO COM ALFA-OLEFINAS", compreendendo um catalisador de metal de transição bis-arilarioxi mostrado na

5 Fórmula 1, que é composto de um derivado ciclopentadieno ao redor do metal de transição e dois ligandos ariloxido substituídos com derivados arila na posição orto, os ligandos não sendo pontes um para o outro:

Fórmula 1



10 caracterizado pelo fato de que M é um metal de transição do grupo-IV na tabela periódica, Cp é ciclopentadienil ou um derivado dele, no qual pode formar uma ligação η^5 com o metal central; R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 e R^9 nos ligandos arilfenóxido são cada um independentemente de um átomo de

15 hidrogênio, um átomo de halogênio, um C1-C20 linear ou grupo alquila não linear opcionalmente substituído com pelo menos um átomo de halogênio, um grupo silil contendo um grupo alquila C1-C20 linear ou não linear opcionalmente substituído com pelo menos um átomo de halogênio, um grupo

20 arila C6-C30 opcionalmente substituído com pelo menos um átomo de halogênio, um grupo arilaalquila C7-C30

opcionalmente substituído com pelo menos um átomo de halogênio, um grupo alcóxi apresentando um grupo alquila C1-C20 linear ou não linear opcionalmente substituído com pelo menos um átomo de halogênio, um grupo silóxi substituído com C3-C20 alquila ou C6-C20 arila, um amido ou grupo fosfido apresentado um grupo hidrocarbono C1-C20, ou um grupo mercapto ou nitro substituído com alquila C1-C20, e estes substituintes podem também opcionalmente ligar um com o outro para formar um anel; e X é selecionado do grupo que consiste de um átomo de halogênio, um outro grupo alquila C1-C20 que o derivado Cp, um grupo arilaalquila C7-C30, um grupo alcóxi apresentando um grupo alquila C1-C20, um grupo silóxi substituído com alquila C3-C20, e um grupo amido apresentando um grupo hidrocarbono C1-C20.

2. "SISTEMA CATALÍTICO DE BIS-ARILARILOXI PARA A PRODUÇÃO DE HOMOPOLÍMEROS DE ETILENO OU COPOLÍMEROS DE ETILENO COM ALFA-OLEFINAS", compreendendo o catalisador do metal de transição bis-arilarilóxi da Reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que M é o titânio.

3. "SISTEMA CATALÍTICO DE BIS-ARILARILOXI PARA A PRODUÇÃO DE HOMOPOLÍMEROS DE ETILENO OU COPOLÍMEROS DE ETILENO COM ALFA-OLEFINAS", compreendendo o catalisador do metal de transição bis-arilarilóxi da Reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que Cp é um ânion ciclopentadienil ou um derivado dele, que pode formar uma ligação η^5 com o metal central, e é selecionado entre o ciclopentadienil e pentametilciclopentadienil.

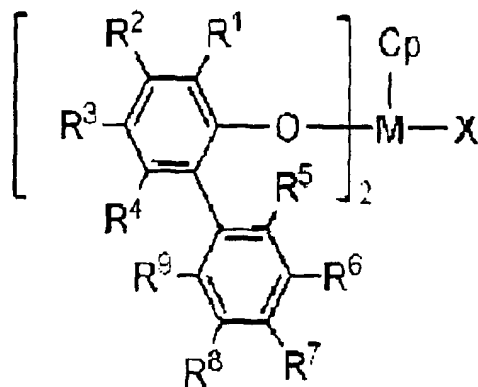
4. "SISTEMA CATALÍTICO DE BIS-ARILARILOXI PARA A PRODUÇÃO DE HOMOPOLÍMEROS DE ETILENO OU COPOLÍMEROS DE ETILENO COM ALFA-OLEFINAS", compreendendo o catalisador do metal de transição bis-arilarilóxi da Reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 e R^9 nos ligandos arilarilóxido são selecionados individualmente entre o átomo de hidrogênio, um grupo metil e um grupo isopropila, ou duas ou mais dos ditos substituintes tomados juntos são selecionados.

5. "SISTEMA CATALÍTICO DE BIS-ARILARILOXI PARA A PRODUÇÃO DE HOMOPOLÍMEROS DE ETILENO OU COPOLÍMEROS DE ETILENO COM ALFA-OLEFINAS", compreendendo o catalisador de metal de transição do bis-arilarilóxi da Reivindicação 1, caracterizado pelo fato que o referido X é selecionado dentre um átomo de cloro, um grupo de metila, um grupo de metóxi, um grupo de isopropóxi e um grupo de dimetilamino.

6. "SISTEMA CATALÍTICO DE BIS-ARILARILOXI PARA A PRODUÇÃO DE HOMOPOLÍMEROS DE ETILENO OU COPOLÍMEROS DE ETILENO COM ALFA-OLEFINAS", onde o sistema catalisador bis-arilarilóxi para a produção de homopolímeros de etileno ou copolímeros de etileno com α -olefinas, compreendendo: Um catalisador de metal de transição bis-arilarilóxi da Fórmula 1 contendo um derivado ciclopentadieno ao redor de um metal de transição ou dois ligandos ariloxido substituídos com derivados arila nas posições orto, os ligandos não sendo pontes um para o outro; e um co-catalisador aluminoxano ou um co-catalisador do

composto boro:

Fórmula 1



caracterizado pelo fato de que M é um metal de transição do grupo-IV na tabela periódica, Cp é ciclopentadienil ou um derivado dele, no qual pode formar uma ligação η^5 com o metal central/ R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸ e R⁹ nos ligandos arilfenóxido são cada um independentemente de um átomo de hidrogênio, um átomo de halogênio, um grupo alquila C1-C20 linear ou não linear opcionalmente substituído com pelo menos um átomo de halogênio, um grupo silil contendo um grupo alquila C1-C20 linear ou não linear opcionalmente substituído com pelo menos um átomo de halogênio, um grupo arila C6-C30 opcionalmente substituído com pelo menos um átomo de halogênio, um grupo arilaalquila C7-C30 opcionalmente substituído com pelo menos um átomo de halogênio, um grupo alcóxi apresentando um grupo alquila C1-C20 linear ou não linear opcionalmente substituído com pelo menos um átomo de halogênio, um grupo silóxi substituído com C3-C20 alquila ou C6-C20 arila, um amido ou grupo fosfido apresentado um grupo hidrocarbono C1-C20, ou um grupo mercapto ou nitro substituído com alquila C1-C20, e estes

substituintes podem também opcionalmente ligar um com o outro para formar um anel; e X é selecionado do grupo que consiste de um átomo de halogênio, um outro grupo alquila C1-C20 que o derivado Cp, um grupo arilaalquila C7-C30, um grupo alcóxi apresentado um grupo alquila C1-C20, um grupo silóxi substituído com alquila C3-C20, e um grupo amido apresentando um grupo hidrocarbono C1-C20.

7. "SISTEMA CATALÍTICO DE BIS-ARILARILOXI PARA A PRODUÇÃO DE HOMOPOLÍMEROS DE ETILENO OU COPOLÍMEROS DE ETILENO COM ALFA-OLEFINAS", compreendendo o sistema catalisador bis-arilarilóxi da Reivindicação 6, caracterizado pelo fato de que o co-catalisador aluminoxano é metilaluminoxano, e é utilizado com um raio molar de metal central: Alumínio de 1:50 para 1:5,000.

8. "SISTEMA CATALÍTICO DE BIS-ARILARILOXI PARA A PRODUÇÃO DE HOMOPOLÍMEROS DE ETILENO OU COPOLÍMEROS DE ETILENO COM ALFA-OLEFINAS", compreendendo o sistema catalisador bis-arilarioxi da Reivindicação 6, caracterizado pelo fato de que o composto boro co-catalisador é selecionado entre N,N-dimetilanilina tetracispentafluorofenilborato e trifenilmetilanilina tetracispentafluorofenilborato.

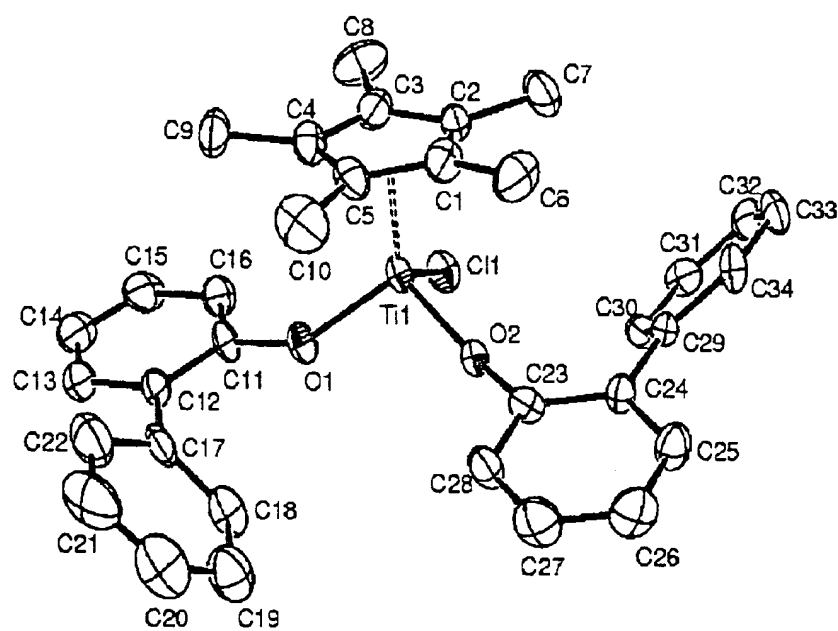
9. "SISTEMA CATALÍTICO DE BIS-ARILARILOXI PARA A PRODUÇÃO DE HOMOPOLÍMEROS DE ETILENO OU COPOLÍMEROS DE ETILENO COM ALFA-OLEFINAS", compreendendo o sistema catalisador bis-arilarilóxi da Reivindicação 6, caracterizado pelo fato de que composto boro co-catalisador é utilizado em uma mistura com aluminoxano ou

organoalquilalumínio tal que o raio molar do metal central: átomo de boro: átomo de alumínio é 0,5-5,25-500.

10. "SISTEMA CATALÍTICO DE BIS-ARILARILOXI PARA A PRODUÇÃO DE HOMOPOLÍMEROS DE ETILENO OU COPOLÍMEROS DE ETILENO COM ALFA-OLEFINAS", compreendendo o sistema catalisador bis-arilarilóxi da Reivindicação 9, caracterizado pelo fato de que o aluminoxano é metilaluminoxano, e o organoalquilalumínio é selecionado entre trietilalumínio e triisobutilalumínio.

11. "SISTEMA CATALÍTICO DE BIS-ARILARILOXI PARA A PRODUÇÃO DE HOMOPOLÍMEROS DE ETILENO OU COPOLÍMEROS DE ETILENO COM ALFA-OLEFINAS", compreendendo o método para produzir um copolímero de etileno com α -olefina utilizando o sistema catalisador bis-arilarilóxi da Reivindicação 6, caracterizado pelo fato de que o comonômero α -olefina para polimerização com etileno é pelo menos um selecionado do grupo que consiste de 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno, e 1-deceno, e o conteúdo de etileno no copolímero etileno/ α -olefina é maior que 60%wt.

12. "SISTEMA CATALÍTICO DE BIS-ARILARILOXI PARA A PRODUÇÃO DE HOMOPOLÍMEROS DE ETILENO OU COPOLÍMEROS DE ETILENO COM ALFA-OLEFINAS", compreendendo o método para produzir um homopolímero de etileno ou um copolímero de etileno com α -olefina utilizando o catalisador de metal de transição da Reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a pressão do monômero etileno no reator é 10-150 atm, e a polimerização do monômero etileno é conduzida a 80-250°C.



monoclínico, $P2_1/c$, $R1 - 0,0498$

FIG.1

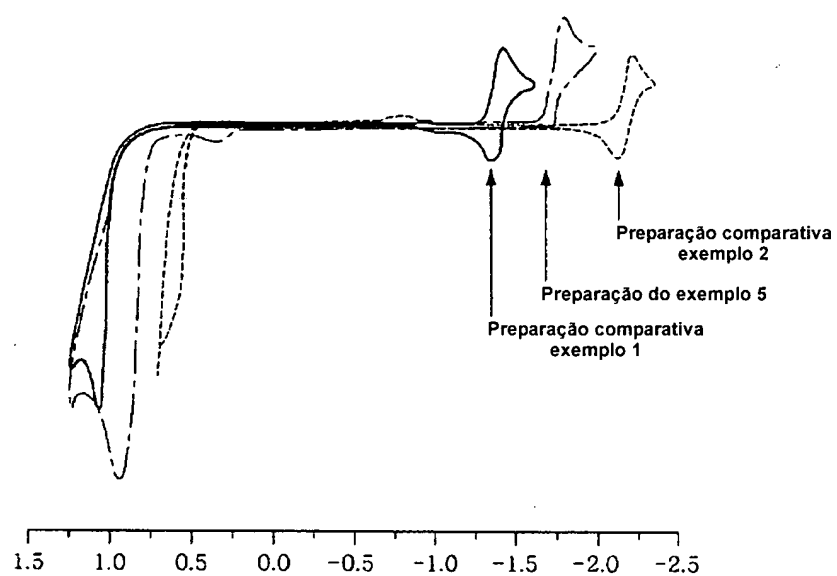


FIG.2

Distribuição do Peso Molecular

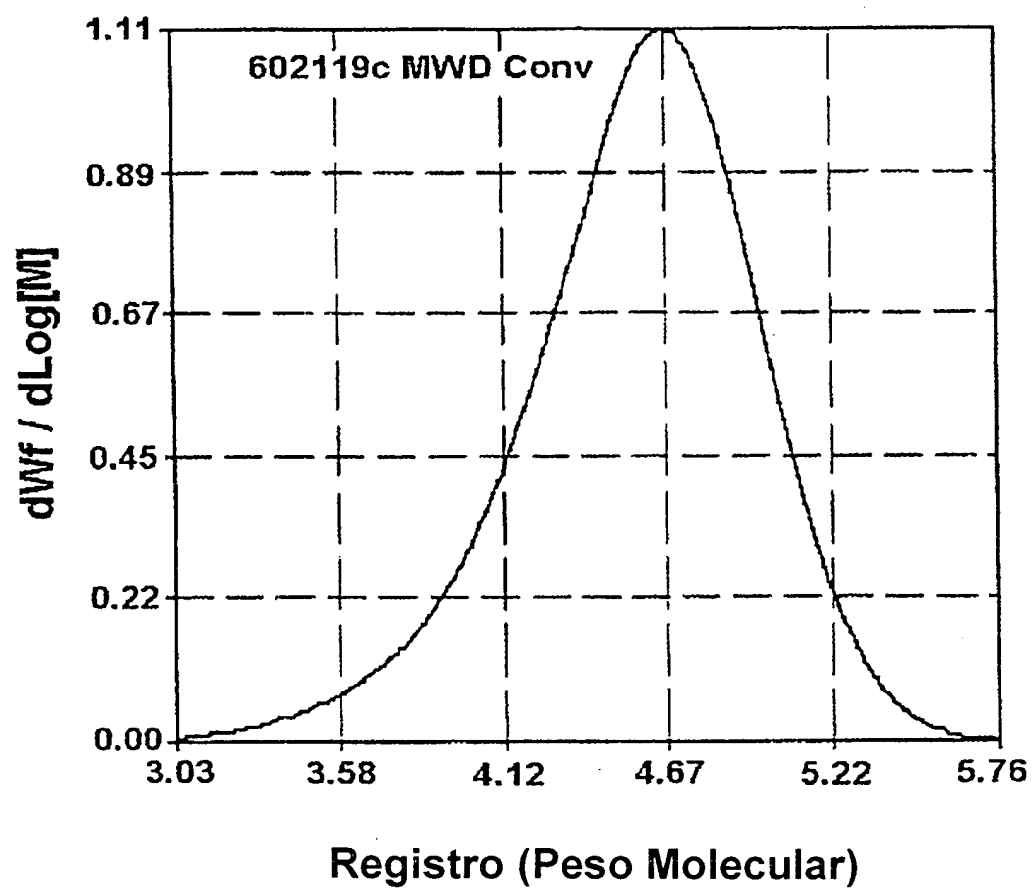


FIG.3

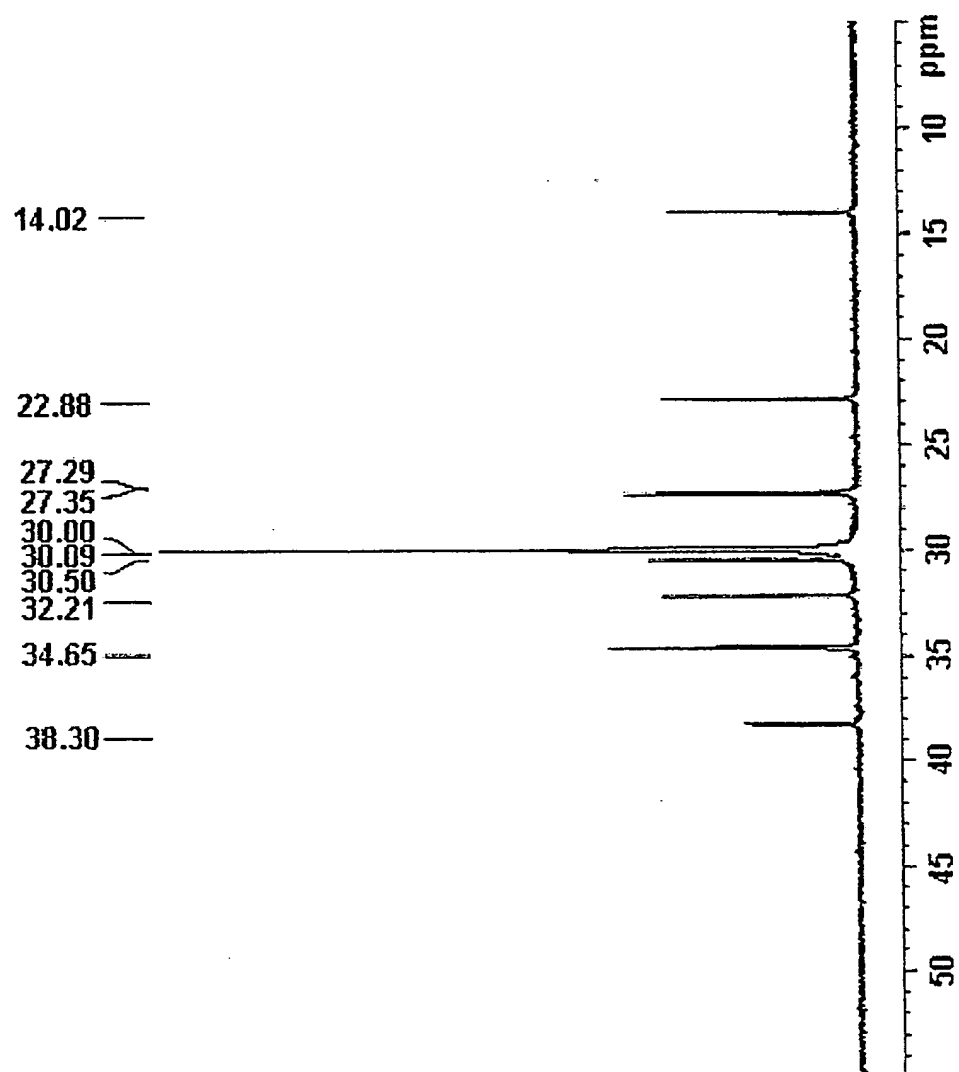


FIG.4

RESUMO

"SISTEMA CATALÍTICO DE BIS-ARILARILOXI PARA A PRODUÇÃO DE HOMOPOLÍMEROS DE ETILENO OU COPOLÍMEROS DE ETILENO COM ALFA-OLEFINAS", a presente
5 invenção se relaciona a um sistema catalisador bis-arilariloxi para a produção de homopolímeros ou copolímeros de etileno com α -olefinas, o qual possui uma atividade catalítica elevada; de forma mais particular, ele se relaciona a um catalisador de metal de transição
10 compreendendo um metal de transição do grupo IV como um metal central, um derivado de ciclopentadieno ao redor do metal central e dois ligantes de arilóxido substituídos com os derivados de arila nas orto-posições, os ligantes não sendo ligados entre si, assim como um sistema catalisador
15 compreendendo o referido catalisador e um co-catalisador de aluminoxano ou um co-catalisador de composto de boro e um método para a produção de homopolímeros ou copolímeros de etileno com elevado peso molecular com α -olefinas utilizando o mesmo.